

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA

JOÃO PAULO DA SILVA ALVES

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR  
PARTÍCULAS METÁLICAS E POLÍMEROS CONDUTORES  
SUPPORTADOS EM SUBSTRATO DE SÍLICA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

CURITIBA  
2016

JOÃO PAULO DA SILVA ALVES

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR  
PARTÍCULAS METÁLICAS E POLÍMEROS CONDUTORES  
SUPPORTADOS EM SUBSTRATO DE SÍLICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcela Mohallem Oliveira.

CURITIBA

2016

**JOÃO PAULO DA SILVA ALVES**

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR  
PARTÍCULAS METÁLICAS E POLÍMEROS CONDUTORES  
SUPPORTADOS EM SUBSTRATO DE SÍLICA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ROBERTA CAROLINA P. RIZZO DOMINGUES  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2** – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. PAULA CRISTINA RODRIGUES  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Orientador** – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Coordenadora de Curso** – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

Curitiba, 27 de junho de 2016.

## RESUMO

Compósitos constituem uma classe de materiais formados pela união de duas ou mais substâncias, e exibem características diferentes se comparados aos seus componentes isolados e, por isso, atualmente, são objeto de muito estudo. Dentre as diversas possibilidades estão os nanocompósitos, onde ao menos uma das fases está em escala nanométrica, e têm recebido atenção especial devido à grande variedade de possibilidades, como, por exemplo, os nanocompósitos com nanopartículas metálicas (NPs). O estudo da obtenção de nanocompósitos apresenta relevância científica e tecnológica, principalmente no que diz respeito a tais materiais unidos a matrizes que possam aperfeiçoar essas características únicas, como os polímeros condutores (PCs), e já suportados em substratos que permitam a sua utilização posterior. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese química e a caracterização de nanocompósitos formados por NPs de prata numa matriz de uma polianilina sulfonada, suportados em uma superfície de sílica para produção de materiais com utilização potencial em sensores ópticos. O método de síntese usado é chamado de rota única, onde o próprio cátion metálico oxida o monômero, resultando na sua redução e, conseqüentemente, na polimerização oxidativa do monômero. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e espectroscopia UV-Vis.

**Palavras-chave:** nanopartículas de prata, sensores ópticos, nanocompósitos, ácido ortanílico, polianilina sulfonada

## ABSTRACT

Nanocomposites constitute a class of materials created by the union of two or more other materials and which properties are different from their isolated components and hence, nowadays, they are the object of many studies. Among the many possibilities are the nanocomposites, in which at least one of the precursors is in nanometric scale, and they have been receiving special attention thanks to the great diversity of properties of metallic nanoparticles (NPs). The study of the synthesis of nanocomposites shows scientific and technological relevance, especially when it comes to said materials integrated to matrixes that might improve those unique properties, like conducting polymers (CPs), and already supported in substrates which allow their use afterwards. With that said, the objective here are the chemical synthesis and the characterization of nanocomposites composed of silver NPs in a matrix of sulfonated polyaniline supported on a surface of silica aiming at the production of materials with potential application for optical sensors. The synthesis method used is called the single route, where the metallic cation itself is the responsible for the oxidation of the polymer, resulting in the cations reduction. The obtained material was characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and UV-Vis spectroscopy.

**Keywords:** silver nanoparticles, optical sensors, nanocomposites, orthanilic acid, sulfonated polyaniline

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem de MEV de um filtro de cores baseado em nanocamadas de $\text{TiO}_2$ e espectros de transmissão para filtros com camadas de espessuras diferentes (B: 50 nm, G: 75 nm e R: 100nm) .....	13
Figura 2: Fotografias tiradas utilizando-se os filtros que produziram os espectros de transmissão da figura 1 .....	13
Figura 3: Vias de síntese físicas ( <i>top-down</i> ) e químicas ( <i>bottom-up</i> ) .....	14
Figura 4: Mecanismo de ligação do APTES com o vidro e o complexo com o nitrato de prata .....	15
Figura 5: Estrutura não dopada da polianilina .....	16
Figura 6: Estrutura do ácido ortanílico .....	17
Figura 7: Representação da ressonância plasmon entre uma partícula e um campo elétrico incidente .....	19
Figura 8: Esquemas dos espalhamentos Raman e Rayleigh .....	21
Figura 9: Etapas da síntese dos nanocompósitos em meio aquoso .....	26
Figura 10: Esquema da limpeza das lâminas de vidro .....	27
Figura 11: Etapas da síntese dos nanocompósitos suportados em sílica .....	28
Figura 12: Espectros Raman das amostras em meio aquoso .....	32
Figura 13: Imagens de microscopia óptica das partículas nas amostras em meio aquoso (aumento de 50x) .....	34
Figura 14: Espectros Raman das amostras +Mono/M/N e +Ag/M/N .....	34
Figura 15: Comparação entre os espectros das amostras +Mono/M e +Ag/M com diferentes tempos da síntese .....	35
Figura 16: Comparação entre os espectros das amostras recentes (/N) e antigas (/V) com diferentes temperaturas de tratamento térmico das lâminas suporte .....	36
Figura 17: Imagens de microscopia óptica (ampliação de 50x) das amostras +Ag/E/N (A, B e C) e +Ag/M/N (D, E e F) .....	38
Figura 18: Imagens de microscopia óptica (ampliação de 50x) das amostras +Mono/E/N (A, B e C) e +Mono/M/N (D, E e F) .....	39
Figura 19: Difractogramas das amostras em meio aquoso. Os picos marcados correspondem a diferentes planos do cristal cúbico de face centrada da prata metálica .....	40

Figura 20: Difractogramas das amostras sintetizadas sobre as lâminas suporte +Ag/M/V (mais antiga) e +Ag/M/N (mais recente).....	42
Figura 21: Espectros de absorção UV-Vis dos nanocompósitos suportados .....	43
Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito 1:2 (aquoso)	45
Figura 23: Imagens A) de difração de elétrons e B) de campo escuro obtidas com o MET para a amostra 1:2 (aquosa).....	45
Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito 1:4 (aquoso)	46
Figura 25: Imagens A) de campo escuro e B) de difração obtidas com o MET para a amostra 1:4 (aquosa) .....	46
Figura 26: Imagem de difração de elétrons da amostra +Ag/M/N .....	47
Figura 27: Imagens de campo escuro de regiões diferentes das amostras +Ag/M/N (B e C) e +Ag/E/N (D e E) .....	48
Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras da mufla (A, B, C) e da estufa (D, E, e F) .....	49
Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras da mufla (A, B, C e D) e da estufa (E, e F). A escala da figura E é 200nm.....	50

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Lista de materiais utilizados na realização do trabalho .....	25
Tabela 1: Lâminas preparadas .....	29
Tabela 2: Atribuições-tentativas das bandas nos espectros Raman das amostras de nanocompósito sintetizadas .....	33
Tabela 3: Atribuições-tentativas dos picos nos difratogramas das amostras de nanocompósito sintetizadas .....	41



## LISTA DE ABREVIATURAS

Ag = prata

APTES = (3-aminopropil)trietoxissilano

°C = graus Celsius

cm = centímetro

CuK $\alpha$  = fonte de radiação (elétrons da camada K do átomo de cobre)

d = distância interplanar

E = estufa

h = hora

IV = infravermelho

kV = kilovolt

$\lambda$  = comprimento de onda

L = litro

M = mufla

mL = mililitro

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

Mono = monômero

N = amostra recente

nm = nanômetro

NP = nanopartícula

PANI = polianilina

PC = polímero condutor

pH = potencial de hidrogênio

RPS = ressonância Plasmon de superfície

RPSL = ressonância Plasmon de superfície localizada

SERS = *surface enhanced Raman spectroscopy* – espectroscopia Raman intensificada de superfície

$\theta$  = ângulo

TiO<sub>2</sub> = dióxido de titânio

UV-Vis = ultravioleta-visível

V = amostra antiga

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 NANOMATERIAIS .....	12
2.2 POLÍMEROS CONDUTORES .....	15
2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	18
2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	19
2.4.1 Espectroscopia UV-Vis .....	19
2.4.2 Espectroscopia Raman.....	20
2.4.3 Difração de raios X .....	21
2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão .....	23
3 OBJETIVOS .....	24
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	25
4.2 PROCEDIMENTOS .....	25
4.2.1 Síntese em meio aquoso .....	26
4.2.1.1 Preparo das soluções de prata .....	26
4.2.1.2 Polimerização .....	26
4.2.2 Síntese suportada em sílica.....	27
4.2.2.1 Limpeza das lâminas .....	27
4.2.2.2 Funcionalização da sílica.....	27
4.2.2.3 Preparo das soluções de prata .....	28
4.2.2.4 Polimerização .....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
6 CONCLUSÕES .....	52
7 REFERÊNCIAS.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

Compósitos são materiais resultantes da união de duas ou mais substâncias e que possuem características diferentes daquelas dos seus precursores isolados. Atualmente, têm recebido muita atenção, uma vez que a grande variedade disponível de materiais de origem possibilita muitas combinações com um leque muito grande de propriedades diferentes para várias aplicações (KANGO et al., 2013).

Caso um dos precursores seja um nanomaterial (ou seja, esteja abaixo do tamanho crítico da propriedade que se deseja utilizar (OLIVEIRA, 2005)), tem-se um nanocompósito, que possui propriedades ainda mais singulares graças às características únicas dos nanomateriais, por exemplo das nanopartículas (NPs). Essas características derivam do seu pequeno tamanho, que lhes confere, entre outras coisas, uma alta relação entre a sua área superficial e o seu volume e o confinamento dos seus portadores de carga em pequenas dimensões. Por causa dessas características, os nanomateriais são aplicados em vários campos diferentes, como catálise, fármacos, tratamento de águas, pigmentos e muitos outros (KANGO et al., 2013).

NPs de prata são especialmente estudadas por causa, entre outros, da sua alta condutividade elétrica, propriedades bactericidas e atividade catalítica em reações químicas, físicas e biológicas (WUSHUANG et al., 2014). Outra característica muito importante das NPs de prata é a Ressonância Plasmon de Superfície (Surface Plasmon Resonance), uma ressonância que ocorre entre fótons incidentes e os elétrons superficiais das NPs e que pode intensificar os sinais de certas frequências, especialmente na região do ultravioleta-visível e do infravermelho (LONGOBUCCO et al., 2013). Além disso, a prata é um metal relativamente abundante, de baixo custo e as suas propriedades físicas e químicas podem ser controladas com a adsorção de outras espécies na sua superfície (DESIREDDY, 2013). Porém, a prata apresenta um problema muito inconveniente que é a sua grande tendência a se oxidar rapidamente, o que acaba com as propriedades das NPs, tornando-as, muitas vezes, inúteis. Sendo assim, encontrar meios de diminuir essa tendência é, também, um tema importante de estudos.

Outra classe de materiais muito utilizada em compósitos são os polímeros condutores (PCs) orgânicos. Matrizes poliméricas são muito comuns em compósitos, pois lhes conferem alta maleabilidade, leveza e uma certa facilidade de processamento (KANGO et al., 2013). Outra aplicação das matrizes poliméricas, especialmente útil em nanocompósitos com NPs de prata, é a capacidade que essas matrizes têm de estabilizar as NPs, impedindo a sua oxidação fora de controle e mantendo o seu crescimento dentro do desejado para que as NPs não se aglomerem e saiam da escala nanométrica.

Entre os PCs, a polianilina é, sem dúvidas, o que recebe maior destaque. Isso se deve a vários fatores, mas, principalmente, à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, ao baixo custo do monômero e à facilidade em sintetizá-la e dopá-la (MAIA et al., 2000). Outro fator importantíssimo para a grande popularidade da polianilina é a capacidade de se alterar as suas características através da adição de cadeias laterais ao anel, podendo-se alterar a sua condutividade, solubilidade, pH ótimo de utilização, e muitas outras propriedades, sem que a sua natureza de polímero condutor seja afetada.

Portanto, este trabalho lida com uma área importante e crescente da ciência e da nanotecnologia, nomeadamente a síntese de novos materiais envolvendo NPs de prata e polianilina.

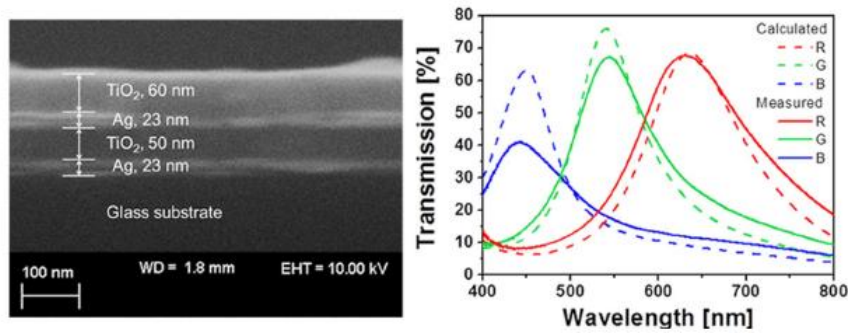
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 NANOMATERIAIS

Pode-se definir um material como qualquer substância que seja útil para aplicações em produtos, dispositivos, máquinas ou estruturas por causa de uma ou mais das suas propriedades (propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas, etc.) (ZARBIN, 2007). Essas propriedades dependem do tamanho das partículas que compõem o material; caso elas estejam acima de certo tamanho, as suas propriedades mantêm-se inalteradas com variações no seu tamanho e na sua forma. Porém, abaixo desse ponto, chamado tamanho crítico, as suas propriedades alteram-se de acordo com as variações de tamanho e forma mesmo que a composição química da substância permaneça igual. Se a propriedade de interesse para um material estiver abaixo do seu tamanho crítico, ele, então, é classificado como nanomaterial (OLIVEIRA, 2005). Propriedades diferentes de um mesmo material não têm, necessariamente, o mesmo tamanho crítico. Portanto, é possível controlar as propriedades de qualquer material através do controle da forma e do tamanho das suas partículas, mantendo inalterada a sua natureza química.

Dentre as características que podem ser alteradas dessa maneira estão as ópticas. Em dimensões tão pequenas, variações na morfologia das partículas, assim como no meio na qual se encontram, mudam significativamente a forma como a luz interage com elas. O modo como essa interação ocorre será descrito mais adiante.

As figuras 1 e 2 a seguir mostram uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filtros de cores baseados em uma nanocamada de  $\text{TiO}_2$ , os seus espectros de transmissão e fotografias tiradas com os filtros prontos. Essas figuras ilustram bem a forma como o controle do tamanho na escala nanométrica é importantíssimo para que se obtenha os resultados desejados.



**Figura 1:** Imagem de MEV de um filtro de cores baseado em nanocamadas de  $\text{TiO}_2$  e espectros de transmissão para filtros com camadas de espessuras diferentes (B: 50 nm, G: 75 nm e R: 100nm).

