

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

GEORGE RICARDO SANTANA ANDRADE

HÍBRIDOS DE ZnO AUTO-ORGANIZADO NA FORMA DE
ESTRELAS E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ag, Au): SÍNTESE
CONTROLADA E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA E
ANTIBACTERIANA

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

HÍBRIDOS DE ZnO AUTO-ORGANIZADO NA FORMA DE
ESTRELAS E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ag, Au): SÍNTESE
CONTROLADA E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA E
ANTIBACTERIANA

GEORGE RICARDO SANTANA ANDRADE

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. IARA DE FÁTIMA GIMENEZ

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ PEREIRA DA COSTA

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

A553h Andrade, George Ricardo Santana
Híbridos de ZnO auto-organizado na forma de estrelas e nanopartículas metálicas (Ag, Au) : síntese controlada e avaliação fotocatalítica e antibacteriana / George Ricardo Santana Andrade ; orientador lara de Fátima Gimenez. - São Cristóvão, 2016.

147f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 20156.

1. Óxido de zinco. 2. Compostos metálicos. 3. Nanocompósitos (Materiais). 4. Fotocatálise. 5. Bactericidas. I. Gimenez, lara de Fátima, orient. II. Título.

CDU 549.518

"HÍBRIDOS DE ZnO AUTO-ORGANIZADO NA FORMA DE ESTRELAS E
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ag, Au): SÍNTESE CONTROLADA E
AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA E ANTIBACTERIANA"

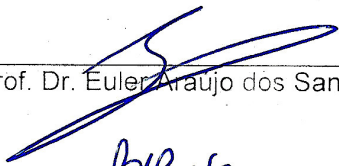
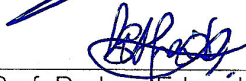
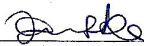
George Ricardo Santana Andrade

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof.ª. Dra. Iara de Fátima Gimenez


Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos
Prof. Dr. Luis Eduardo Almeida
Prof.ª. Dra. Zaine Teixeira Camargo
Prof. Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2016

“O homem é do tamanho do seu sonho.”

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- À Prof. Dra. Iara de Fátima Gimenez pela orientação desde a minha iniciação científica. Gostaria de expressar a minha mais profunda gratidão e respeito a minha orientadora por todo o incentivo, disponibilidade, apoio e a empatia com que recebeu as minhas ideias durante todo esse tempo. Muito obrigado!
- Aos professores e técnicos do Departamento de Química, Física e Engenharia de Materiais pela contribuição desde a minha formação até auxílios rotineiros de laboratório. Gostaria de agradecer especialmente: ao Prof. Dr. Nivan Bezerra (DQI/UFS) pela colaboração em trabalhos na Química Teórica; ao Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida (DCEM/UFS) pelo suporte e colaborações durante todos estes anos; à Prof. Dra. Eliane Midori (DQI/UFS) por gentilmente ceder seu laboratório para algumas caracterizações de nossas amostras; à Prof. Dra. Zaine Teixeira (DQI/UFS) pela colaboração.
- Ao colaborador Zenon Machado e seu orientador Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa (UNIT) pelos testes de ação bactericida das amostras preparadas. Agradeço também ao Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa pelas medidas de HRTEM das amostras de óxido de zinco, por todas as discussões e colaborações e, principalmente, pela amizade.
- Aos professores Isabel Pastoriza-Santos e Jorge Pérez-Juste pela orientação e por disponibilizarem a estrutura do *Colloid Chemistry Group* (CQG/uVigo)

durante meu estágio de doutorado na Espanha. Agradeço especialmente aos amigos Stefanos Mourdikoudis (obrigado pelo treinamento no JEOL JEM-1010), Lakshminarayana Polavarapu (obrigado pela colaboração e co-orientação durante meu estágio de doutorado), Mariana Chirea, Guangchao Zheng, Eugenio Riva, Mauricio Regalado e Carmen Vázquez pela acolhida e por todos os momentos de descontração. ¡**Muchas gracias!**

- Aos Laboratórios Multiusuários DCEM/P²CEM/UFS (DRX, UV-vis e PL) e DFI/NPGFI/UFS (UV-vis e PL das amostras sólidas) e Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários DQI/UFS (FTIR) por disponibilizarem seus equipamentos para a caracterização das amostras.
- Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS) por disponibilizar sua estrutura para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Medidas realizadas pelo projeto número 82.
- Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) por disponibilizar sua estrutura para medidas de MET e pelo treinamento no JEOL 2100.
- Ao *Centro de Apoio Científico-Tecnológico á Investigación* (CACTI/uVigo) por disponibilizar sua estrutura para as medidas de MEV e ao José Benito Rodríguez pelo treinamento no JEOL JEM-1010.

- A todos os colegas e amigos do P2CEM e Quibiom, em especial a Charlene (obrigado pela colaboração no nosso artigo das proteínas), Cristiano, Douglas, Diego, Genelane, Genilma, Jamilly, José Carlos, Mirna (obrigado pelo convite para colaborar na aplicação do seu material), Vivi e Yane.
- A Cristiane Nascimento pela amizade e colaboração desde a graduação. Espero que nossa parceria continue assim por muito tempo. Agradeço também à minha querida amiga Gabriela Borin por todo o apoio e amizade. À amiga e colaboradora de sempre Cyntia D'Angelis pelos diversos trabalhos que fizemos/estamos fazendo juntos.
- Ao povo brasileiro que indiretamente contribuiu com a minha formação toda vez que pagou os inúmeros impostos e taxas que são cobrados nesse país. Ao CNPq (140239/2013-8), CAPES (Proc. 7915-13-6) e FAPITEC (Nº Fundect: 10223.368) por repassarem essa verba em forma de bolsas e auxílios.

MUITO OBRIGADO!!

Resumo da Tese apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

HÍBRIDOS DE ZnO AUTO-ORGANIZADO NA FORMA DE ESTRELAS E
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (Ag, Au): SÍNTESE CONTROLADA E
AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA E ANTIBACTERIANA

George Ricardo Santana Andrade

Março/2016

Orientadora: Prof^ª. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Neste trabalho, micropartículas de óxido de zinco (ZnO) com morfologia de estrela foram preparadas à temperatura ambiente por um método novo e simples e decoradas com nanopartículas de ouro (AuNPs) e prata (AgNPs). A presença de tiourea durante a precipitação do ZnO em meio alcalino permitiu o controle do tamanho e forma e a funcionalização da superfície com íons tiocianato (SCN^-). Uma série de imagens de MET da amostra preparada em pH 12 sugere que as partículas crescem de acordo com o mecanismo conhecido como “coalescência orientada”. O espectro de emissão destas partículas mostrou uma característica interessante: a posição da banda de emissão pode ser ajustável alterando o comprimento de onda de excitação. AuNPs e AgNPs foram sintetizadas *in situ* na superfície do ZnO pelo método da fotorredução,

sendo que a simples mudança nas proporções ZnO/AgNO₃ ou ZnO/HAuCl₄ é capaz de controlar os diâmetros médios das partículas. A presença dos íons SCN⁻ na superfície do semicondutor impede o crescimento incontrolável de nanopartículas de Ag em diferentes morfologias e elevados graus de polidispersidade. DRX, MEV, MET, FTIR, UV-vis-NIR e PL foram utilizados para a caracterização da estrutura, morfologia e as propriedades ópticas de nanoestruturas puras e híbridos. Finalmente, as nanoestruturas híbridas ZnO/Ag apresentaram performance superior para aplicações em fotocatalise e atividade bactericida quando comparadas com o ZnO puro. Neste trabalho, foi estudada a fotodegradação de uma solução aquosa de azul de metileno sob irradiação UVA e a atividade bactericida foi testada para 4 estirpes bacterianas, incluindo as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e Gram-negativas *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853).

Palavras Chaves: Óxido de zinco, nanopartículas metálicas, materiais híbridos, fotocatalise e atividade bactericida.

Abstract of Thesis presented to P2CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

HYBRID NANOSTRUCTURES BASED ON STAR-SHAPED ZnO AND METAL
NANOPARTICLES (Ag AND Au) FOR ENHANCED PHOTOCATALYSIS AND
ANTIBACTERIAL ACTIVITY.

George Ricardo Santana Andrade

March/2016

Advisor: Prof^a. Dra. Iara de Fátima Gimenez

Co-advisor: Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa

Department: Materials Science and Engineering

Zinc oxide (ZnO) microparticles with a star-shaped morphology have been synthesized by a novel and simple room-temperature method and decorated with gold (GNP) and silver (SNP) nanoparticles for enhanced photocatalysis and bactericide applications. The presence of thiourea during the precipitation of ZnO in alkaline conditions allowed the control of morphological features (e.g. average size and shape) and the surface functionalization with thiocyanate ions (SCN^-). TEM images of the sample prepared at pH 12 suggest that the particles grow according to the oriented attachment mechanism. The emission spectra of these particles showed an interesting feature: the emission band position can be tunable by changing the excitation

wavelength. SNPs and GNPs were prepared onto ZnO surface by a photoreduction method and it was found that their sizes can be easily controlled by changing the ZnO/AgNO₃ or ZnO/HAuCl₄ ratios. The presence of SCN⁻ on the semiconductor surface prevents uncontrollable growth of Ag nanoparticles into different morphologies and high degrees of polydispersity. XRD, SEM, TEM, FTIR, UV-vis-NIR and PL were employed for characterizing the structure, morphology and optical properties of as-obtained pure and hybrid nanostructures. Finally, the hybrid ZnO/Ag particles show plasmon-enhanced performance for applications in photocatalysis and antibacterial activity than the pure ZnO counterpart. In this work, it was studied the photodegradation of an aqueous methylene blue solution under UV-A irradiation and antibacterial activity toward 4 bacterial strains, including Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 and ATCC 33591) and Gram-negative bacteria *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853).

Keywords: Zinc oxide, hybrid materials, metal nanoparticles, photocatalysis, antibacterial activity

- LISTA DE FIGURAS -

Figura 1 - Progresso da cinética de crescimento de nanocristalinos com base no mecanismo chamado Coalescência Orientada.....	10
Figura 2 – Ilustrações do crescimento de diversas nanoestruturas através do mecanismo de crescimento da Coalescência Orientada ou <i>Oriented Attachment</i>	11
Figura 3 – Mecanismo de fotodeposição de nanopartículas metálicas em semicondutores óxidos. Onde, BC = banda de condução, BV = banda de valência, h^+ = buraco e e^- = elétron.....	14
Figura 4 - Representação esquemática da oscilação dipolar da nuvem eletrônica em nanopartículas metálicas (esferas metálicas no limite $R \ll \lambda$).....	16
Figura 5 - Espectro de absorção no UV-vis de soluções de tioureia em diferentes valores de pH.....	37
Figura 6 - DRX das amostras preparas em diversos valores de pH	39
Figura 7 - Difratoograma de raios X da amostra preparada na presença de ureia. Os picos centrados em picos centrados em $2\theta = 31,74^\circ, 34,38^\circ, 36,22^\circ, 47,52^\circ, 56,56^\circ, 62,80^\circ, 67,85^\circ$ e $68,9^\circ$ correspondem a planos de uma fase de ZnO tipo wurtzita.....	41
Figura 8 - Espectros de infravermelho da tioureia e demais produtos preparados em diferentes valores de pH.....	44

Figura 9 - Imagem de MET da amostra preparada com pH 8 com diferentes magnificações.	45
Figura 10 – Imagens de MET de amostras crescidas em diferentes valores de pH: (A) 9, (B e C) 10 e (D) 11.	46
Figura 11 – Imagens de MET da amostra crescida em pH 12. A figura (A) mostra a automontagem de nanopartículas formando um núcleo mais denso. A automontagem segue a mesma direção cristalográfica, como mostra a aproximação na figura (B). As figuras (C, D e E) mostram etapas subsequentes do crescimento da partícula, enquanto a figura (F) mostra uma região com maior concentração de estrelas.	48
Figura 12 – Imagens de MET para a amostra preparada em pH 12 em diferentes tempos reacionais: (A) 5 min e (B) 15 min.	49
Figura 13 – DRX da amostra crescida em pH 12 após tratamento térmico a 150 °C por 48h.	51
Figura 14 – Imagens de MET (A e B) e MEV (C e D) da amostra crescida em pH 12 após tratamento térmico a 150 °C por 48h.	52
Figura 15 - Espectros de emissão para as amostras preparadas em diferentes valores de pH	55
Figura 16 – Posição da banda de emissão <i>versus</i> comprimento de onda de excitação utilizado.	57