**Fonte:** Adaptado de Park et al., 2015



**Figura 2:** Fotografias tiradas utilizando-se os filtros que produziram os espectros de transmissão da figura 1.

**Fonte:** Adaptado de Park et al., 2015

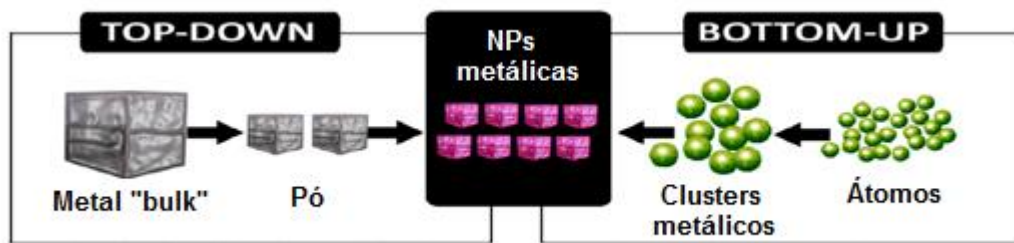
Quanto à síntese das NPs, atualmente elas podem ser divididas em dois grandes grupos: as sínteses químicas, ou *bottom up* (de baixo para cima), e as sínteses físicas, ou *top down* (de cima para baixo).

As sínteses físicas consistem em “quebrar” o material inicial, que está acima do tamanho crítico (material estendido, ou *bulk*), até que ele esteja do tamanho desejado. Essa quebra pode ser feita utilizando-se vários processos, como litografia, deposição de vapores, ultrassom, prensagem, e muitos outros. Já as sínteses químicas utilizam conhecimentos de química para unir átomos e moléculas como blocos de montar até que eles atinjam o tamanho ideal (COLSON et al., 2103).

As sínteses físicas podem ser mais simples de serem realizadas, mas o controle das características das partículas produzidas é limitado, e isso as torna de pouca aplicabilidade em áreas que requerem muito rigor nas condições e equipamentos de trabalho pois, como já foi mostrado aqui, pequenas variações nas

suas características geram propriedades drasticamente diferentes. As sínteses químicas, por outro lado, não sofrem deste problema, uma vez que o controle das condições de síntese (pH, temperatura, concentrações, etc.) permite um controle muito mais aprimorado das características dos produtos (DOMENÈCH et al., 2012).

A figura a seguir (figura3) ilustra esquematicamente os dois grupos de síntese de nanomateriais.



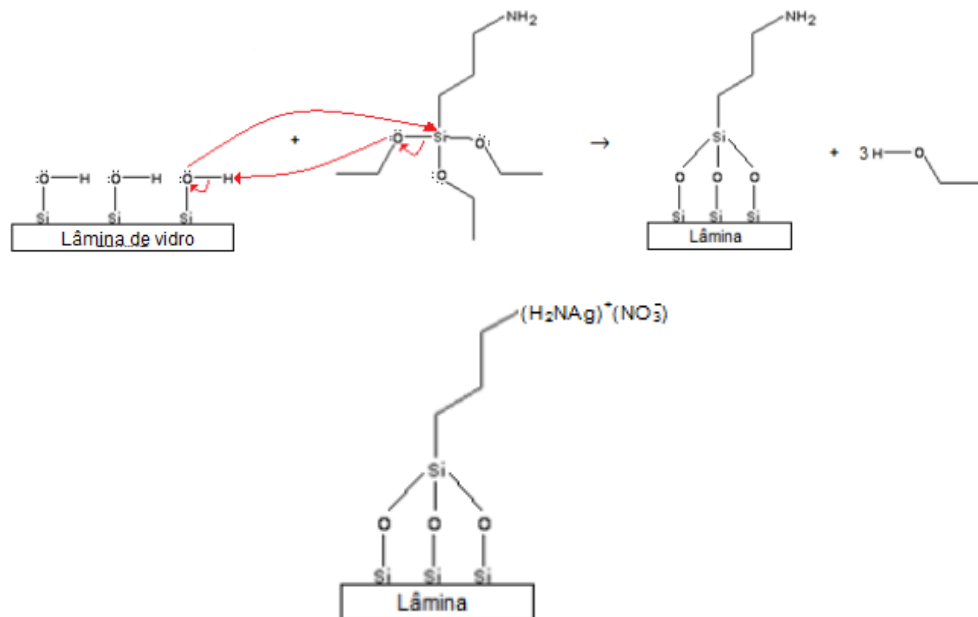
**Figura 3:** Vias de síntese físicas (*top-down*) e químicas (*bottom-up*).

**Fonte:** Adaptado de Domenèch et al., 2012.

A forma de obtenção de nanomateriais é um ponto extremamente importante quando pensamos em possibilidades de aplicação. Sendo assim, o controle da obtenção de materiais na forma de pó fino, sólidos de grandes proporções ou ainda na forma de um filme passa a ser também um ponto de grande importância para a sua aplicação (KANGO et al., 2013).

Uma das formas de obtenção intensamente buscada, especialmente no que diz respeito a nanocompósitos envolvendo polímeros condutores, é a de filmes contínuos. A possibilidade de recobrimento de substratos com áreas superficiais grandes pode facilitar imensamente a sua possibilidade de aplicação, como, por exemplo, em dispositivos fotovoltaicos e sensores.

Assim, as NPs de prata utilizadas neste trabalho foram ligadas à superfície de lâminas de sílica com o auxílio do (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) como mostrado na figura 4. O APTES é uma molécula que se liga aos oxigênios da superfície através do seu silício, deixando o grupo amina livre para se ligar aos cátions presentes. Uma vantagem do APTES é que, devido ao “braço” ao qual o nitrogênio está ligado, as distâncias que separam as NPs e o suporte podem ser razoavelmente controladas.



**Figura 4:** Mecanismo de ligação do APTES com o vidro e o complexo com o nitrato de prata.

Por causa do seu tamanho extremamente reduzido, NPs metálicas, quando em solução, precisam ser estabilizadas. Essa estabilização pode ser feita através da adição de outros materiais, e essa adição, além da estabilização, também pode ser utilizada para moldar ainda mais o produto obtido. Pensando nisso, uma das classes de materiais mais promissoras para estabilizar as NPs são os polímeros condutores, discutidos a seguir.

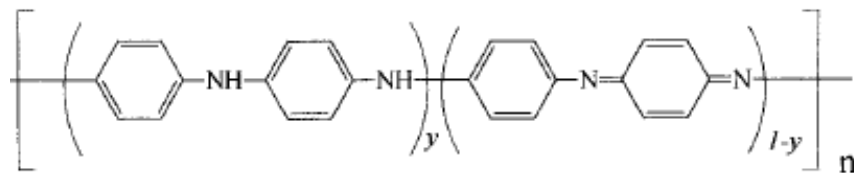
## 2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Já é sabido pelos pesquisadores desde os anos 60 que cadeias poliméricas que apresentam duplas ligações podem possuir propriedades de semicondutores. Inicialmente desprezados, esses materiais ganharam muita importância na década de 1970 quando foi demonstrado que, através de um processo chamado dopagem, era possível aumentar significativamente a sua condutividade. A dopagem é um processo para adicionar cargas elétricas à cadeia, sendo essas cargas as responsáveis pelo aumento na condutividade. A forma mais comum de realizar a



dopagem é com ácidos ou bases de Lewis, que retiram ou adicionam um elétron da cadeia, criando as cargas (MAIA et al., 2000). A partir daí, a possibilidade de juntar as características dos semicondutores com as dos polímeros fez com que os PCs se tornassem uma das classes de materiais intensamente estudadas.

Uma das características cruciais para a condutividade desses polímeros são as grandes cadeias de ligações conjugadas. Essas conjugações fazem com que seja possível para os elétrons se movimentarem pelas ligações  $\pi$  entre os carbonos e é essa mobilidade que dá aos PCs a sua condutividade. A figura 5 apresenta a estrutura básica da polianilina (PANI).



**Figura 5:** Estrutura não dopada da polianilina.

**Fonte:** MAIA et al., 1999.

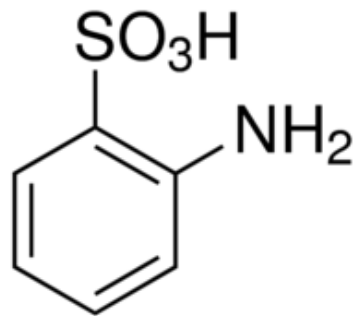
Vale mencionar que essa mesma estrutura de cadeias longas de ligações conjugadas também traz alguns problemas. Na polianilina, por exemplo, ela faz com que o polímero seja altamente insolúvel e pouco maleável, sendo que qualquer processo pelo qual o polímero passe pode alterar as suas características. Para tornar os polímeros mais processáveis, pode-se, por exemplo, adicionar grupos substituintes às cadeias laterais dos polímeros. Esses grupos substituintes podem dar aos PCs, que já possuem vastas propriedades e diferentes possibilidades de aplicação, ainda mais particularidades. Entretanto, deve-se ter cuidado, uma vez que, como os substituintes alteram a configuração dos orbitais  $p$  da cadeia, eles diminuem a sua sobreposição e, conseqüentemente, diminuem a sua capacidade de transportar as cargas pela cadeia, diminuindo, assim, a sua condutividade (KILMARTIN et al., 1999).

No caso, o grupo substituinte utilizado é um dos que vêm sendo estudados com mais interesse: o das anilinas sulfonadas. As suas características ajudam a reduzir as dificuldades de se trabalhar com a polianilina porque os substituintes, nesses casos, são grupos ácidos, o que aumenta muito a sua solubilidade. Outra

vantagem dos grupos ácidos é que eles tornam o polímero auto-dopante, ou seja, o polímero pode manter a sua condutividade em uma faixa maior de pH por já possuir um grupo portador de cargas. Por causa disso, essas polianilinas são aplicadas em situações onde o controle de pH é importantíssimo, como a biomedicina (SARAULI et al., 2013).

Neste trabalho, o monômero utilizado para a produção do filme polimérico foi o ácido anilino-2-sulfônico, também conhecido como ácido ortanílico. Nessa molécula, um grupo bissulfito está ligado a uma anilina na posição orto. Neste caso, o que torna o PC auto-dopante é o hidrogênio ácido que, ao se ionizar, deixa uma carga no grupo sulfito (KILMARTIN et al., 1997).

A estrutura da molécula é mostrada na figura 6.



**Figura 6:** Estrutura do ácido ortanílico.

Como já visto, há uma infinidade de propriedades diferentes que se pode obter quando se sintetiza um nanocompósito com polímeros condutores. Por isso, unir as características das polianilinas substituídas às características únicas das NPs metálicas exige conhecimento do que se quer atingir. Para que se tire o maior proveito possível das suas propriedades únicas, a matriz polimérica e as NPs devem ser escolhidas de acordo com o uso que se quer dar e elas. Por exemplo, NPs de óxido de alumínio são altamente condutoras, NPs de carbeto de silício são resistentes à corrosão e PCs com grupos substituintes ácidos são mais solúveis (KANGO et al., 2013), e isso pode modificar imensamente as propriedades do material final. Visto isso temos que o objetivo deste trabalho é o controle e a utilização das propriedades ópticas do material proposto, um nanocompósito formado por PANI sulfonada e NPs de Ag.

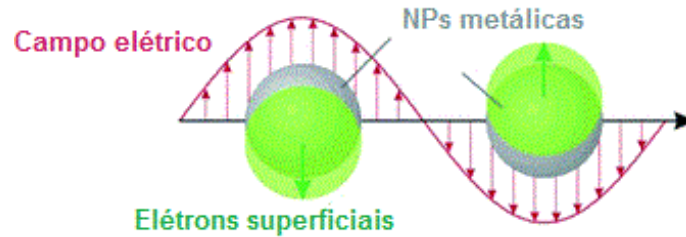
## 2.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Como já foi dito, as propriedades ópticas das NPs são diferentes daquelas encontradas no material estendido. De modo geral, a principal causa dessa mudança na interação da luz com as NPs é um efeito chamado Ressonância Plasmon de Superfície (RPS). Efeitos de superfície são importantes em NPs, uma vez que, devido ao seu pequeno tamanho, elas apresentam uma alta razão entre a área superficial e o volume, e isso faz com que o número de átomos na superfície da partícula seja comparável ao número de átomos no seu interior. Por isso, as propriedades das NPs são governadas pela estrutura da sua superfície (OLIVEIRA, 2005).

A influência da superfície nesse caso se dá através de uma ressonância entre um campo eletromagnético incidente (como a luz) e os elétrons da superfície da NP. Os elétrons são excitados pelo campo e oscilam junto com sua componente elétrica, criando uma densidade de cargas positivas na superfície da NP. Essa densidade, então, atrai novamente os elétrons e, assim, a oscilação continua. Essa excitação coletiva dos elétrons é considerada uma quasipartícula e é chamada de plasmon (SADROLHOSSEINI et al., 2012). Há, também, a Ressonância Plasmon de Superfície Localizada. Aqui, os plasmons estão confinados e não podem se propagar livremente, o que torna esse efeito menos dependente do ângulo de incidência e da polarização do campo eletromagnético (NYAGILO et al., 2015).

Qualquer que seja o tipo de ressonância, a distribuição dos elétrons e da densidade de cargas pela superfície depende da morfologia das NPs e, por isso, o controle do seu tamanho e forma é importantíssimo para que se consiga modular as propriedades das NPs. Por exemplo, NPs cúbicas que possuem cantos agudos tendem a transmitir mais próximo do vermelho (menor energia) se comparadas a NPs de dimensões similares, mas com cantos arredondados (CHEN et al., 2014).

A figura 7 a seguir é uma representação da interação dos elétrons de uma nanopartícula com um campo elétrico incidente.



**Figura 7:** Representação da ressonância plasmon entre uma partícula e um campo elétrico incidente.

**Fonte:** Adaptado de XUEMEI et al., 2012.

Sendo assim, a síntese de um nanocompósito de NPs de prata com uma polianilina sulfonada na forma de um filme depositado em substrato que permita a sua posterior aplicação tem muito potencial para se tornar um material de propriedades muito interessantes. Para garantir que as características do material sejam satisfatórias para o fim que se deseja, é necessário que o produto sintetizado passe por várias etapas de caracterização. Nos itens a seguir, serão descritos alguns métodos de caracterização comumente utilizados para sistemas nanocompósitos.

## 2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.4.1 Espectroscopia UV-Vis

Nos métodos espectroscópicos de análise, uma fonte emite radiação sobre a amostra de interesse. Essa radiação, ao atravessar a amostra, faz com que os seus elétrons passem do seu estado fundamental para um estado excitado, retornando ao estado fundamental logo em seguida. A radiação, então, é captada por um sensor. Após ser captada, um computador ligado ao sensor mede e analisa essa radiação para saber quais comprimentos de onda foram absorvidos ou emitidos pela amostra.

Diferentes materiais absorvem ou emitem ondas em diferentes regiões do espectro, portanto, a maneira mais utilizada para classificar os métodos espectroscópicos é através da região do espectro utilizada na medida. Neste caso, a

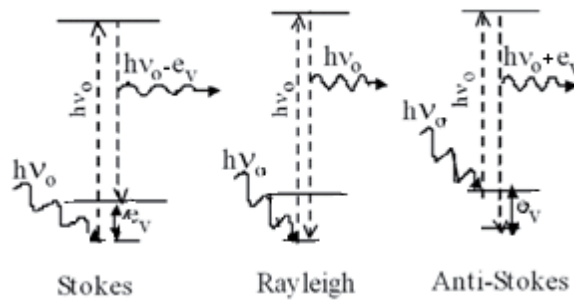
região utilizada inclui o ultravioleta próximo, a luz visível e o infravermelho próximo (180nm a 1100nm), sendo possível programar os equipamentos para que utilizem um comprimento de onda definido ou para que façam uma varredura em um intervalo de comprimentos de onda (SKOOG, 2007).