Figura 17 – Difratoogramas de raios X de pó do ZnO(t), ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2.....	61
Figura 18 – Imagens de MET dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag preparadas com diferentes concentrações de nitrato de prata. Amostras (A-C) ZnO(t)/Ag0.05 ([AgNO ₃] = 0,05 µmol.L ⁻¹), (D-F) ZnO(t)/Ag0.1 ([AgNO ₃] = 0,1 µmol.L ⁻¹) e (G-I) ZnO(t)/Ag0.2 ([AgNO ₃] = 0,2 µmol.L ⁻¹).....	63
Figura 19 – Espectro de absorção no UV-vis da amostra de ZnO(t) e dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag.....	65
Figura 20 - Espectro de emissão da amostra de ZnO(t) e dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag.....	66
Figura 21 - Espectro de infravermelho da amostra de ZnO(t), ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2.....	68
Figura 22 - Imagens de MET de ZnO(sp) preparado na ausência de agentes passivantes. É evidente que partículas de ZnO são formadas com uma morfologia em forma de estrela, no entanto, as partículas são geralmente maiores do que o ZnO(t) e vários deles apresentam uma formação incompleta (por exemplo, número de braços).	69
Figura 23 – Imagens de MET do nanocompósito híbrido ZnO(sp)/Ag0.2. As setas em azul mostram a localização de nanopartículas de prata com diferentes morfologias (tais como esferas, cilindros e placas).	70
Figura 24 - Espectro de absorção no UV-vis da amostra de ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2.....	71

Figura 25 – Mudanças temporais no espectro de absorção de soluções aquosas de azul de metileno submetidas a: (A) irradiação UV-A em contato com o nanocompósito híbrido ZnO(t)Ag0.05; (B) irradiação UV-A em contato com ZnO(t); (C) irradiação UV-A (teste de fotólise) e (D) em contato com o fotocatalisador ZnO/Ag0.05 protegido da luz UV-A (teste de adsorção).....	73
Figura 26 - Eficiência de degradação fotocatalítica (C/C_0) para o teste de fotocátalise do ZnO e ZnO(t)/Ag0.05, teste de adsorção ao abrigo da luz UV-A e a reação de descolorização na ausência de fotocatalisador.	74
Figura 27 – Mecanismo proposto de transferência de elétrons dos fotocatalisadores híbridos ZnO/Ag e captura de elétrons pelas nanopartículas de prata para a formação de espécies oxigenas reativas.	76
Figura 28 – Porcentagem de inibição bacteriana versus concentração de ZnO para as bactérias <i>S. aureus</i> (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e <i>P. aeruginosa</i> (ATCC 27853) na presença de (A) ZnO(t) puro e do (B) nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05.	78
Figura 29 – Imagens de MET de sistemas híbridos ZnO/Au: ZnO/Au200 (A-C), ZnO/Au100 (D-F) e ZnO/Au25 (G-I).	82
Figura 30 - Distribuição de tamanhos de sistemas híbridos: ZnO/Au25 (A), ZnO/Au100 (B) e ZnO/Au200 (C).	82
Figura 31 – Espectro de absorção no UV-vis-NIR de ZnO(t) e dos sistemas híbridos ZnO/Au.....	83

Figura 32 - Espectros de emissão de ZnO(t) e dos sistemas híbridos ZnO/Au. De cima para baixo: ZnO(t), ZnO/Au25, ZnO/Au100 e ZnO/Au200. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um comprimento de excitação de 390 nm.	85
Figura 33 – Imagens de MET para a amostra ZnO/Au25(sl).	86
Figura 34 – Espectro de absorção no UV-vis-NIR da amostra ZnO/Au25(sl).	87

- ANEXOS -

Figura A1 – Espectros de emissão para as amostras preparadas em diferentes valores de pH.	120
Figura A2 – Imagens de MET do nanocompósito híbrido ZnO(sp)/Ag0.2.	121
Figura A3 – Ajuste de cinética de pseudo-primeira ordem para os dados de fotocatalise do corante AM na presença de ZnO/Ag0.05.	122

- LISTA DE TABELAS -

Tabela 1 – Descrição das amostras preparadas: nomenclatura da amostra, valor do pH utilizado durante a síntese, agente passivante e tratamento térmico.	25
Tabela 2 – Concentração final da solução aquosa de AgNO_3 e agente estabilizante usado para preparar as partículas híbridas de ZnO/Ag	26
Tabela 3 – Volume e concentração final de HAuCl_4 e nomenclatura utilizada para as amostras.	28
Tabela 4 – Concentração inibitória mínima (MIC) do ZnO(t) puro e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05 contra bactérias Gram-Positivas <i>Staphylococcus aureus</i> e Gram-negativas <i>Pseudomonas aeruginosa</i> expressas por $\mu\text{g/mL}$	79

- LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS -

AgNPs	- Nanopartículas de prata
AgNO ₃	- Nitrato de prata(I)
AM	- Azul de metileno
AuNPs	- Nanopartículas de ouro
<i>Bandgap</i>	- Banda proibida
BC	- Banda de condução
BET	- Brunauer, Emmett e Taller
<i>Bulk</i>	- O termo <i>bulk</i> se refere a materiais com uma extensão grande em comparação com o comprimento de onda da luz em todas as três dimensões (materiais macrocristalinos).
BV	- Banda de valência
cfc	- Estrutura cúbica de face centrada
cfu	- Do inglês <i>Colony Forming Units</i> ou unidade formadora de colônias.
DRX	- Difractometria de raios X

e^-	- Elétron
EDA	- Etanodiamina
$E_g(\infty)$	- Energia do <i>bandgap</i> do material tipo <i>bulk</i>
$E_{g\,eff}$	- Energia efetiva do <i>bandgap</i> do material na escala manométrica.
eV	- Elétron-volt
FL	- Fotoluminescência
FTIR	- Do inglês, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier)
GaN	- Nitreto de gálio
h^+	- Buraco
HMTA	- Hexametilenotetramina
JCPDF	- Do inglês <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LSPR	- Do inglês <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> (Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada)
m_e	- Massa efetiva do elétron

MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
m_h	- Massa efetiva do buraco
MIC	- Do inglês <i>minimum inhibitory concentration</i> (concentração inibitória mínima)
ε	- Constante dielétrica do <i>bulk</i>
NIR	- Do inglês <i>near-infrared</i> (infravermelho próximo)
OA	- <i>Oriented Attachment</i> ou coalescência orientada.
Qdots	- <i>Quantum dots</i> (ou pontos quânticos)
ROS	- Do inglês <i>reactive oxygen species</i> (com tradução literal, espécies oxigenadas reativas)
SERS	- Do inglês <i>Surface-enhanced Raman Spectroscopy</i> (Espectroscopia Raman amplificada por superfície)
SCN ⁻	- Íons tiocianato
SPR	- Do inglês <i>surface plasmon resonance</i> (ressonância de plasmon de superfície)

- UV-A - Radiação ultravioleta entre 400-320 nm.
- UV-vis - Espectroscopia de absorção no UV-visível
- UV-vis-NIR - Espectroscopia de absorção no UV-visível-infravermelho próximo
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - Acetato de zinco

- SUMÁRIO -

RESUMO DA TESE	VI
ABSTRACT OF THESIS.....	VIII
- LISTA DE FIGURAS -	X
- LISTA DE TABELAS -	XV
- LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS -	XVI
- SUMÁRIO -	XX

CAPÍTULO I..... 1

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO II..... 6

REVISÃO DA LITERATURA.....6

2.1. APRESENTAÇÃO.....7

2.2. ZNO: ASPECTOS GERAIS DE SÍNTESE, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES7

2.3. SISTEMAS HÍBRIDOS BASEADOS EM SEMICONDUTORES ÓXIDOS E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS12

2.4. RESSONÂNCIA PLASMÔNICA E LUMINESCÊNCIA ACOPLADA AOS PLASMONS.....15

2.4.1. Ressonância plasmônica em metais nobres..... 15

2.4.2. Luminescência acoplada aos plasmons..... 17

CAPÍTULO III	20
OBJETIVOS.....	20
3.1. OBJETIVO GERAL	21
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
 CAPÍTULO IV.....	23
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	23
4.1. SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS BASEADAS EM ZNS, ZNO E Zn(OH)_2	24
4.2. TRATAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA PREPARADA EM PH 12.	24
4.3. SÍNTESE DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS BASEADAS EM ZNO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	25
4.4. SÍNTESE DE PARTÍCULAS HÍBRIDAS BASEADAS EM ZNO E NANOPARTÍCULAS DE OURO.	27
4.5. TESTE DE DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AZUL DE METILENO.	28
4.6. TESTE DA ATIVIDADE BACTERICIDA DAS AMOSTRAS DE ZNO COM E SEM NANOPARTÍCULAS DE PRATA	29
4.7. CARACTERIZAÇÃO	31
4.7.1. Difração de raios X de pó:	31
4.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho	31
4.7.3. Fotoluminescência.....	32
4.7.4. Espectroscopia de Absorção no UV-vis	32
4.7.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
4.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM)	33
4.7.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
 CAPÍTULO V	34

RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
- SUBCAPÍTULO 5.1 -	35
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$: ESTUDO DA VARIAÇÃO DE PH, TEMPO DE SÍNTESE, AGENTE PASSIVANTE E TRATAMENTO TÉRMICO.....	35
- SUBCAPÍTULO 5.2 -	60
SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS BASEADOS EM MICROESTRELAS DE ZnO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE E ATIVIDADE BACTERICIDA.....	60
5.2.1. <i>Apresentação</i>	60
5.2.2. <i>Resultados e discussão</i>	60
- SUBCAPÍTULO 5.3 -	80
SÍNTESE DE CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS HÍBRIDOS BASEADOS EM MICROESTRELAS DE ZnO E NANOPARTÍCULAS DE OURO	80
5.3.1. <i>Apresentação</i>	80
5.3.2. <i>Resultados e discussões</i>	80
 CAPÍTULO VI	 88
CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
 CAPÍTULO VII	 92
TRABALHOS FUTUROS	92
 CAPÍTULO VIII	 94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

CAPÍTULO IX..... 119

ANEXOS 119

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

- Capítulo I -

INTRODUÇÃO

Sistemas híbridos baseados na combinação de um semicondutor óxido metálico e nanopartículas de metal nobre têm sido extensivamente estudados devido à possibilidade de melhoramento de algumas propriedades funcionais, tornando-os adequados e desejáveis para aplicações em diversas áreas tais como a conversão de energia solar, optoeletrônica, detecção química e biológica, remediação ambiental e catálise [1]. Este comportamento vem da capacidade que nanopartículas metálicas apresentam em aumentar o campo de incidência local e a densidade local de estados na interface semicondutor-metal por (1) promover a criação de pares de portadores de carga induzida pelo efeito da ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*), (2) aumentar a eficiência de separação de portadores de carga e (3) estender a absorção de luz para a região do visível [2,3].

Entre os semicondutores de óxido metálico, o óxido de zinco (ZnO) tem sido intensamente estudado ao longo das últimas décadas devido às suas propriedades únicas, as quais são resultado de um *bandgap* direto largo de 3,37 eV e uma elevada energia de ligação de éxciton de 60 meV. Além disso, devido à natureza polar da estrutura hexagonal tipo wurtzita [4] combinada com diferentes condições de síntese, o crescimento de ZnO pode ser facilmente controlado em solução, conduzindo a uma larga gama de morfologias anisotrópicas, incluindo hastes, fios, flocos de neve, estrelas e flores [5]. Entre todas estas nanoestruturas 3D, micro/nanoestrelas exibiram as propriedades mais aprimoradas, especialmente para aplicações em catálise [6].