Em sistemas com NPs metálicas, esse tipo de análise se mostra muito útil, pois, como dito anteriormente, a absorção plasmon de muitas delas ocorre na região UV-vis. Para as nanopartículas de prata, por exemplo, essa absorção geralmente está na faixa de 400nm a 670nm (OLIVEIRA, 2005). Por isso, esse método de caracterização é amplamente utilizado em sistemas que contenham NPs metálicas.

#### 2.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional que, diferentemente das espectroscopias IV ou UV-Vis, utiliza a radiação espalhada por uma amostra, e não a radiação transmitida por ela, para o estudo da sua estrutura (OLIVEIRA, 2005).

Quando a radiação é espalhada por uma partícula, três situações podem ocorrer. Uma delas, chamada espalhamento Rayleigh, ocorre quando a radiação espalhada tem o mesmo comprimento de onda que a incidente, ou seja, o espalhamento é totalmente elástico. As outras duas são espalhamentos inelásticos, ou seja, o comprimento de onda (e, conseqüentemente, a energia) da luz espalhada é diferente do da luz incidente, podendo ter energia menor (espalhamento Stokes) ou maior (espalhamento anti-Stokes) que a luz incidente. Estes espalhamentos inelásticos são conhecidos como espalhamentos Raman (SALA, 2008). A figura 8 mostra alguns diagramas de energia que ilustram essas possibilidades de espalhamento.



**Figura 8:** Esquemas dos espalhamentos Raman e Rayleigh.

**Fonte:** Adaptado de SALA, 2008

Essas diferenças na radiação espalhada derivam do fato de o campo eletromagnético da radiação incidente criar um dipolo induzido nas moléculas da amostra. Esse dipolo oscila juntamente com o campo que o criou e pode entrar em ressonância com um estado vibracional de maior energia nas moléculas. Caso isso ocorra, a radiação espalhada será diferente da incidente (SALA, 2008).

Uma das características das NPs que auxilia na utilização da técnica é o efeito SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy* – espectroscopia Raman intensificada de superfície), que é um efeito de intensificação do sinal associado a NPs de prata e ouro. Ainda não se compreende totalmente a sua origem, mas um modelo aceito atualmente é o eletromagnético, que diz que a intensificação surge da ressonância da luz espalhada interagindo com a banda plasmon (OLIVEIRA, 2005).

Vale mencionar que, apesar da espectroscopia Raman ser uma medida de energia vibracional como a espectroscopia IV, ela apresenta algumas vantagens, como: a amostra não precisa de preparação prévia (como prensagem ou moagem) e o fato da água não possuir modos ativos no Raman, e, assim, pode-se medir amostras em solução ou mesmo úmidas sem prejuízos no sinal.

#### 2.4.3 Difração de raios X

A difração é, basicamente, um fenômeno de espalhamento de uma onda eletromagnética. Das várias ondas criadas pelo espalhamento, algumas

permanecem em fase enquanto outras não. Nas direções onde as ondas permanecem em fase há a formação de uma onda difratada (CULLITY, 1978).

Os raios X são gerados a partir do bombardeamento de uma fonte (geralmente de cobre, cobalto ou alguns outros metais) com elétrons de alta energia. Esse bombardeamento faz com que elétrons da camada K dos átomos da fonte sejam ejetados. Em seguida, o espaço gerado por essa ejeção é ocupado por um elétron de maior energia que, ao ocupar esse espaço, libera energia na forma de um fóton de radiação X (CANEVAROLO Jr., 2004). Então, ao atingir um sólido, como, por exemplo, uma NP metálica, os raios X sofrem o espalhamento pelos átomos que constituem a NP. Se esses átomos estiverem arranjados de maneira sistemática, como em um cristal, a relação entre as fases dos espalhamentos torna-se periódica e a difração pode ser observada em vários ângulos, desde que estes obedeçam à lei de Bragg e que o comprimento da onda incidente seja comparável à distância que separa esses átomos. Na difração de raios X, essa onda incidente utilizada é um feixe na região dos raios X (~ 0,01 nm a 10 nm), que é comparável à distância entre os planos da maioria dos cristais. Por isso os raios X são utilizados (ANTONIASSI, 2010).

A lei de Bragg é expressa pela equação a seguir.

$$n \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\theta$  é o ângulo entre a luz incidente e o plano de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $d$  é a distância entre os planos de difração.

Como pode ser visto pela lei de Bragg, o ângulo de difração depende da distância entre os planos de difração. Além disso, as intensidades relativas das difrações dependem do número de elétrons dos átomos e da sua distribuição no espaço. Portanto, a análise dos ângulos e das intensidades dos picos de um difratograma pode ajudar a identificar compostos e as suas estruturas cristalinas (ANTONIASSI, 2010).

Além da possibilidade da caracterização da fase na qual o sólido está organizado, sinais de difração de raios X ficam mais largos com a diminuição do tamanho dos cristalitos presentes no material, tornando a técnica útil para a determinação da possível obtenção de um material cristalino nanoparticulado.

#### 2.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para formar imagens de estruturas muito menores do que seria possível em um microscópio óptico, como nanopartículas. Isso ocorre por causa do comprimento de onda extremamente pequeno dos elétrons que constituem o feixe (MANNHEIMER, 2002).

Os elétrons são acelerados dentro de um tubo por jogos de lentes magnéticas, que são bobinas que geram um campo magnético. Então, atravessam a amostra, passam por lentes que aumentam a imagem e atingem o detector, que pode ser um filme fotográfico, uma tela de observação ou um sistema digital de captura de imagens, por exemplo (ROSA, 2008).

Por causa da possibilidade de se ver estruturas tão pequenas, a microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica imprescindível quando se trabalha com NPs (MEHL, 2011), uma vez que se pode ter noção tanto da distribuição de tamanhos quanto do formato das NPs. No caso de nanocompósitos pode-se ter idéia da sua morfologia e obter-se informações da parte cristalina/amorfa da amostra fazendo imagens com o auxílio da difração de elétrons (imagem em campo escuro).

Diante do exposto, fica clara a importância do desenvolvimento de novos nanocompósitos constituídos por NPs metálicas e PCs com novas morfologias, além da possibilidade da sua obtenção na forma de filmes, justificando a proposta deste trabalho.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos gerais deste trabalho foram centrados em sintetizar nanocompósitos formados por nanopartículas de prata e ácido ortanílico polimérico suportados em superfícies de sílica através da técnica de rota única e caracterizá-los com o auxílio de técnicas físico-químicas de análise.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar as lâminas de sílica para ancorar o cátion  $\text{Ag}^+$  através da lavagem e funcionalização com APTES;
- Funcionalizar as lâminas com o cátion metálico  $\text{Ag}^+$ ;
- Utilizar o metal depositado nas lâminas para a polimerização oxidativa dos monômeros de ácido ortanílico e, assim, formar um filme polimérico contendo NPs sobre as lâminas;
- Controlar as variáveis de síntese concentração das soluções e razão entre os reagentes a fim de formar nanocompósitos com características variadas e filmes com espessuras diferentes;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O Quadro 1 mostra os materiais e reagentes utilizados.

**Quadro 1:** Lista de materiais utilizados na realização do trabalho

<b>Reagentes</b>
Água deionizada
3 – aminopropiltriétoxissilano (APTES)
AgNO <sub>3</sub> – nitrato de prata
HNO <sub>3</sub> – ácido nítrico
Detergente Extran 10%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – ácido sulfúrico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – peróxido de hidrogênio
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O – Acetona PA
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O – Etanol PA
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> – Tolueno PA
Ácido anilino-2-sulfônico (Ácido ortanílico)
NaBH <sub>4</sub> – borohidreto de sódio

### 4.2 PROCEDIMENTOS

O trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira, o nanocompósito foi sintetizado em meio aquoso, sem o substrato de sílica para suportá-lo. Nesta etapa foi utilizado um agente redutor (borohidreto de sódio) para reduzir os cátions e ácido nítrico para auxiliar a oxidação dos monômeros.

Na segunda etapa, os cátions foram fixados no suporte com a ajuda do APTES antes da adição do monômero. A redução dos cátions e a polimerização oxidativa aconteciam concomitantemente, sem a necessidade de um agente redutor.

## 4.2.1 Síntese em meio aquoso

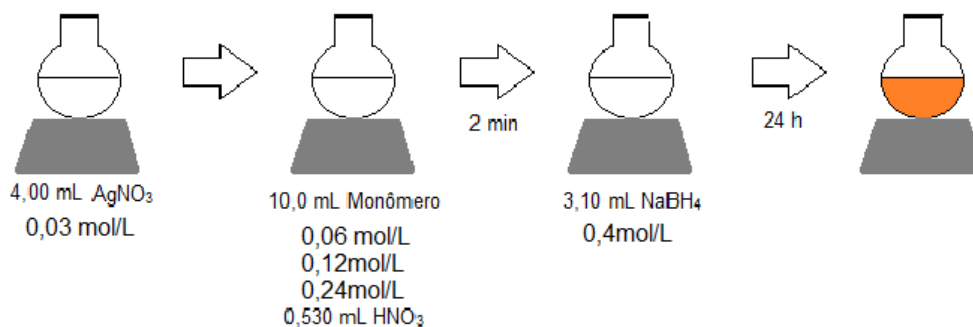
### 4.2.1.1 Preparo das soluções de prata

A partir de nitrato de prata sólido foram preparadas soluções aquosas com concentração de  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ . A solução era transferida para um balão de fundo redondo.

### 4.2.1.2 Síntese dos nanocompósitos

Foram preparadas três soluções de ácido ortanílico com concentrações de  $0,06$ ,  $0,12$  e  $0,24 \text{ mol.L}^{-1}$ , a fim de variar as proporções de íon metálico e monômero na síntese, resultando em sínteses 1:2, 1:4 e 1:8. Como agente redutor foi utilizado o borohidreto de sódio. A solução utilizada era preparada a partir de  $\text{NaBH}_4$  em flocos e a sua concentração era  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ao balão onde estava a solução de prata foram adicionados  $10,0 \text{ mL}$  da solução de monômero e  $0,530 \text{ mL}$  do ácido nítrico concentrado. Dois minutos após a adição do ácido,  $3,10 \text{ mL}$  da solução redutora eram adicionados ao balão. Então, a solução ficava sob agitação por 24 horas. Após esse tempo, era centrifugada e o precipitado guardado separadamente do sobrenadante.

A figura 9 mostra as etapas da síntese em meio aquoso.

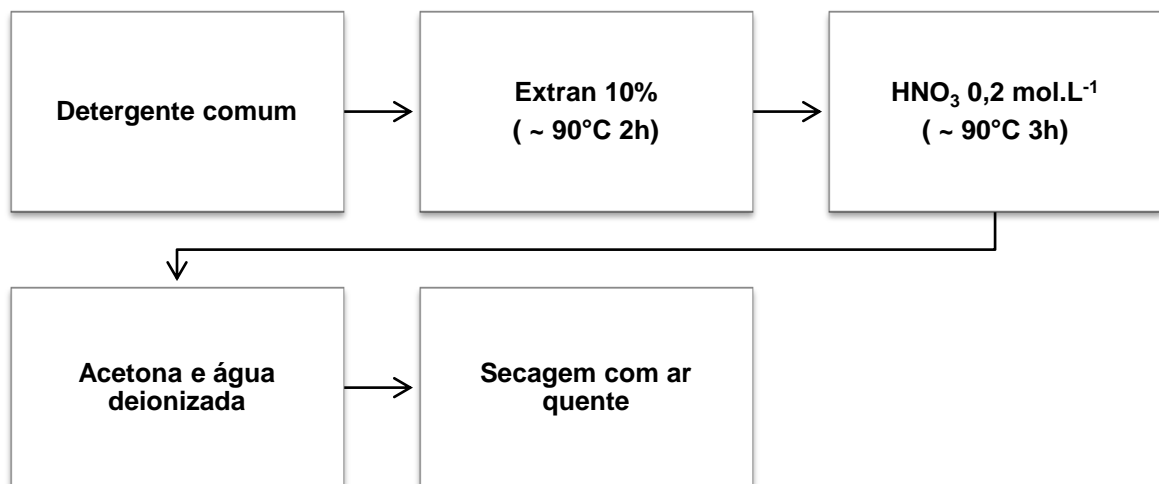


**Figura 9:** Etapas da síntese dos nanocompósitos em meio aquoso.

## 4.2.2 Síntese suportada em sílica

### 4.2.2.1 Limpeza das lâminas

As lâminas foram lavadas com detergente comum e foram então deixadas de molho em Extran 10% por duas horas a aproximadamente 90°C. Após esse tempo, as lâminas foram lavadas com uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,2 mol.L<sup>-1</sup> por três horas também a aproximadamente 90°C. As lâminas que não eram utilizadas na hora eram guardadas em uma solução igual a esta, porém à temperatura ambiente. Antes do uso as lâminas eram lavadas com acetona e água deionizada e secas com ar quente.



**Figura 10:** Esquema da limpeza das lâminas de vidro.

### 4.2.2.2 Funcionalização da sílica

Após secas, as lâminas foram mergulhadas em uma solução chamada piranha (composta por 2:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por 30 minutos. Em seguida, elas foram lavadas com água deionizada e deixadas em uma estufa a aproximadamente 170°C ou em uma mufla a 250°C por 24 horas em cadinhos de porcelana.

A sílica foi funcionalizada com APTES tendo tolueno como solvente. Foram utilizadas soluções de APTES com concentração de  $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ .

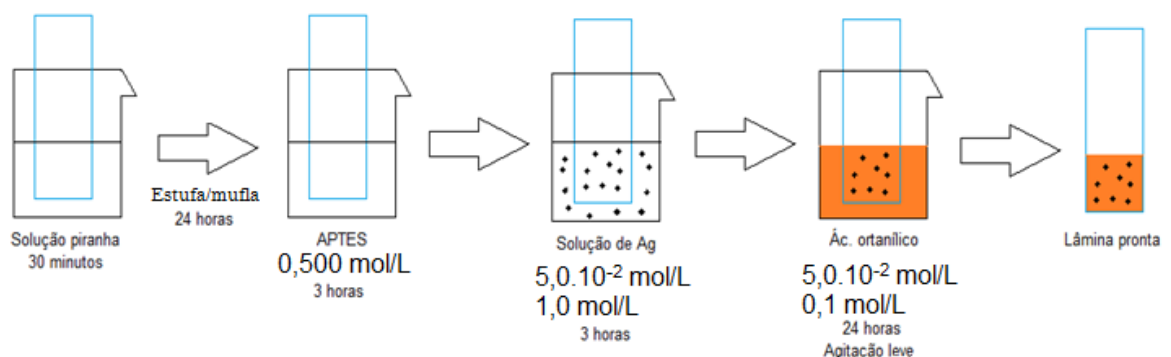
#### 4.2.2.3 Preparo das soluções de prata

A partir de nitrato de prata sólido foram preparadas soluções aquosas com as seguintes concentrações:  $5,0 \cdot 10^{-2}$  e  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Assim como com as soluções de APTES, a grande variação nas concentrações tem como objetivo determinar uma faixa de melhores condições de síntese. As lâminas funcionalizadas na etapa anterior eram enxaguadas com etanol e, então, mergulhadas em uma destas soluções por 3 horas.