Uma vez que forma e tamanho são modificadores de propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas deste tipo de partícula, várias metodologias têm sido empregadas para preparar partículas de ZnO, tais como, deposição por laser pulsado sob alta pressão [7], deposição por banho químico [8], sínteses solvotérmicas [9], deposição por vapor químico [10,11], microondas [12], sínteses utilizando substratos como o GaN (nitreto de gálio) [13], evaporação térmica e oxidação térmica [14] entre outros. Entretanto, a técnica do crescimento em solvente vem se mostrando uma das técnicas mais efetivas no controle da distribuição de tamanhos dos nanocristais e, conseqüentemente, das propriedades funcionais das partículas.

No entanto, algumas aplicações de ZnO são limitadas devido à rápida taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e a sua absorção na região ultravioleta [15]. No entanto, estes problemas podem ser resolvidos com sucesso através da dopagem catiônica ou aniônica ou pela modificação da superfície com nanopartículas de metais nobres. Por exemplo, Deng et al. melhoraram o desempenho fotocatalítico, em relação a degradação de corantes orgânicos, de microcilindros de ZnO decorando a superfície deste semiconductor com nanopartículas de Ag (AgNPs) [16]. Em outro estudo, Zu et al. incorporaram nanopartículas de ouro em mesocristais de ZnO, propiciando a formação de um material com elevada área superficial, condutividade eletrônica melhorada, interfaces de transferência de carga eficazes e performance superior como sensor de gás em relação ao ZnO puro [17]. Este efeito pode ser resultado da criação de um campo elétrico localizado e a vibração óptica pelo SPR da partícula plasmônica na interface metal-semiconductor, permitindo o estabelecimento da barreira de Schottky para facilitar a separação dos portadores de carga, a absorção de luz na região do visível e melhorando a geração de espécies reativas oxigenadas (ROS, do inglês *Reactive oxygen species*) [2,5].

Vários relatos na literatura mostraram a capacidade que sistemas híbridos ZnO/Ag e ZnO/Au apresentam para aplicações tais como detecções químicas e gasosas [17–20], SERS (do inglês *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície) [3,16], remediação ambiental [21], na geração de hidrogênio sob irradiação solar [22] e células solares [23,24]. Sistemas híbridos ZnO/Ag e ZnO/Au também são interessantes para bioaplicações devido às suas propriedades ambientalmente amigáveis. Por exemplo, em um trabalho recente Manna *et al.* adicionaram nanoestruturas ZnO/Ag a tecidos de algodão, o que possibilitou a fabricação de materiais macios com propriedades melhoradas de autolimpeza sob luz visível e eficácia contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas [25]. A contribuição das nanopartículas de prata nas propriedades antibacterianas de materiais de ZnO é baseada no melhoramento da produção de ROS, os quais induzem o dano celular e até mesmo a morte celular (apoptose), através da melhoria da separação de portadores de carga. Além disso, a lixiviação de íons Ag^+ e a fixação direta na superfície das células, promovendo variações na permeabilidade da membrana, são apontados como auxiliares da atividade antibacteriana [26].

Neste trabalho, sistemas híbridos baseados em ZnO/Ag e ZnO/Au foram preparados e os sistemas que continham nanopartículas de prata foram aplicados para fotocatalise do corante azul de metileno e como agente bactericida em colônias de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Para uma melhor compreensão do trabalho, o capítulo V (Resultados e Discussão) será dividido em 3 partes. Na primeira parte, serão apresentados os resultados referentes à síntese controlada de partículas de ZnO/ $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Tais partículas foram preparadas por um método novo de precipitação à temperatura ambiente na presença de tioureia e apresentaram morfologia e propriedades ópticas distintas quando a síntese foi realizada em diferentes valores de pH (8-12). Na

segunda parte do trabalho, sistemas híbridos baseados em ZnO com morfologia em forma de estrela e nanopartículas de prata foram preparados por um método fácil fotorredução (íons Ag^+ foram reduzidos *in situ* sobre a superfície do semicondutor por elétrons fotogerados). Análises de UV-vis-NIR, fotoluminescência, DRX e MET mostram a presença de AgNPs, as quais podem ter o seu tamanho e morfologia alterados através da variação da concentração de AgNO_3 e agente estabilizante utilizado durante a preparação de partículas de ZnO. Finalmente, os sistemas híbridos ZnO/Ag mostraram um desempenho melhorado em aplicações de fotocatalise e antibacterianas quando comparada com o ZnO puro. Assim, as amostras foram aplicadas para degradar o corante azul de metileno e a atividade antibacteriana foi estudada utilizando as bactérias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e bactérias Gram-negativas *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853). Já o terceiro subcapítulo mostra resultados prévios de síntese e caracterização de sistemas híbridos ZnO/Au.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

- Capítulo II -

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Apresentação

Inicialmente, neste capítulo, serão abordados temas relacionados ao óxido de zinco tais como características químicas e físicas gerais, métodos de sínteses e a relação entre morfologia e propriedades funcionais. Em seguida, será mostrado como propriedades do óxido de zinco podem ser alteradas ou ampliadas com a adição de nanopartículas metálicas. Por fim, será descrito brevemente o fenômeno da ressonância de plasmon de superfície, característica inerente às nanopartículas de metais nobres quando entram em contato com a luz, e como esta característica se relaciona com as propriedades luminescentes de partículas semicondutoras.

2.2. ZnO: aspectos gerais de síntese, morfologia e propriedades

O desenvolvimento de estratégias para a síntese controlada de nanoestruturas semicondutoras tem atraído ampla atenção de pesquisadores por causa de sua importância para pesquisa básica e suas aplicações práticas [27]. O tamanho e a forma de materiais em nanoescala proporciona uma maneira eficaz de se controlar muitas propriedades físicas, incluindo a condutividade térmica e elétrica, luminescência, propriedades magnéticas, atividade catalítica, entre outras [28,29]. Neste contexto, nanomateriais baseados em óxidos de zinco vêm se destacando por apresentarem

propriedades únicas entre os semicondutores do seu grupo. O ZnO é um semicondutor opticamente transparente do grupo II-VI com estrutura hexagonal wurtzita, pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 ($P6_3mc$) [30], que apresenta fortes propriedades piezoelétricas e piroelétricas, as quais permitem a aplicação deste material em sensores piezoelétricos e atuadores mecânicos [31]. Além disso, o ZnO apresenta um *bandgap* largo de 3,37 eV, sendo adequado para aplicações em optoeletrônica [32]. A alta energia de ligação do éxciton em cristais de ZnO (60 meV) pode garantir emissões excitônicas eficientes à temperatura ambiente e emissão no ultravioleta para nanopartículas e filmes finos [33].

As propriedades ópticas e eletrônicas para este tipo de material têm relação direta com a morfologia e tamanho das partículas. Desta forma, alterando alguns parâmetros de síntese, tais como, composição, natureza química do agente passivante, solventes, pH e tempo de síntese, estes nanomateriais podem apresentar formas, estruturas e tamanhos diferenciados e, conseqüentemente, propriedades distintas. Um exemplo relatado por Fang *et al.* mostrou que a morfologia de nanoestruturas de ZnO está intimamente ligada com o biotemplate (gelatina) e as diferentes substâncias alcalinas (NaOH, EDA, ureia e HMTA) utilizados durante a síntese [34]. Os resultados sugeriram que os diferentes centros de coordenação destas substâncias com íons Zn^{2+} eram responsáveis pela alteração na morfologia das nanoestruturas de ZnO. Os autores reportaram a presença de nanofolhas, microcilindros, microfolhas e prismas hexagonais quando a reação era realizada na presença de NaOH, EDA (etanodiamina), ureia e HMTA (Hexametenotetramina), respectivamente.

Várias outras morfologias para partículas de ZnO têm sido reportadas. Zhang *et al.* demonstraram a síntese de partículas de ZnO com morfologias que se assemelhavam a flores (chamadas nos artigos como “nanoflores de ZnO”) após um

tempo de reação de 13h a 180 °C em heptano [35]. Em outro trabalho, Masuda *et al.* demonstraram a síntese de partículas com morfologia semelhante em condições mais brandas de síntese [36]. Usando irradiação micro-ondas à baixa temperatura, Cho *et al.* desenvolveram um método simples e rápido para preparar partículas de ZnO com outras morfologias 2D e 3D, incluindo nanocilindros, nanoagulhas, nanovelas (*nanocandles*), nanodiscos, nanonuts (morfologia semelhante a amendoins), microestrelas entre outras [37].

Vários trabalhos na literatura mostram que o ZnO com diferentes morfologias anisotrópicas são formadas principalmente pela agregação ordenada de nanopartículas menores, de acordo com um mecanismo de crescimento conhecido como “Coalescência Orientada” ou “*Oriented Attachment*” (OA) [38–42]. Este mecanismo se dá pela automontagem de unidades de partículas primárias menores, as quais podem permanecer com estrutura e propriedades originais ou podem produzir novos objetos com propriedades versáteis [43]. Dessa forma, esse processo tem como força motriz a eliminação de partículas que apresentam energia superficial elevada. A Figura 1 mostra de forma simplificada o mecanismo de crescimento de nanopartículas segundo OA. Inicialmente, há colisão entre nanopartículas, assim como moléculas, e, caso estes “blocos de construção” apresentem a mesma orientação cristalográfica, elas coalescem formando partículas maiores [39–41,43].

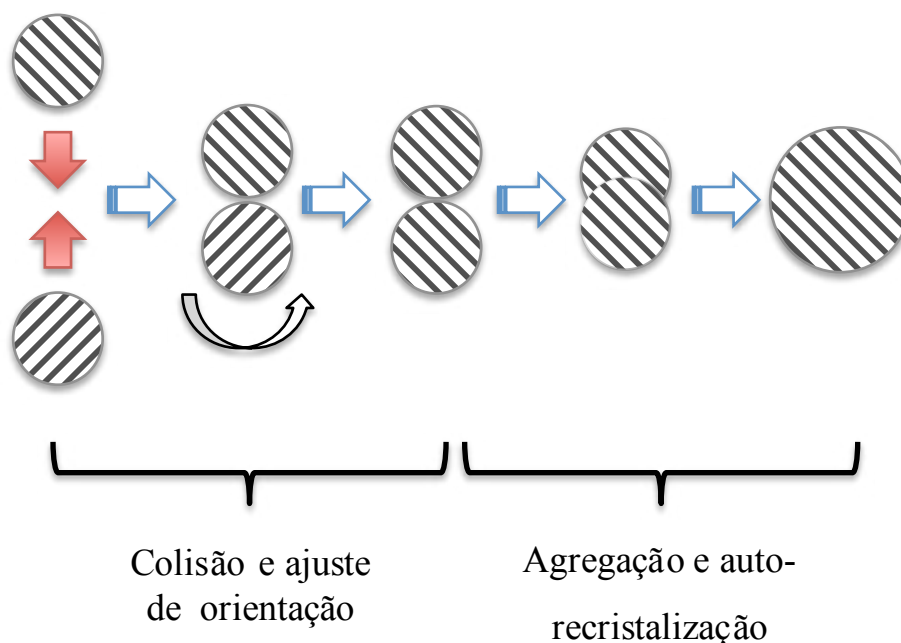


Figura 1 - Progresso da cinética de crescimento de nanocristalitos com base no mecanismo da Coalescência Orientada.

A Figura 2 ilustra o crescimento de diversas nanoestruturas através do mecanismo da coalescência orientada, com a qual é possível formar estruturas unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) partindo de nanocristais 0D ou 1D. Por exemplo, partindo de nanocristais 0D de ZnO, Pacholski *et al.* descreveram, com base em estudos com microscopia eletrônica, a automontagem destas partículas formando nanobastões (1D) [44]. Outro mecanismo mais complexo foi descrito por Hu *et al.*, quando estudaram a auto-organização de nanobastões de ZnO formando microesferas ocas (3D) a partir de uma síntese de uma única etapa [45].