#### 4.2.2.4 Polimerização

Foram utilizadas soluções de ácido ortanílico com concentrações de  $5,0 \cdot 10^{-2}$  e  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A variação destas concentrações tem o mesmo motivo das variações anteriores.

Após o banho na solução do cátion metálico, as lâminas foram lavadas com água destilada e mergulhadas na solução do monômero. As lâminas permaneceram nesta solução por 24 horas sob agitação leve. A figura 10 mostra as etapas da síntese suportada em sílica.



**Figura 11:** Etapas da síntese dos nanocompósitos suportados em sílica.

Todas as lâminas foram refeitas após sete meses a fim de se determinar a estabilidade e a reprodutibilidade do nanocompósito. Os nanocompósitos em meio aquoso não foram refeitos.

A tabela 1 a seguir apresenta as lâminas feitas e as concentrações das soluções utilizadas. As variáveis do processo são a concentração das soluções de prata, APTES e do monômero. A tabela também traz a razão entre as concentrações do cátion metálico e do monômero.

**Tabela 1:** Lâminas preparadas.

			[AgNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Monômero] (mol.L <sup>-1</sup> )	Razão [Ag]:[Monômero]
Lâmina +Mono/E/V	Estufa	Novembro 2014	5,0.10 <sup>-2</sup>	0,1	1:2
Lâmina +Mono/E/N	Estufa	Junho 2015	5,0.10 <sup>-2</sup>	0,1	1:2
Lâmina +Mono/M/V	Mufla	Novembro 2014	5,0.10 <sup>-2</sup>	0,1	1:2
Lâmina +Mono/M/N	Mufla	Junho 2015	5,0.10 <sup>-2</sup>	0,1	1:2
Lâmina +Ag/E/V	Estufa	Novembro 2014	1,0	5,0.10 <sup>-2</sup>	20:1
Lâmina +Ag/E/N	Estufa	Junho 2015	1,0	5,0.10 <sup>-2</sup>	20:1
Lâmina +Ag/M/V	Mufla	Novembro 2014	1,0	5,0.10 <sup>-2</sup>	20:1
Lâmina +Ag/M/N	Mufla	Junho 2015	1,0	5,0.10 <sup>-2</sup>	20:1

Para as caracterizações foram utilizados os seguintes equipamentos:

Espectroscopia UV-Vis: espectrofotômetro Scinco S-1100 na região de 300 a 800nm.

Espectroscopia Raman: espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 acoplado a um microscópio óptico, com um laser de He-Ne (632,8nm) na faixa de 150 a 2000cm<sup>-1</sup>.

Difração de raios X: equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK $\alpha$ , voltagem de 40kV, corrente de 40mA e velocidade de varredura de 0,2 por minuto.

Microscopia eletrônica de transmissão: equipamento JEOL JEM 1200 (CME-UFPR) com voltagem de 120 kV.

As caracterizações foram feitas entre 2 e 3 semanas após a síntese das amostras.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão dos dados adquiridos no decorrer do trabalho, os resultados estão organizados de acordo com a técnica de caracterização utilizada.

Após o tempo de reação estipulado, as amostras feitas em solução aquosa resultaram em pós escuros precipitados em um sobrenadante alaranjado. Já as amostras obtidas na forma de filme resultaram em um recobrimento aparentemente homogêneo do suporte e de coloração também alaranjada, semelhante ao sobrenadante das soluções aquosas.

A seguir estão discutidos os principais resultados deste trabalho.

### 5.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

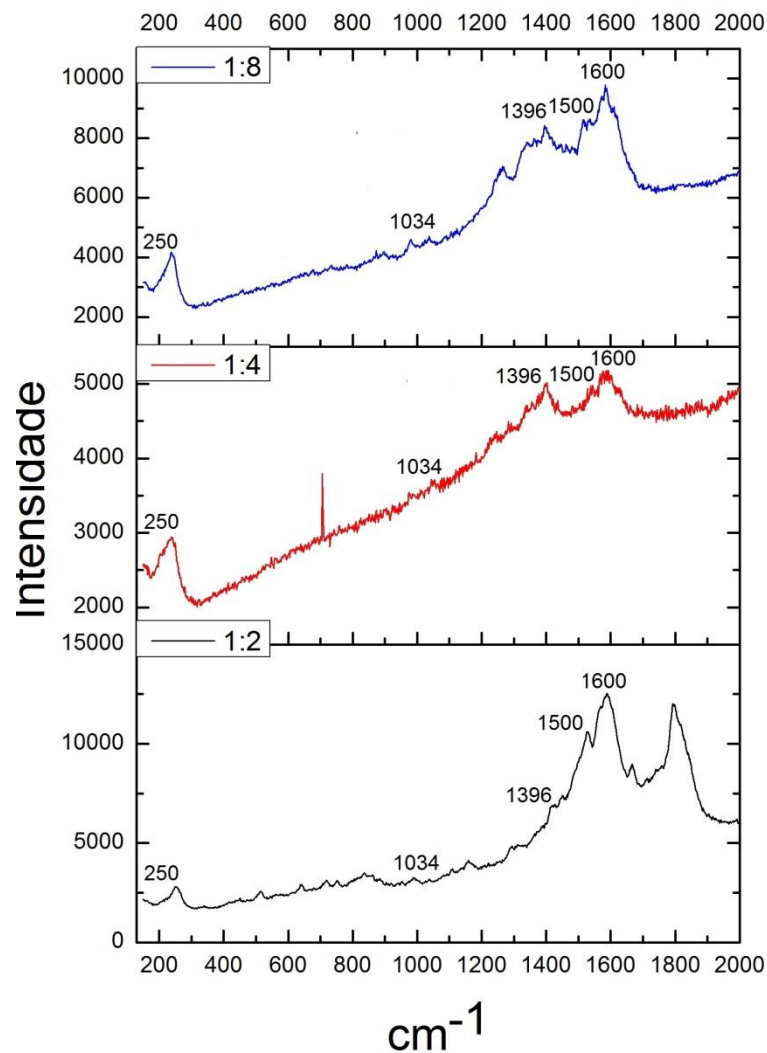
Para a caracterização, o precipitado das amostras aquosas foi separado e depositado sobre uma lâmina de microscópio que era, então, colocada no equipamento.

Os espectros Raman das amostras obtidas na forma de pó são apresentados na figura 12. Nos espectros notamos a presença de diversas bandas, sendo duas muito intensas centradas em  $\sim 1400$  e  $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas são típicas de polianilinas (KILMARTIN et al., 1997). Há, também, bandas pouco intensas próximas de  $250$   $\text{cm}^{-1}$ , região onde alguns óxidos, inclusive os de prata, apresentam sinais. Essas bandas aumentam levemente de intensidade com o aumento da proporção de monômero na amostra.

Nota-se a baixíssima intensidade relativa de três bandas encontradas na PANI pura em  $1168$ ,  $812$  e  $522$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a deformações angulares C-H nos anéis benzênico e quinônico, e da banda em  $1500$   $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento C=N (OLIVEIRA, 2005). Esse comportamento indica a presença do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  ligado ao anel limitando esse tipo de deformação (LIN et al., 2009). Há também sinais muito baixos em  $1034$   $\text{cm}^{-1}$  característicos das vibrações de estiramento das ligações S=O (KILMARTIN et al., 1997).



Também é importante notar uma banda de especial interesse que ocorre na região de  $1396\text{ cm}^{-1}$  e está relacionada aos portadores de cargas livres em PANI (SILVA et al., 1999). Essa banda aparece com certa intensidade na amostra 1:8 e com intensidades baixíssimas nas outras amostras, o que pode indicar que a amostra 1:8 apresenta valores de condutividade maiores que as outras.



**Figura 12:** Espectros Raman das amostras em meio aquoso.

O sinal em aproximadamente  $700\text{ cm}^{-1}$  no espectro da amostra 1:4 não é citado na literatura e não se repete nos outros, portanto, deve ser alguma interferência de outras fontes de radiação.

Infelizmente, não foram encontrados na literatura dados sobre os espectros Raman do monômero utilizado isoladamente para que se pudesse compará-los aos obtidos e verificar o grau de polimerização das amostras.

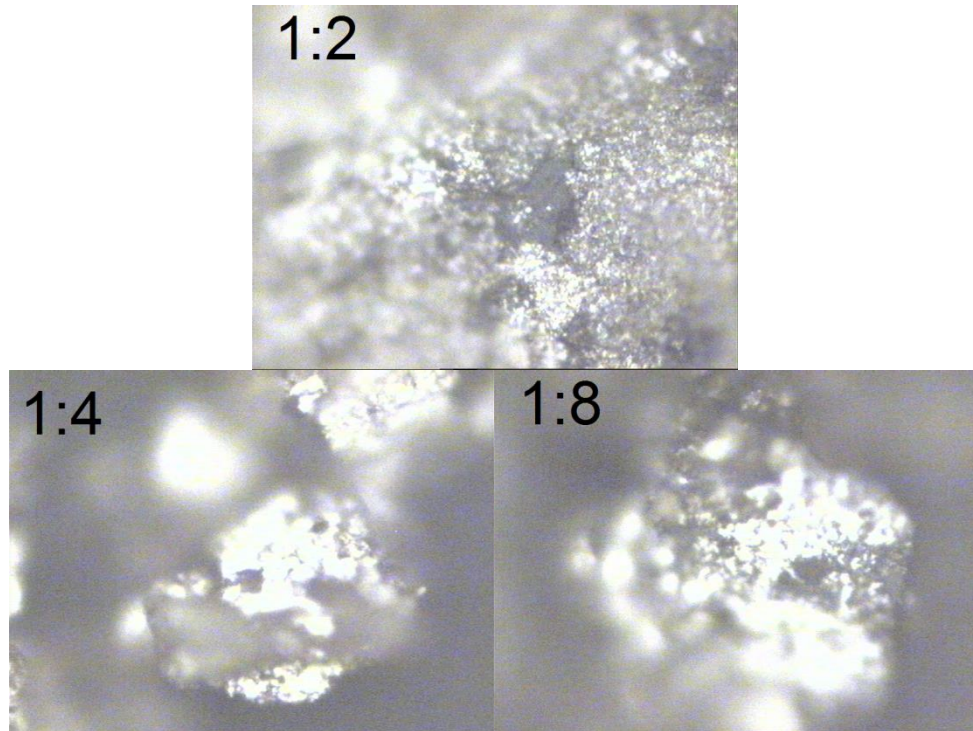
A tabela 2 mostra a atribuição-tentativa das bandas encontradas nos espectros.

**Tabela 2:** Atribuições-tentativas das bandas nos espectros Raman das amostras de nanocompósito sintetizadas.

Literatura	Nanocompósitos	Atribuição-tentativa
1620 <sup>a</sup>	1611	estiramento C-C do anel aromático
1590 <sup>a</sup>	1589	estiramento C-C de anéis quinoidais
1501 <sup>a</sup>	1505	estiramento C=C do anel aromático
1492 <sup>a</sup>	1500	acoplamento dos estiramentos C=N e C=C do anel quinônico
1397 <sup>a</sup>	1396	portadores de carga livres
1335 <sup>a</sup>	1330	estiramento C-NH do cátion radical
1246 <sup>a</sup>	1251	estiramento C-N do anel
1168 <sup>a</sup>	-	deformação angular no plano do anel quinônico
1034 <sup>b</sup>	1034	estiramento S=O
812 <sup>a</sup>	-	deformação angular do anel benzênico
522 <sup>a</sup>	-	deformação angular do anel benzênico

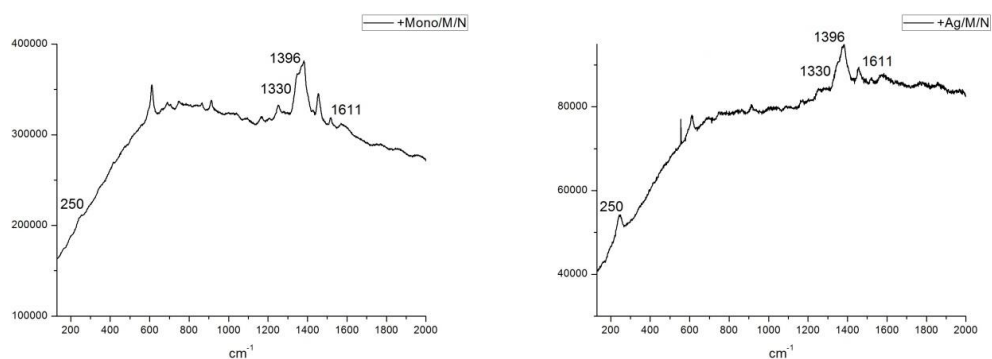
**Fonte:** (a) OLIVEIRA, 2005. (b) KILMARTIN, 1997.

O equipamento Raman utilizado para a aquisição dos espectros está acoplado a um microscópio óptico, permitindo a aquisição de imagens. As imagens das amostras em pó são apresentadas na figura 13 e mostram duas regiões distintas, uma mais brilhante e a outra menos. Acredita-se que a parte brilhante esteja relacionada com a parte metálica e/ou oxidada das amostras enquanto a parte mais escura esteja relacionada com a presença do polímero. Vale mencionar que a amostra 1:2 parece ter uma distribuição heterogênea das NPs, com muitas partículas metálicas aglomeradas, o que vai de encontro com amostras obtidas com menores quantidades de passivante.



**Figura 13:** Imagens de microscopia óptica das partículas nas amostras em meio aquoso (aumento de 50x).

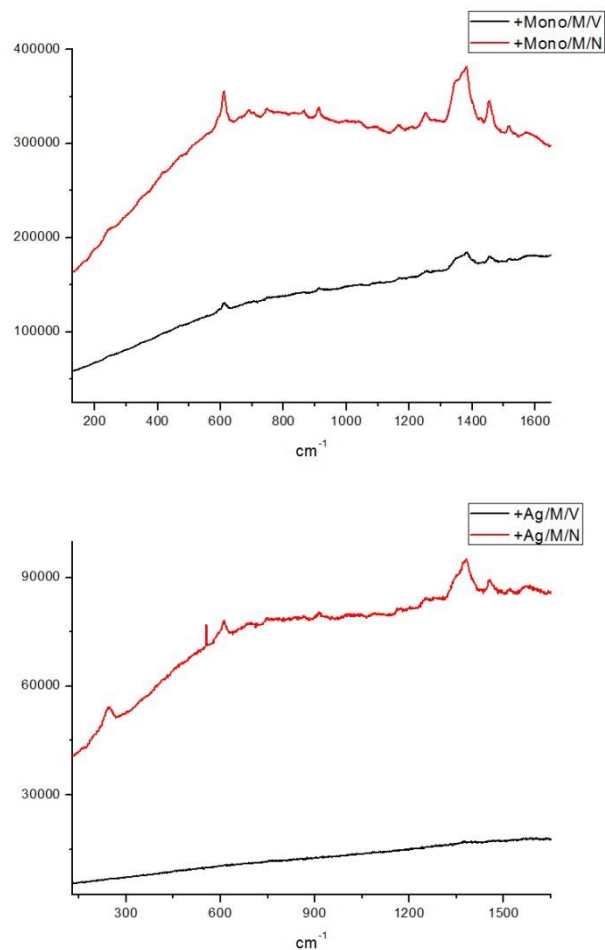
As amostras depositadas sobre as lâminas de sílica foram levadas diretamente ao equipamento sem necessidade de preparo prévio. Os espectros também apresentam as bandas típicas de polianilinas, duas pouco intensas em  $\sim 1335$  e  $\sim 1620$   $\text{cm}^{-1}$  e uma banda de maior intensidade em  $\sim 1400$   $\text{cm}^{-1}$ . Também é possível ver a banda de pequena intensidade na região de  $1034$   $\text{cm}^{-1}$  que pode corresponder à vibração das ligações S=O presentes no ácido ortanílico. Há, também, as bandas pouco intensas próximas de  $250$   $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser dos óxidos de prata, mostrando que parte do metal pode sofrer oxidação mesmo com a presença da massa polimérica atuando como protetora da superfície das NPs.