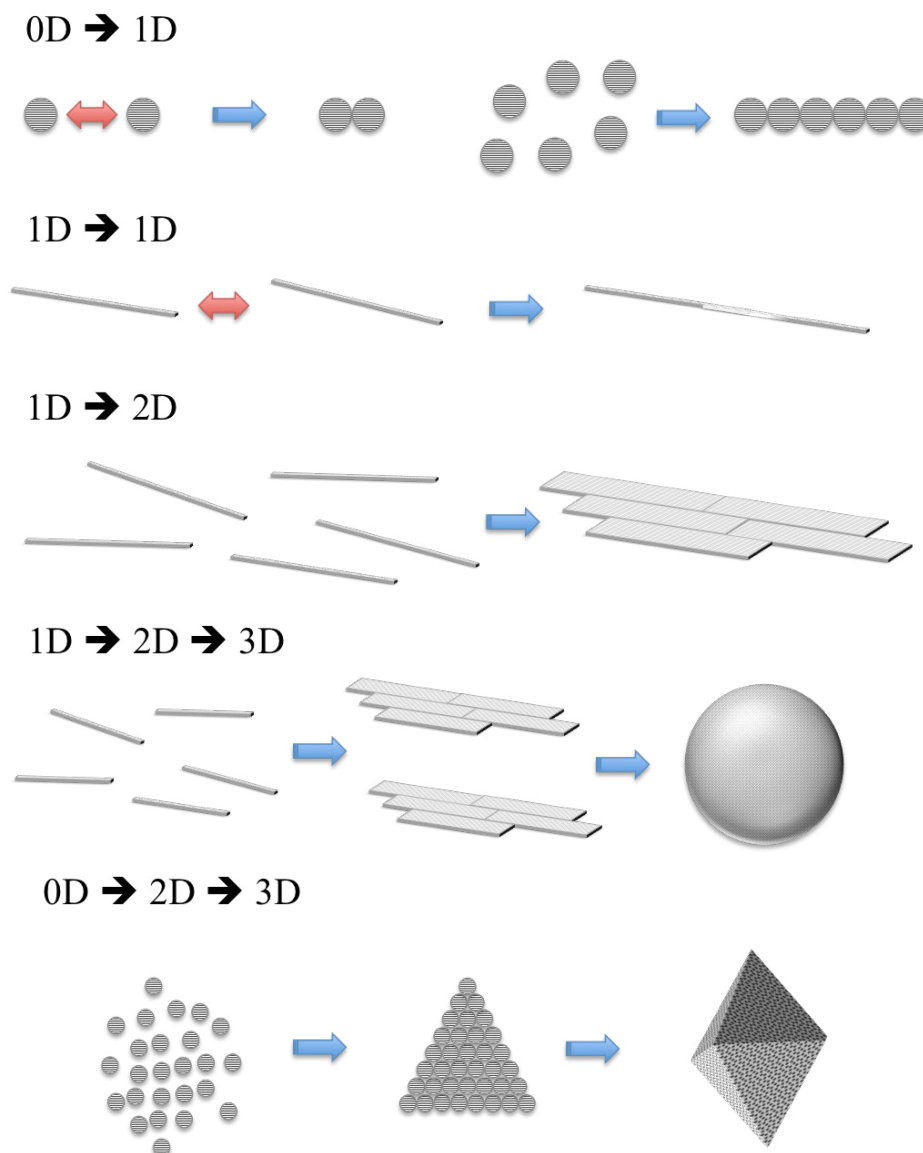


Figura 2 – Ilustrações do crescimento de diversas nanoestruturas através do mecanismo de crescimento da Coalescência Orientada ou *Oriented Attachment*.

Finalmente, como foi abordado anteriormente, a morfologia das partículas tem relação direta com as propriedades funcionais para este tipo de material. Por exemplo, Raula *et al.* prepararam nanoestruturas de ZnO com formas diferenciadas, tais como, nanohastes, nanoesferas e nanoflores, variando o pH e temperatura de síntese, e

avaliaram a atividade fotocatalítica para estas diferentes morfologias [6]. Os resultados apontaram que as nanoflores de ZnO apresentaram propriedades catalíticas significativamente superiores às outras estruturas, possivelmente devido a maior área superficial ou ao enorme número de defeitos que este tipo de estrutura apresenta.

2.3. Sistemas híbridos baseados em semicondutores óxidos e nanopartículas metálicas

Os semicondutores são fundamentais para o design dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos modernos, incluindo transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz, células solares, fotodetectores, circuitos integrados analógicos e digitais. Entretanto, algumas aplicações para este tipo de material são limitadas (por exemplo a fraca interação com a luz visível para semicondutores com maiores *bandgaps*), o que podem ser resolvido pela dopagem do semicondutor com diversos íons ou com nanopartículas metálicas. Sistemas híbridos nanoestruturados baseados na combinação entre nanopartículas metálicas e semicondutoras têm atraído grande interesse devido à existência simultânea e à junção de propriedades plasmônicas dos metais com as propriedades excitônicas dos semicondutores, tão bem como às interações sinérgicas entre os componentes [46]. Comparado com os componentes isolados, as nanoestruturas híbridas podem exibir propriedades superiores ou novas funcionalidades.

Neste contexto, vários trabalhos na literatura mostram o potencial de sistemas híbridos baseados em nanopartículas metálicas suportadas em matrizes de óxidos semicondutores, principalmente TiO_2 , ZnO e Fe_xO_y , para aplicações em diversas áreas, tais como fotocatalise de compostos orgânicos poluentes [47–49], células solares [50–

52], SERS [53], eletrooxidação de álcoois [54], entre outras. A presença de nanopartículas metálicas na superfície do semicondutor tem mostrado melhorias significativas para determinadas aplicações. Por exemplo, nanopartículas de metais nobres, como Ag [55,56], Au [57,58] ou Pt [59,60] têm sido associadas ao ZnO para facilitar a transferência de carga (elétrons oriundos do semicondutor são trapeados pela partícula metálica), aumentando o número de radicais livres disponíveis e, conseqüentemente, melhorando a fotocatalise. Outra aplicação comum para este tipo de sistema é a ação bactericida que é adquirida com a interação metal/semicondutor. Guin *et al.* avaliaram a atividade bactericida de uma série de sistemas híbridos baseados em TiO₂ e nanopartículas de prata frente a *Escherichia coli*. [61]. Os resultados mostraram uma melhoria significativa na performance antibacteriana destes nanocompósitos, o que é resultado do melhoramento da produção de espécies oxigenadas reativas.