**Figura 14:** Espectros Raman das amostras +Mono/M/N e +Ag/M/N.

Quando se compara as amostras mais recentes com as amostras de sete meses antes, sintetizadas da mesma maneira e acondicionadas em frascos na ausência de luz, vê-se que esses sinais não estão mais presentes e que as amostras mais novas têm uma intensidade muito maior, o que pode indicar a oxidação das NPs de prata, uma vez que NPs oxidadas não possuem o mesmo efeito de intensificação Raman esperado para NPs de prata (efeito SERS) que as NPs não oxidadas, o que resulta na baixa intensidade dos sinais relacionados ao polímero.

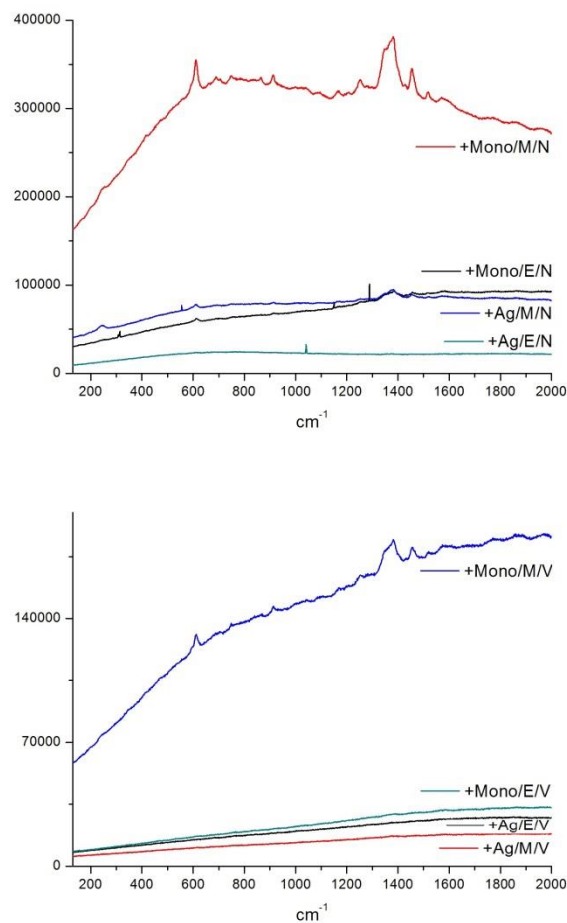
A figura 15 a seguir é uma comparação entre os espectros das amostras mais recentes e das mais antigas.



**Figura 15:** Comparação entre os espectros das amostras +Mono/M e +Ag/M com diferentes tempos da síntese.

Uma comparação entre os tratamentos térmicos aplicados às lâminas também pode ser feita. Nesse caso, é possível ver que as amostras cujas lâminas

passaram por um aquecimento a temperaturas maiores (250°C) no forno tipo mufla antes da deposição apresentam sinais muito mais intensos e definidos que as outras, mesmo quando mais antigas. Como a silanização é um processo dependente da temperatura, esses resultados podem ser frutos de uma melhor formação do filme do nanocompósito causada pelo fato de haver mais pontos de crescimento do polímero graças à maior quantidade de grupos silanóis na superfície da lâmina formados pelo tratamento em maiores temperaturas.



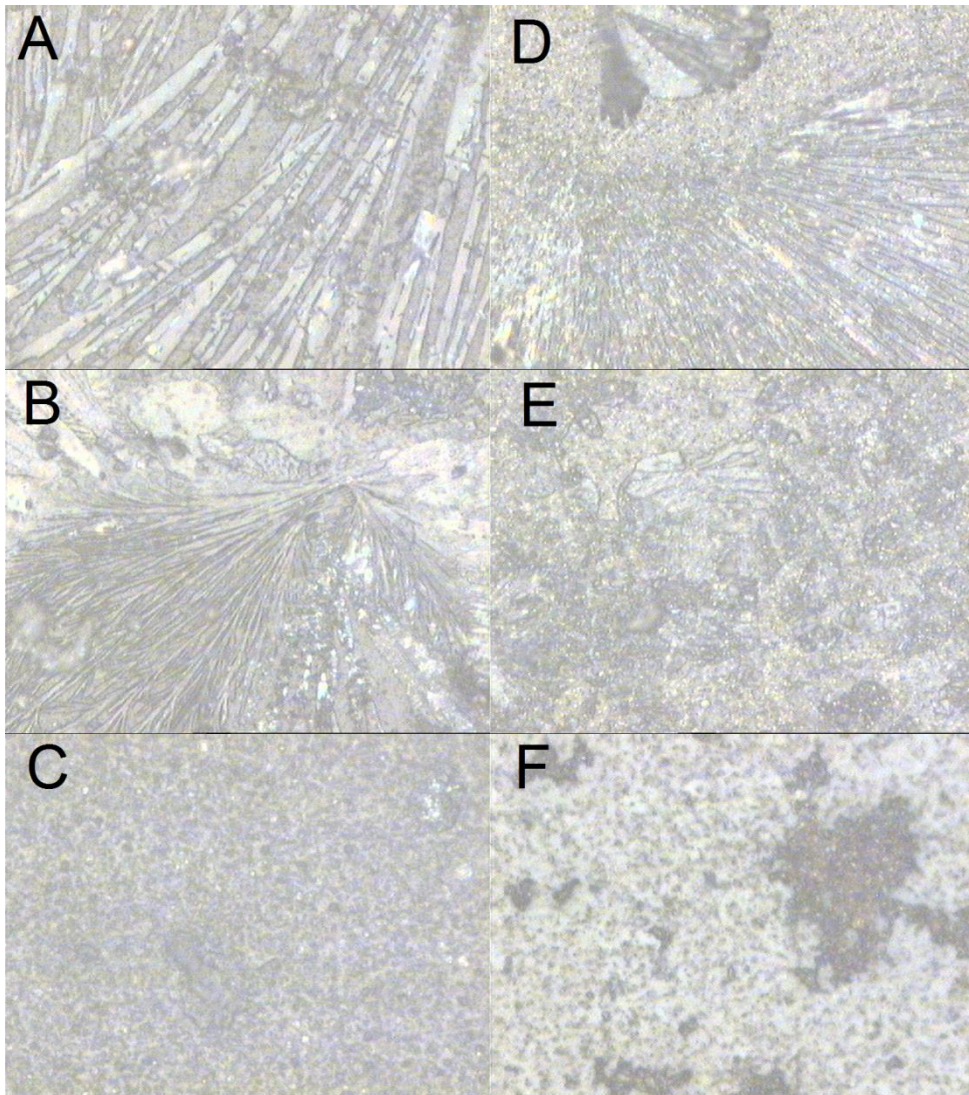
**Figura 16:** Comparação entre os espectros das amostras recentes (N) e antigas (V) com diferentes temperaturas de tratamento térmico das lâminas suporte.

Também é possível ver nos espectros anteriores que as lâminas que tiveram sinais mais intensos foram as que tinham maior concentração de monômero. Esse resultado pode ser decorrente do fato de que, quanto maior a concentração, mais monômeros estão disponíveis para a polimerização e para a estabilização das partículas. Outro fato interessante de se notar é que a lâmina com concentração maior de monômero que passou pela mufla em outubro apresenta os mesmos sinais

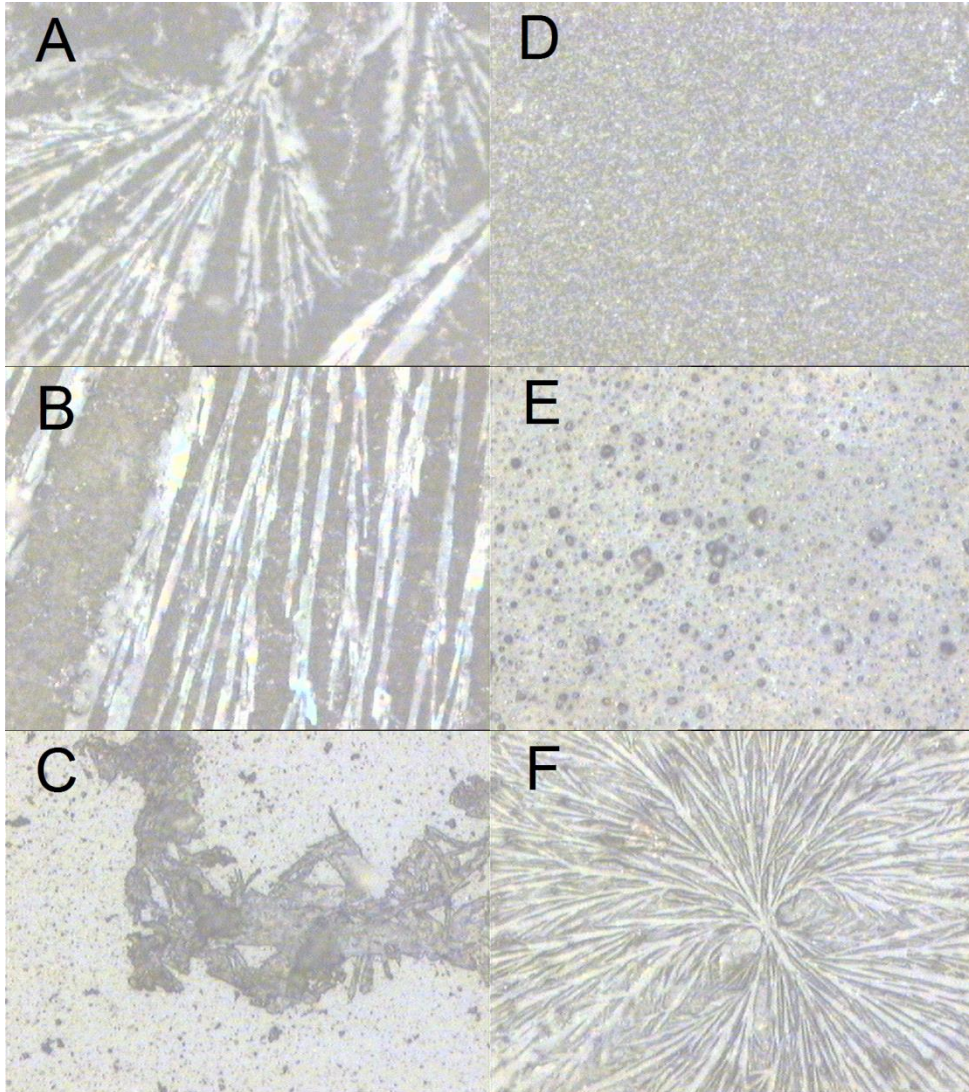
que a sua lâmina correspondente de junho, porém com intensidade menor, mas, ainda assim, relativamente intenso, o que indica que essas condições de síntese possam, talvez, estabilizar as NPs de prata por mais tempo.

Imagens de microscopia óptica também foram obtidas nas amostras depositadas para avaliar-se a homogeneidade dos filmes e a existência de diferentes fases. As imagens obtidas mostram que os filmes também parecem depender da temperatura de tratamento das lâminas para a qualidade do polímero e, conseqüentemente, a distribuição das NPs na superfície. Enquanto as lâminas que passaram pela estufa (menor temperatura de tratamento) apresentam um filme polimérico menos uniforme e com alguns padrões diferentes de crescimento, as lâminas tratadas na mufla (maior temperatura), apesar de também apresentarem esses padrões, têm um filme polimérico muito mais uniforme. Além disso, as lâminas com maiores concentrações de prata parecem ter ficado com o filme menos homogêneo que as lâminas com mais monômero.





**Figura 17:** Imagens de microscopia óptica (ampliação de 50x) das amostras +Ag/E/N (A, B e C) e +Ag/M/N (D, E, e F).



**Figura 18:** Imagens de microscopia óptica (ampliação de 50x) das amostras +Mono/E/N (A, B e C) e +Mono/M/N (D, E, e F).

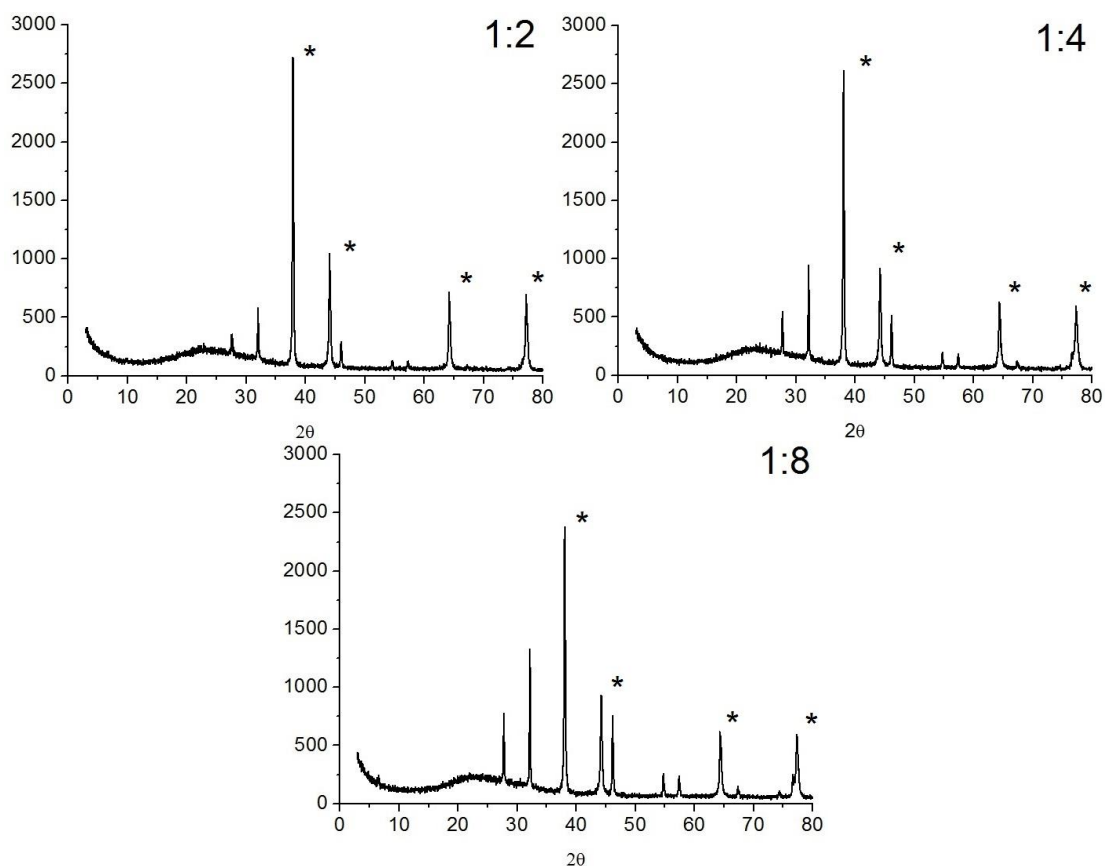
As amostras mais antigas não mostraram grandes diferenças em relação à morfologia do nanocompósito, mas exibiram áreas mais escuras nas imagens que podem ser causadas pela maior quantidade de óxidos.

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O precipitado (em forma de pó) das amostras em meio aquoso foi depositado no suporte adequado que foi, então, introduzido no equipamento. Os difratogramas de raios X dessas amostras são mostrados na figura 19 e mostram a formação de



prata metálica e de óxidos de prata, como pode ser visto pelos sinais centrados em  $38,2^\circ$  (Ag metálica cúbica de face centrada) e em aproximadamente  $32^\circ$  (óxidos). Porém, esses picos não têm largura a meia altura consideravelmente grande como se espera de amostras contendo NPs, o que indica que as partículas ficaram acima do tamanho desejado. Além disso, o pico relacionado aos óxidos aumenta de intensidade juntamente com a proporção de monômero na amostra assim como nos espectros Raman, o que indica que o monômero, de alguma forma, pode estar influenciando a oxidação do metal.



**Figura 19:** Difratogramas das amostras em meio aquoso. Os picos marcados correspondem a diferentes planos do cristal cúbico de face centrada da Ag metálica.

Na tabela 3 estão os picos de difração encontrados nas medidas realizadas e a atribuição-tentativa de cada um deles.

**Tabela 3:** Atribuições-tentativas dos picos nos difratogramas das amostras de nanocompósito sintetizadas

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>Atribuição-tentativa</b>	<b>Índices de Miller</b>
27,7°	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ortorrômbico de face centrada	4 0 0
32,2°	Ag <sub>2</sub> O cúbico primitivo	1 1 1
	AgO tetragonal de corpo centrado	2 0 2
	AgO cúbico de face centrada	1 1 1
	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ortorrômbico de face centrada	4 2 0
38,1°	Ag metálica cúbica de face centrada	1 1 1
44,3°	Ag metálica cúbica de face centrada	2 0 0
46,2°	Ag <sub>2</sub> O cúbico primitivo	2 1 1
	AgO tetragonal de corpo centrado	1 3 2
64,4°	Ag metálica cúbica de face centrada	2 2 0
	AgO cúbico de face centrada	3 1 1
77,0°	Ag metálica cúbica de face centrada	3 1 1

O fato de haver tantos óxidos diferentes de Ag pode indicar que o processo de oxidação ainda não estava completo e que a cobertura polimérica estava falha.

Aqui pode-se fazer uma estimativa da quantidade de prata metálica versus a quantidade de óxidos, para comparação entre as amostras, utilizando as intensidades relativas dos picos 100% de Ag<sup>0</sup> e de uma das fases do óxido. O pico escolhido foi  $2\theta = 32,2^\circ$ , uma vez que ele está relacionado a várias fases dos óxidos presentes. Notamos que na amostra 1:2, a relação de intensidade dos picos

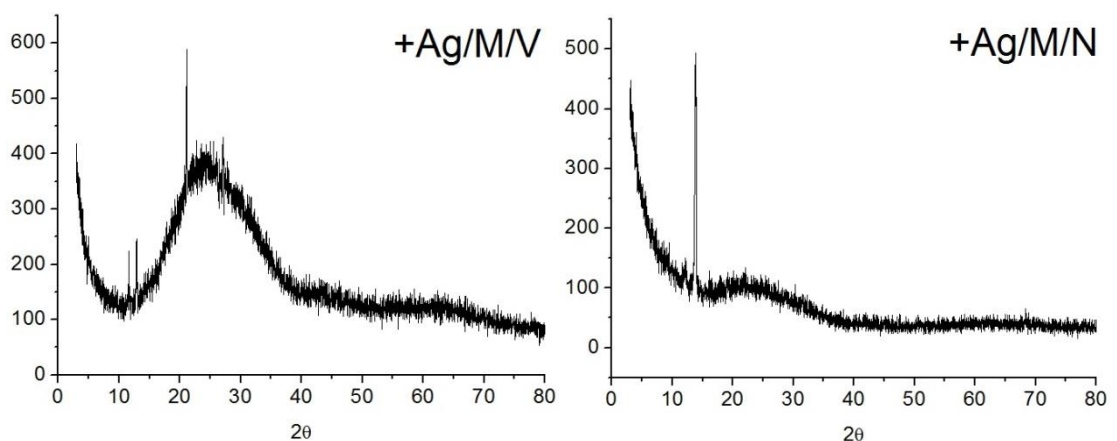
$$i_{38,1^\circ}/i_{32,2^\circ}$$

é maior, indicando uma maior presença de Ag<sup>0</sup> comparada às demais amostras, sendo mais um indício de que o aumento na quantidade de monômero causa um aumento na tendência de oxidação das NPs.

Os difratogramas das amostras de filme suportado estão presentes na figura 20. Eles foram obtidos ao se introduzir a lâmina diretamente no equipamento, sem preparo prévio. É importante ressaltar que a análise por difração de raios X de amostras obtidas nessas condições pode ser prejudicada devido a limitações técnicas. O limite de detecção do equipamento utilizado é de cerca de 3% da massa total da amostra, incluindo o substrato de sílica. Além disso, devido às baixas concentrações utilizadas, o filme de compósito ficou muito fino, tornando necessária a utilização do acessório para filmes finos na realização das medidas, e esse

acessório não estava disponível, o que dificulta ainda mais a detecção. Por isso, apenas as lâminas mais recentes com a maior concentração de monômero e sal de prata (e, portanto, com filmes mais espessos e mais NPs) mostraram alguns sinais de difração, ainda assim não muito intensos.

Nota-se no difratograma que os sinais de prata metálica e de óxidos de prata não são visíveis. Porém, é possível ver ombros largos e pouco intensos centrados na região entre  $20^\circ$  e aproximadamente  $40^\circ$ , além de alguns poucos dos sinais já listados na tabela 3. Picos muito largos nessa região podem ser relacionados à difração causada por polianilina amorfa, cujo sinal está centrado em  $23,8^\circ$  (JING et al., 2007). Como esse ombro é menor no difratograma da amostra mais recente, esses sinais podem ser um indicativo de que as amostras mais recentes apresentam cadeias poliméricas menos amorfas e que a sua organização é perdida ao longo do tempo. Ombros semelhantes também estão presentes nas amostras em pó sintetizadas em meio aquoso, mas com intensidades quase imperceptíveis. Esse fenômeno pode decorrer do fato de que, na síntese em solução aquosa, os reagentes estavam livres para reagirem em qualquer ponto da solução, o que pode ter feito com que o monômero se polimerizasse muito afastado das NPs ou ficasse disperso pela solução, tornando a concentração de prata nas amostras maior, e, assim, também o seu sinal. Isso não ocorreu nas sínteses nas lâminas, uma vez que, para que a polimerização acontecesse, era preciso que o monômero ficasse próximo à lâmina, fazendo com que a sua concentração em relação às NPs ficasse grande o suficiente para que o seu sinal aparecesse mesmo com um filme de espessura tão pequena.

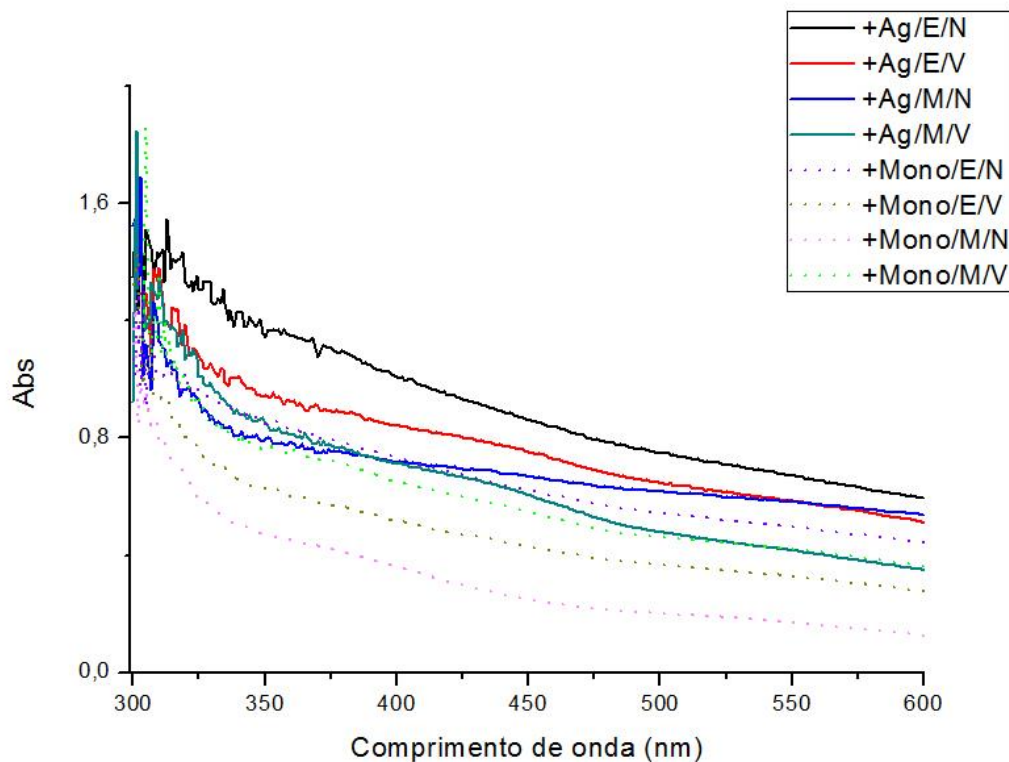


**Figura 20:** Difratogramas das amostras sintetizadas sobre as lâminas suporte +Ag/M/V (mais antiga) e +Ag/M/N (mais recente).

### 5.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Todas as amostras depositadas em lâminas de sílica foram também caracterizadas por espectroscopia na região do UV-Vis. As lâminas contendo as amostras foram colocadas diretamente no espectrômetro, sem preparo prévio. Os espectros resultantes estão presentes na figura 21.

Observando os espectros de todos os compósitos, é possível ver que os compósitos que têm maiores concentrações de prata (linhas cheias) apresentaram sinais com intensidades maiores que os compósitos com maiores concentrações de monômero (linhas pontilhadas). A figura 21 a seguir compara os espectros de todos os compósitos.



**Figura 21:** Espectros de absorção UV-Vis dos nanocompósitos suportados.

Como se pode ver na figura, todos os espectros apresentam absorção na região de ~320 nm a ~300 nm. A absorção das anilinas referente à transição  $\pi-\pi^*$ , que corresponde ao *gap* de energia, ocorre nessa região (HE et al., 2015). Porém, aqui, apesar do aumento na absorção ocorrer por volta dessa faixa, não se pode afirmar que esse aumento corresponde a essa transição porque essas absorções

podem ser resultado da interação da radiação com o suporte de vidro, que também apresenta absorção nessa região e, devido, novamente, ao fato do filme de nanocompósito ter ficado muito fino, essas absorções do vidro podem ter encoberto as absorções da polianilina.

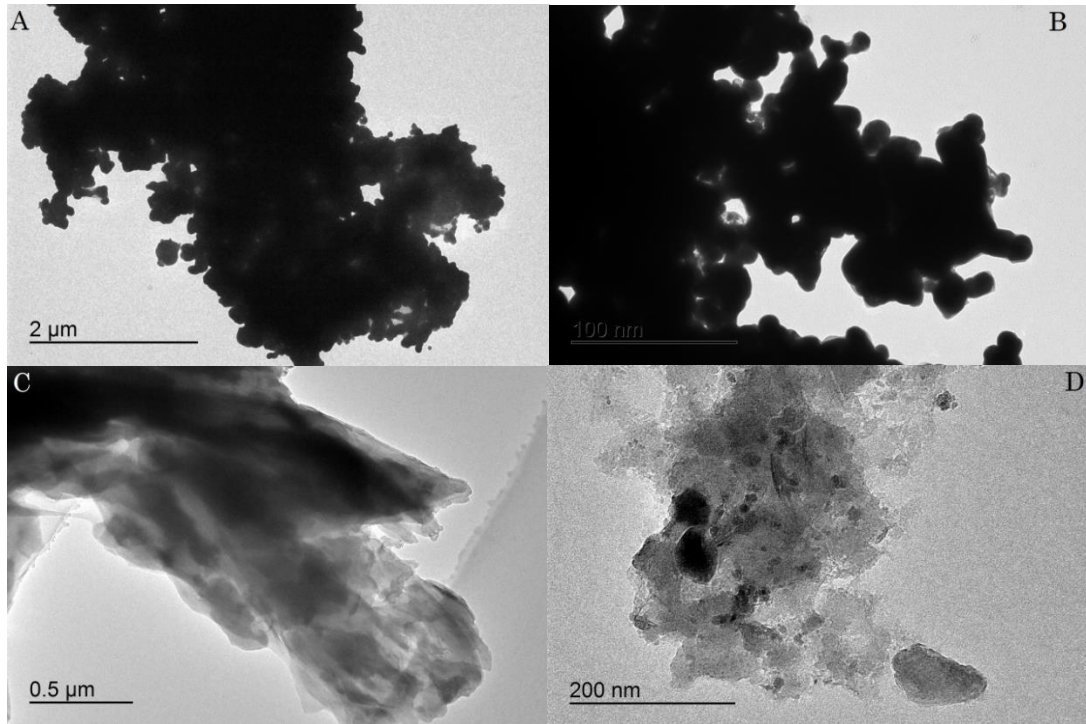
As amostras +Ag/E/V e +Ag/M/V, representadas pelas linhas cheias verde e vermelha nos espectros, apresentam um sinal de absorção de baixa intensidade que surge em aproximadamente 450 nm. Esse sinal está na região que corresponde à banda plasmon das NPs de prata (GHOSH, 2015). Como essas amostras eram do grupo sintetizado com concentrações maiores de nitrato de prata, a presença de um sinal pode ser devida ao fato de que elas foram as que tiveram NPs em tamanho e quantidade suficientes para que esse sinal, mesmo que muito pequeno, aparecesse. Já o fato das amostras com maiores concentrações de monômero não apresentarem sinais nessa região pode ser devido, também, à melhor dispersão pela matriz polimérica das NPs formadas bem como ao encobrimento dos sinais das NPs pela absorção do polímero. Nas amostras com maiores concentrações de nitrato de prata as NPs ficaram mais aglomeradas devido à maior proporção frente ao monômero e isso pode ter ajudado a intensificar o seu sinal.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

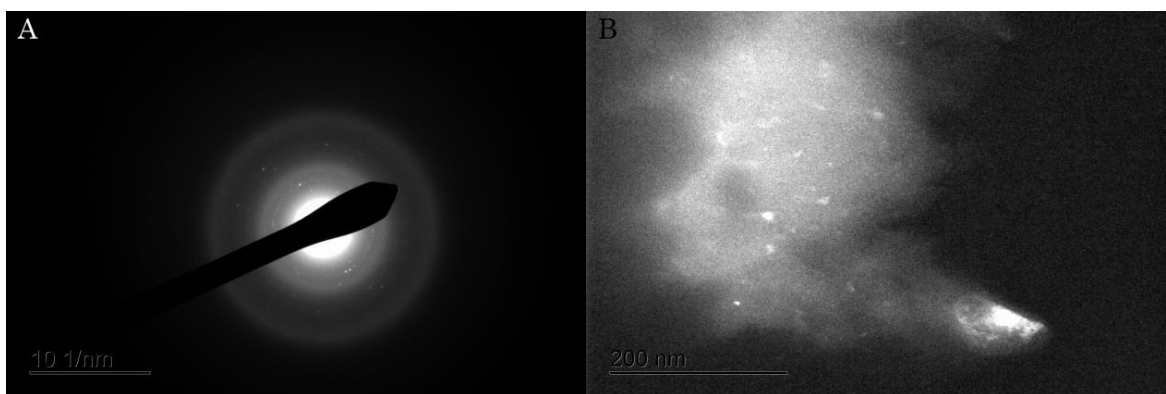
As amostras em meio aquoso foram depositadas nas grades de observação da sonda do microscópio que foi, então, introduzida no equipamento. Foi possível notar que, quanto maior a razão de monômero, melhor ficava a dispersão das NPs. Isso se deve ao fato de que, quanto mais monômero houver em relação ao cátion metálico, mais monômero haverá para estabilizar as NPs, o que faz com que elas fiquem menores e mais dispersas pela matriz polimérica.

A figura 22 traz quatro imagens de MET que mostram como essa dispersão ocorreu no nanocompósito com proporções 1:2. Nelas, pode-se ver áreas com grandes aglomerados de partículas metálicas presas em pouca matriz polimérica (A e B) e áreas com grandes partes de polímero puro ou com poucas partículas (C e D). Essa dispersão irregular das partículas indica que a quantidade de monômero não era suficiente para um espalhamento homogêneo satisfatório.

Foram feitas também imagens de campo escuro, que ressaltam as porções cristalinas e mostram onde as NPs estão presentes, e difração de elétrons onde os pontos mais claros de difração indicam a presença de monocristais na amostra. Estas são mostradas na figura 23.



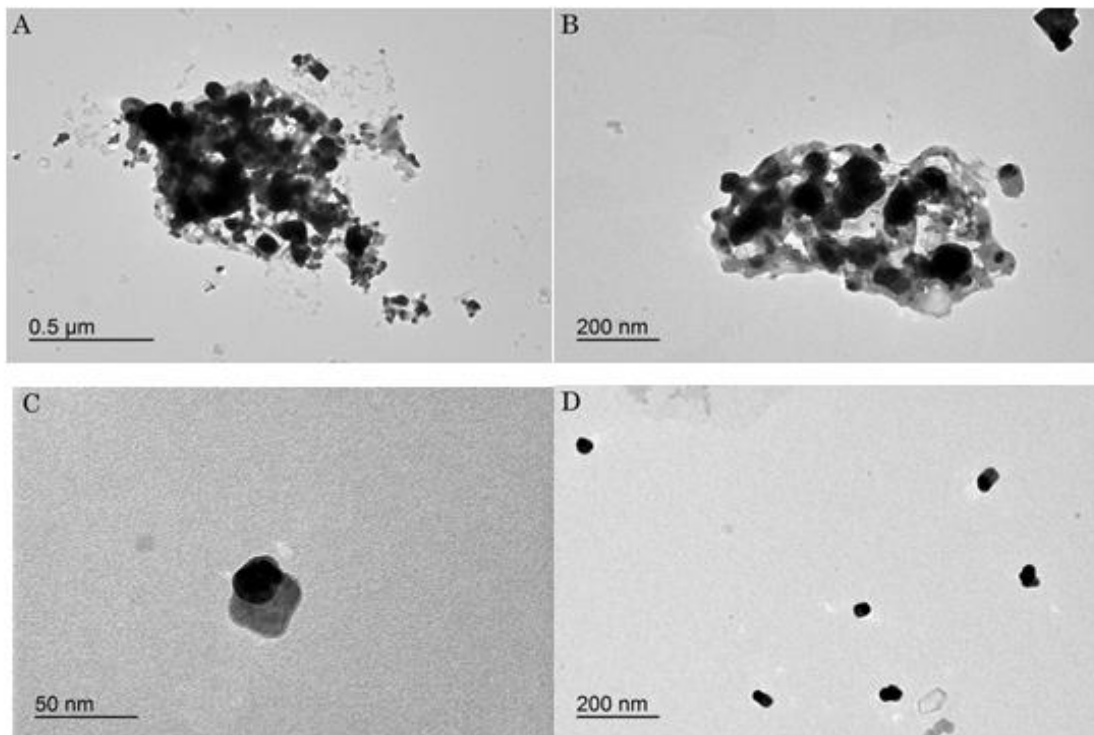
**Figura 22:** Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito 1:2 (aquoso).



**Figura 23:** Imagens A) de difração de elétrons e B) de campo escuro obtidas com o MET para a amostra 1:2 (aquosa).

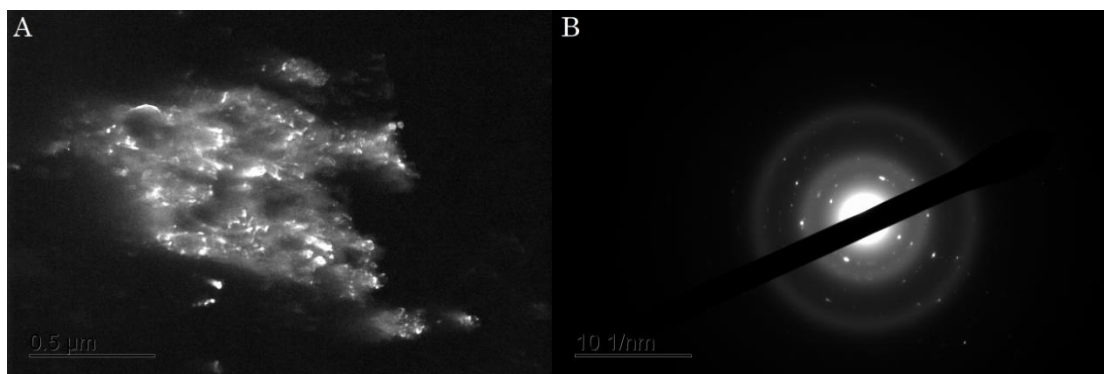
Já o nanocompósito de proporções 1:4, como esperado, apresentou partículas menores e mais dispersas na matriz polimérica. Como neste caso a razão monômero:cátion era maior, as NPs formadas eram estabilizadas mais efetivamente

e ficavam mais dispersas na massa polimérica. A figura 24 traz imagens de MET do nanocompósito 1:4.



**Figura 24:** Imagens de microscopia eletrônica do nanocompósito 1:4 (aquoso).

Aqui também foram feitas imagens de campo escuro (figura 25 A) que ressaltaram a formação de pequenas partículas bem dispersas na matriz polimérica. Já com a difração de elétrons (Figura 25 B) foi possível comprovar a presença de estruturas cristalinas, com fortes indícios da existência de monocristais na amostra, uma vez que o padrão obtido mostra a presença de pontos, característicos desse tipo de estrutura.



**Figura 25:** Imagens (A) de campo escuro e (B) de difração de elétrons obtidas com o MET para a amostra 1:4 (aquosa).



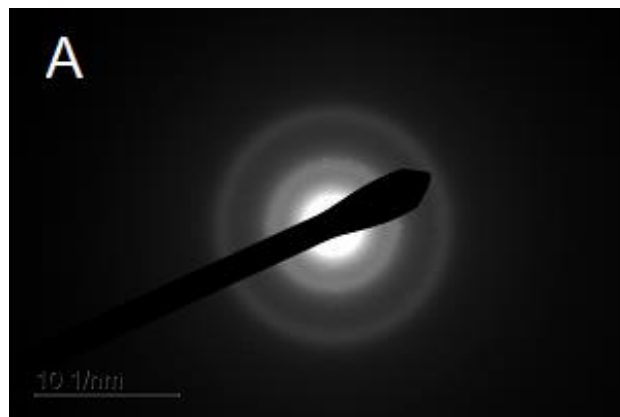
Os resultados anteriores indicam que, quanto maior a concentração do monômero em relação à do cátion metálico, menores e mais dispersas na matriz polimérica ficam as NPs formadas.

As imagens da amostra 1:8 serão futuramente obtidas, porém, com os resultados anteriormente mostrados podemos inferir que a amostra provavelmente terá NPs ainda menores e mais bem dispersas na matriz polimérica.

Para as amostras obtidas na forma de filme depositado foram escolhidas algumas entre todas as sintetizadas para serem caracterizadas por MET. Para a realização dessas medidas, uma parte do filme de nanocompósito foi raspada das lâminas para a preparação das grades de observação.

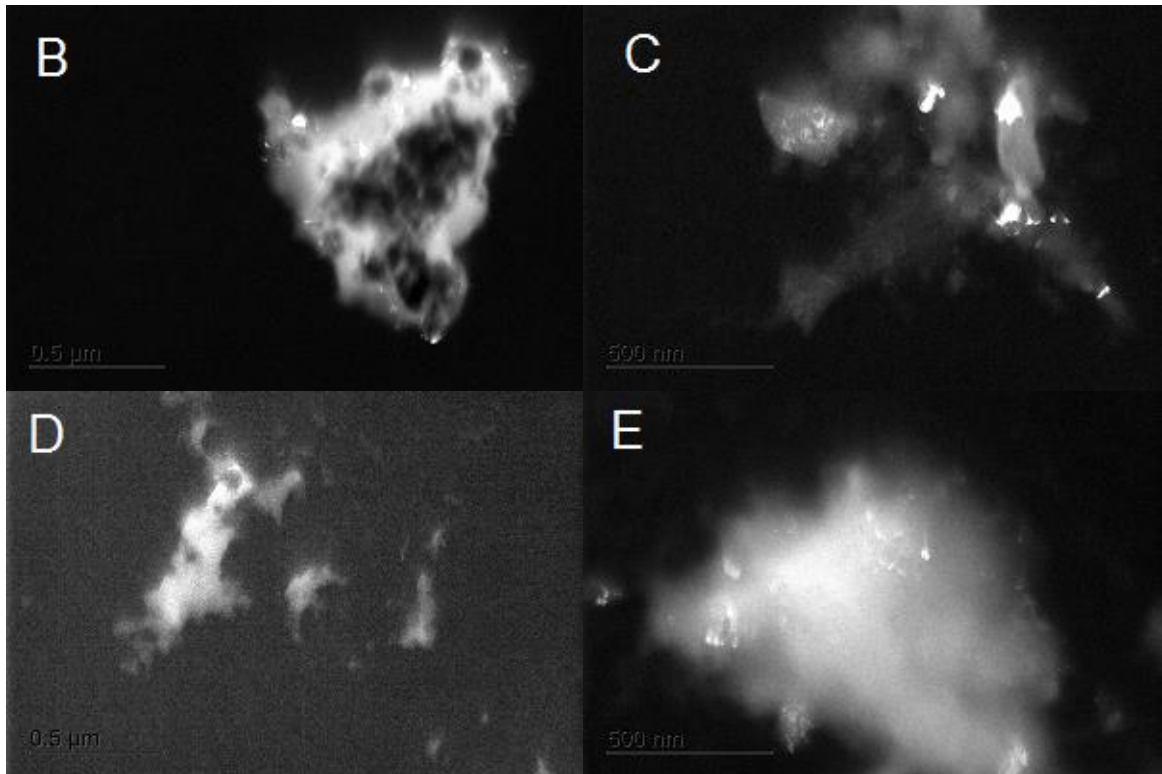
Uma vez que a difração de raios X em medidas convencionais não mostrou sinais de NPs cristalinas presentes nestas amostras, como discutido anteriormente, utilizamos aqui as imagens de campo escuro e de difração de elétrons para comprovar, junto com as imagens de campo claro das figuras 28 e 29, a obtenção de tais estruturas nas amostras analisadas (+Ag/M/N e +Ag/E/N).

As imagens estão presentes nas figuras 26 e 27 a seguir.



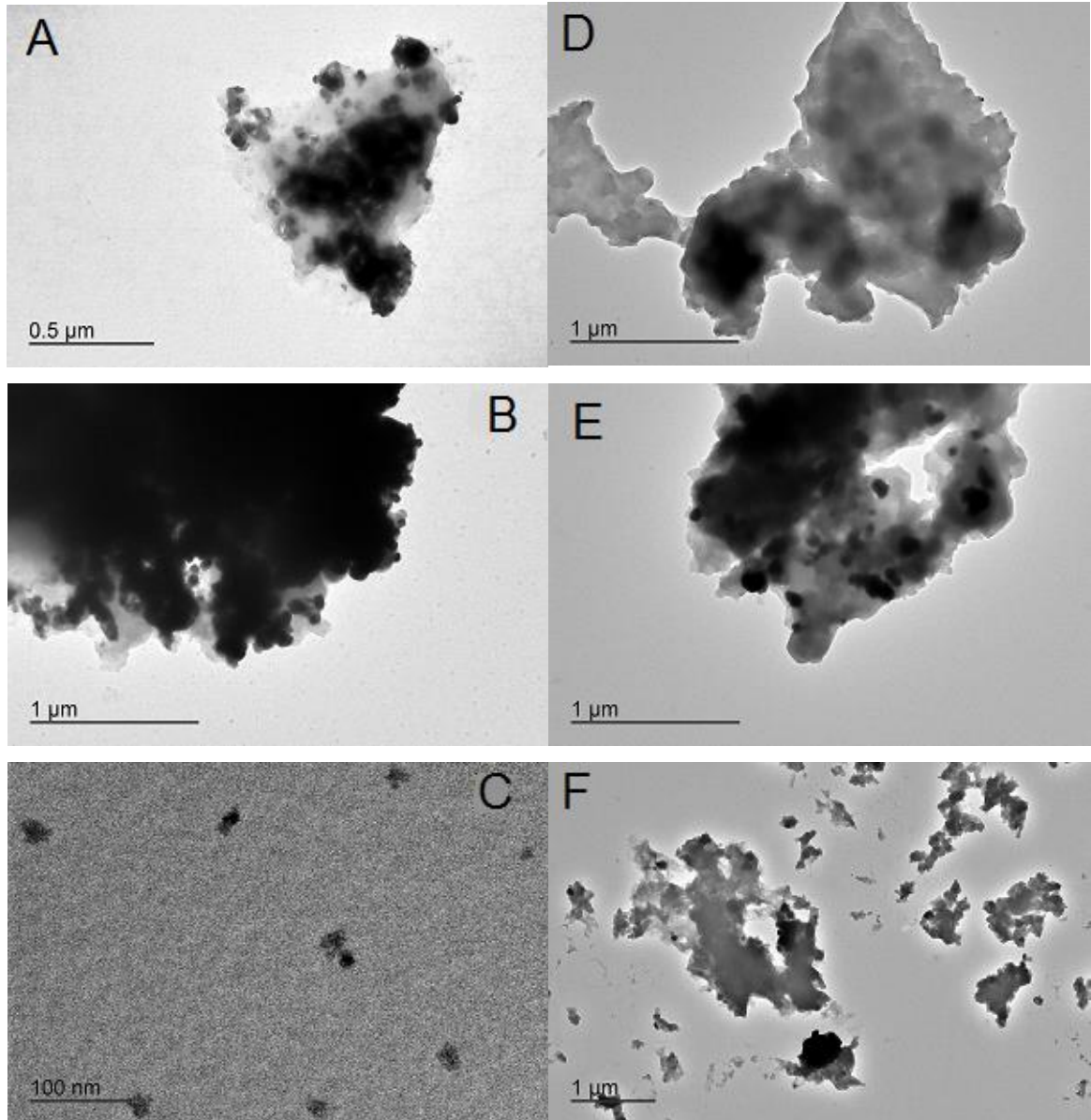
**Figura 26:** Imagem de difração de elétrons da amostra +Ag/M/N.





**Figura 27:** Imagens de campo escuro de regiões diferentes das amostras +Ag/M/N (B e C) e +Ag/E/N (D e E).

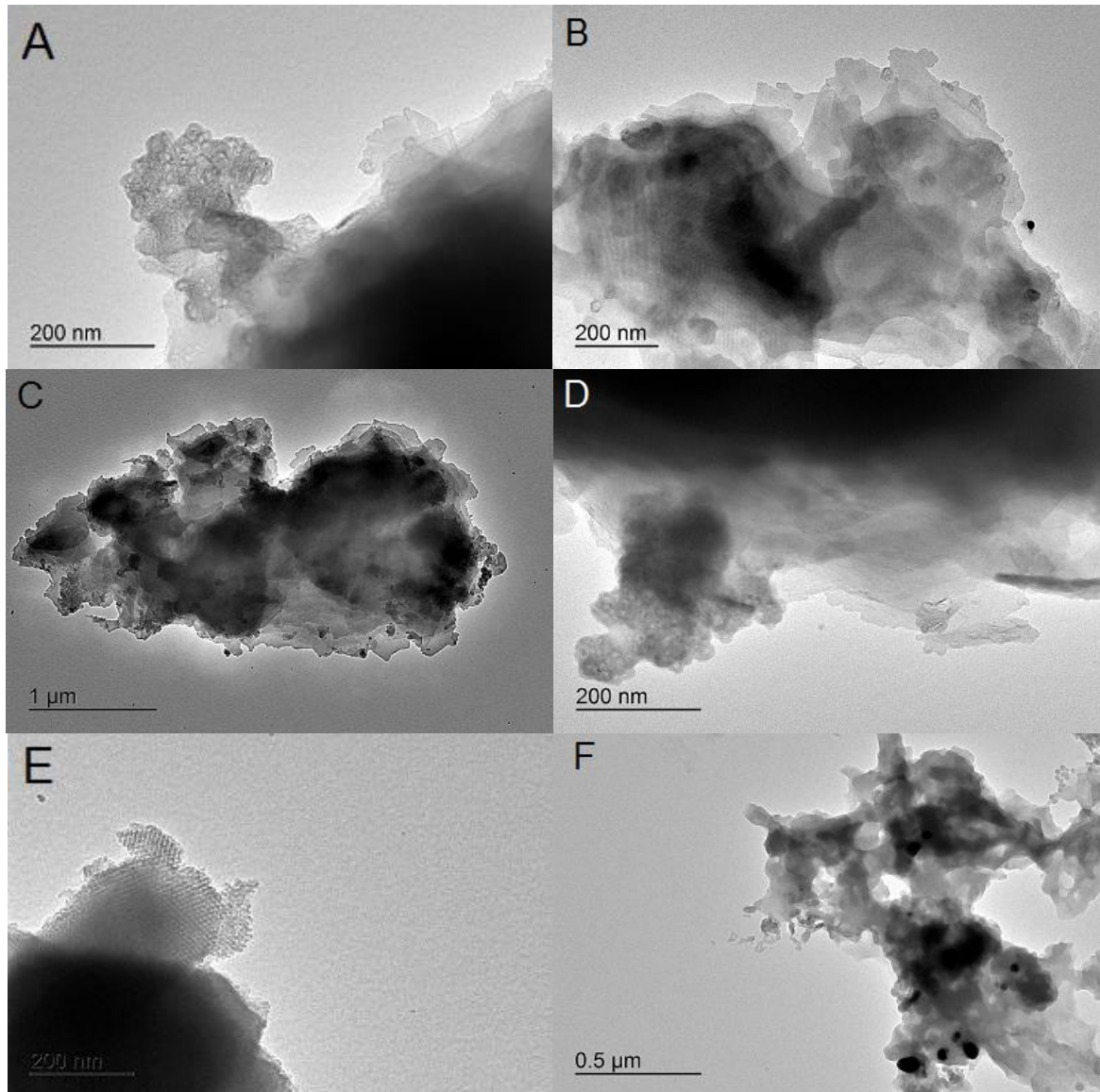
As imagens de campo escuro e as de campo claro das amostras +Ag/M/N e +Ag/E/N mostram que pode haver uma influência da temperatura de tratamento das lâminas na distribuição das partículas metálicas no polímero, pois as imagens das amostras da mufla (250 °C) apresentaram partículas mais espalhadas pela matriz e com tamanhos mais similares, enquanto as amostras da estufa (170 °C) apresentam grandes aglomerados em algumas partes do polímero e outras partes sem partículas visíveis. Esse efeito pode ser derivado, como já dito anteriormente, da criação dos grupos silanóis na superfície da lâmina; como a silanização é um processo dependente da temperatura, o que pode ter ocorrido foi que a temperatura da estufa tenha sido baixa demais, o que acarretou na formação de poucos silanóis disponíveis para os cátions prata se ligarem e isso ocasionou a baixa distribuição das partículas e a formação de grandes aglomerados.



**Figura 28:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras da mufla (A, B e C) e da estufa (D, E, e F).

Os dados obtidos nas imagens de microscopia também coincidem com os espectros de UV-vis e as difrações de raios X e parecem indicar que o tratamento térmico feito nas lâminas para melhorar a formação dos grupos silanóis também melhora a polimerização; como há mais grupos silanóis na superfície da lâmina, mais prata se liga a ela e, portanto, há mais pontos de crescimento do polímero, o que faz com que a polimerização ocorra de maneira mais ordenada graças às distâncias menores entre esses pontos. A figura 29 mostra imagens comparativas de amostras de mesmas concentrações de precursores que passaram pela mufla e pela estufa. Nas imagens da amostra tratada na mufla é possível ver algumas linhas

e estruturas levemente organizadas que podem ser os planos de organização das cadeias poliméricas, enquanto que nas amostras tratadas na estufa essas estruturas ocorrem com muito menos frequência e não é possível ver linhas.



**Figura 29:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras da mufla (A, B, C e D) e da estufa (E, e F). A escala da figura E é 200nm.

Diante do exposto até o momento temos que a obtenção de amostras contendo NPs de prata e polianilina sulfonada, tanto na forma de pó quanto depositada em lâminas de sílica é possível e ainda que a morfologia do material final pode ser controlada com o controle da relação molar entre os precursores utilizados e da temperatura de tratamento do substrato. Vale lembrar aqui que ainda existe

uma quantidade grande de experimentos a serem realizados, como, por exemplo, a obtenção de amostras na forma de pó sem a utilização do agente redutor, para uma melhor comparação com as modificações causadas nas amostras com a sua obtenção na forma de filme depositado, e isso será objeto de estudos posteriores.

Vale ainda ressaltar que o presente trabalho abra uma gama imensa de possibilidades de continuidade do tema, uma vez que é possível modificar tanto o metal (trocando-o por ouro, por exemplo) quanto o monômero, sendo este trabalho uma base para novos projetos que serão desenvolvidos dentro do Grupo de Química de Nanomateriais da UTFPR.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados demonstrados nesse trabalho, pode-se concluir que:

- A síntese de nanocompósitos de NPs de prata e ácido ortanílico polimerizado mostrou-se possível e simples e os produtos obtidos apresentaram as características que podem ser controladas com o controle das concentrações de precursores no meio reacional.

- É possível a obtenção de amostras tanto na forma de pó quanto na forma de filmes depositados em substratos apropriados.

- A temperatura de tratamento utilizada para preparação do substrato tem influência direta e determinante na qualidade dos filmes formados em amostras depositadas.

- O controle da qualidade e da morfologia do nanocompósito final obtido tem influência direta na sua estabilidade, uma vez que algumas amostras tiveram oxidação em menor extensão do que outras com a passagem do tempo de síntese.

## 7 REFERÊNCIAS

ANTONIASSI, Juliana L. *A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1ª edição. São Paulo, Artliber Editora, 2004

CHEN, B., MOKUME, M., LIU, C., HAYASHI, K. *Structure and localized surface plasmon tuning of sputtered Au nano-islands through thermal annealing*. *Vacuum*, 2014, 110, p. 94-101

COLSON, P., HENRIST, C., CLOOTS, R. *Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials*. *Journal of Nanomaterials*, 2013. p. 19.

CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, p. 86.

DESIREDDY, A., CONN, B.E., GUO, J., YOON, B., BARNETT, R.N., MONAHAN, B.M., KIRSCHBAUM, K., GRIFFITH, W.P., WHETTEN, R.L., LANDMAN, U., BIGIONI, T.P. *Ultrastable silver nanoparticles*. *Nature*, 2013, 501(7467), p.399-402.

DOMENÈCH, B., BASTOS-ARRIETA, J., ALONSO, A., MACANÁS, J., MUÑOZ, M. and MURAVIEV, D.N. *Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials*. *Ion Exchange Technologies*, 2012 .Prof. Ayben Kilislioglu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0836-8, InTech, DOI: 10.5772/51579. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/ion-exchange-technologies/bifunctional-polymer-metal-nanocomposite-ion-exchange-materials>

GHOSH, D., CHATTOPADHYAY, N. *Gold and silver nanoparticles based superquenching of fluorescence: A review*. Journal of Luminescence, 2015, 160, p. 223-232

HE, Z., QI S., ZHONG, X., MA, H., WANG, P., QIU, H. *Preparation and microwave-absorbing properties of silver-coated strontium ferrite with polyaniline via in situ polymerization*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 621, p. 194–200

JING, S., XING, S., YU, L., WU, Y., ZHAO, C. *Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid*. Materials Letters, 2007, 61, p. 2794 - 2797

KANGO, S., KALIA, S., CELLI, A., NJUGUNA, J., HABIBI, Y., KUMAR, R. *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review*. Progress in Polymer Science, 2013. 38(8), p. 1232-1261.

KILMARTIN, P.A., WRIGHT, G.A. *Photoelectrochemistry and spectroscopy of substituted polyanilines*. Synthetic Metals, 104, 1999, p. 145–156.

\_\_\_\_\_, P.A., WRIGHT, G.A. *Photoelectrochemical and spectroscopic studies of sulfonated polyanilines. Part II. Copolymers of orthonilic acid and substituted anilines*. Synthetic Metals, 1997. 88, p. 163-170.

LIN, Y.-W., WU, T.-M. *Synthesis and characterization of externally doped sulfonated polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites*. Composites Science and Technology, 69, 2009, p. 2559–2565.

LONGOBUCCO, G., FASANO, G., ZHARNIKOV, M., BERGAMINI, L., CORNI, S., RAMPI, M.A. *High stability and sensitivity of gold nano-islands for localized surface plasmon spectroscopy: Role of solvent viscosity and morphology*. Sensors and Actuators B, 2014. 191, p. 356–363.

MAIA, D.J., PAOLI, M.A. de, ALVES, O.L., ZARBIN, A.G.J., NEVES, S. *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras*. Química Nova, 23 (2), 2000.

MANNHEIMER, W.A. *Microscopia dos materiais*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais. 2002.

MEHL, H., *Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: Síntese e Caracterização*. 2011, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE: Paraná.

NYAGILO, J., CHANG, S.-H., WU, J., HAO, Y., DAVÉ, D.P. *Fiber-tip plasmonic resonators for label-free biosensing*. Sensors and Actuators B, 212, 2015, p. 225–228.

OLIVEIRA, M.M. *Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina : síntese, caracterização e propriedades*. 2005, Programa de Pós-Graduação em Química: Universidade Federal do Paraná.

PANDIYARAJAN, T., MANGALARAJA, R.V., KARTHIKEYAN, B. *Enhanced ultraviolet fluorescence in surface modified ZnO nanostructures: effect of PANI*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. 147, p. 280–285

PARK, C.-S., SHRESTHA, V.R., LEE, S.-S., KIM, E.-S. & CHOI, D.-Y. *Omnidirectional color filters capitalizing on a nano-resonator of Ag-TiO<sub>2</sub>-Ag integrated with a phase compensating dielectric overlay*. Sci. Rep., 2015. 5, 8467; DOI:10.1038/srep08467

ROSA, A.T.d., *Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e microanálise com raios-X de filme dielétricos crescidos termicamente sobre carbeto de silício*. U.F.d.R.G.d. Sul, Editor. 2008: Porto alegre.

SADROLHOSSEINI, A.R., NOOR, A. S. M. and MOHD, M.M. *Application of Surface Plasmon Resonance Based on a Metal Nanoparticle*. Plasmonics - Principles and



*Applications*, 2012. Dr. Ki Young Kim (Ed.), ISBN: 978-953-51-0797-2, InTech, DOI: 10.5772/51219. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/plasmonics-principles-and-applications/application-of-surface-plasmon-resonance-based-on-a-metal-nanoparticle>

SALA, O. *I2: uma molécula didática*. Química Nova, 2008, 31(4), p. 914-920.

SARAUJI, D., XU, C., DIETZEL, B., SCHULZ, B., LISDAT, F. *Differently substituted sulfonated polyanilines: The role of polymer compositions in electron transfer with pyrroloquinoline quinone-dependent glucose dehydrogenase*. Acta Biomaterialia, 2013, 9, p. 8290-8298.

SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L. A., TORRESI, S. I. C., *Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy*. Electrochim. Acta, v. 44, p. 1887, 1999.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. & STANLEY, R.C. *Fundamentos da Química Analítica*. Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo, Ed.Thomson, 2007.

WUSHUANG, B., FEI, N., ZHENG, J., SHENG, Q. *Novel silver nanoparticle-manganese oxyhydroxide-graphene oxide nanocomposite prepared by modified silver mirror reaction and its application for electrochemical sensing*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014. 6, p. 5439-5449.

XUEMEI, Z., GANG, L., JIAGUO, Y., WENHONG, F. *Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light*. J. Mater. Chem., 2012, 22, p. 21337-21354

YANG, X., JUHUA, L., WEI, Y., JIANGUANG, X., TAO, L. *Preparation of reduced graphene oxide/flake carbonyl iron powders/polyaniline composites and their enhanced microwave absorption properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 636, p. 310–316

ZARBIN, A.J.G. *Química de (nano)materiais*. Química Nova, 2007. 30.