Nestes sistemas, o controle do crescimento das nanopartículas metálicas é o principal desafio para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que tamanho e dispersão de tamanhos são essenciais para determinadas aplicações. Desta maneira, 2 métodos de preparação de sistemas híbridos semicondutor óxido/metal têm sido comumente empregados. No primeiro método, nanoestruturas semicondutoras são adicionadas a soluções do sal metálico, seguido pela adição do agente redutor. Neste método os nanocristais metálicos são reduzidos em solução e são preferencialmente ligados à superfície do semicondutor. Já o segundo método consiste na mistura dos nanocristais semicondutores e metálicos, os quais necessitam de moléculas pequenas bifuncionais para conectar as duas entidades [46]. Fazem parte desta categoria de materiais híbridos, principalmente, Au/ZnO, Ag/ZnO, Au/TiO₂, Ag/TiO₂, Au/Fe₂O₃ e Au/Fe_xO_y. Sistemas híbridos ZnO/Au e ZnO/Ag são frequentemente preparados pela redução química ou eletroquímica do sal metálico na presença de nanobastões de ZnO

pré-formados, como reportados por Yuyang e Mahanti [62,63]. Entretanto, o mesmo nanocompósito pode ser preparado pela imersão dos nanobastões de ZnO em uma suspensão de nanopartículas de ouro, sendo a proporção ZnO/Au controlada pelo tempo em contato [64].

Uma outra metodologia que vem se destacando por oferecer um maior controle dos diâmetros médios das nanopartículas metálicas, deposição uniforme no semicondutor óxido (tanto na superfície como no interior) e menor tempo de síntese é a fotodeposição [65]. Este método consiste em irradiar o semicondutor óxido, geralmente TiO_2 , com luz UV (365 nm) fazendo com que elétrons da banda de valência sejam excitados para a banda de condução e participem da redução de íons metálicos presentes na solução, como exposto na Figura 3. Outras vantagens para este tipo de método são a maior reprodutibilidade e o fato de que nenhum subproduto da redução é formado, uma vez que não são utilizados agentes redutores.

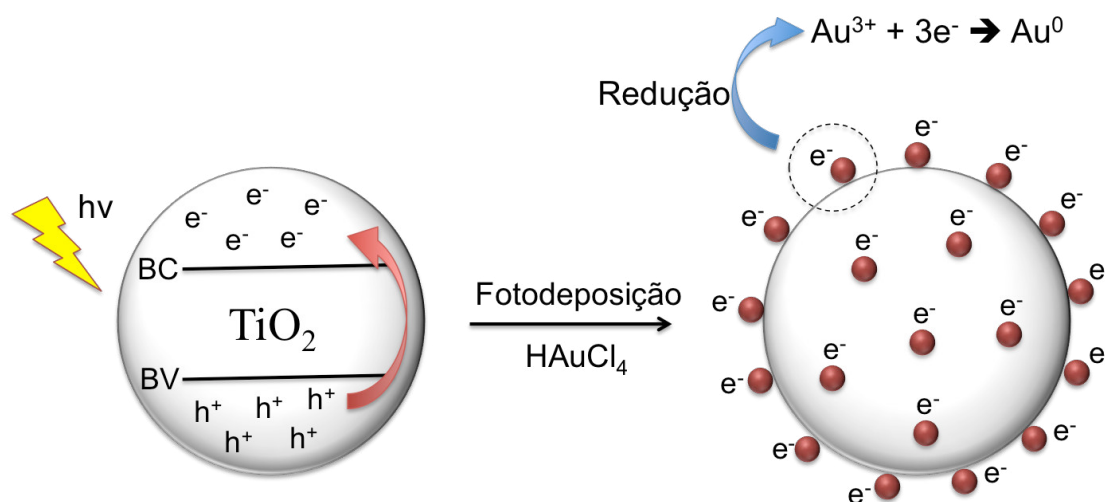


Figura 3 – Mecanismo de fotodeposição de nanopartículas metálicas em semicondutores óxidos. Onde, BC = banda de condução, BV = banda de valência, h^+ = buraco e e^- = elétron.

2.4. Ressonância plasmônica e luminescência acoplada aos plasmons

2.4.1. Ressonância plasmônica em metais nobres

Pesquisas com metais nobres em sistemas nanoestruturados, tais como nanopartículas de Au, Ag, Pt e Pd, têm sido intensificadas nas últimas décadas por causa de sua vasta lista de aplicações, incluindo sensores, armazenamento de energia eletroquímica, catálise, diagnóstico biomédico, terapia, etc [66–71]. As propriedades ópticas e eletrônicas para este tipo de partículas emergem devido a existência de um fenômeno de superfície conhecido como “ressonância de plasmon”. Um plasmon é geralmente definido como uma oscilação coletiva dos elétrons livres em um metal nobre. A ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *surface plasmon resonance*) foi primeiramente observada por Wood em 1902 [72], quando descreveu uma alternância, até então “anômala”, de um padrão de bandas claras e escuras quando a luz era refletida em redes metálicas [73]. Entretanto, este fenômeno físico só pôde ser completamente explicado em 1968 por Otto [74], Kretschmann e Raether [75], quando reportaram a excitação de plasmons de superfície. O plasmon pode ser descrito pela Física Quântica como um quantum de oscilação do plasma (“*a quantum of plasma oscillation*”), no entanto, esta terminologia é pouco completa, uma vez que o plasmon pode ser descrito com precisão pela física clássica [76].

Em regime nanométrico, o plasmon de superfície é limitado a uma partícula com um tamanho comparável ao comprimento de onda da luz, ou seja, uma

nanopartícula, fazendo com que os elétrons livres da partícula participem da oscilação coletiva [76,77]. A criação desta densidade de carga na superfície da nanopartícula metálica (no interior, a densidade de carga permanece nula) é o motivo pelo qual essa oscilação eletrônica é comumente denominada Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*). A Figura 4 mostra de maneira simplificada como a nuvem eletrônica de uma nanopartícula metálica se comporta frente a um campo elétrico. Quando uma onda eletromagnética incide sobre uma nanopartícula metálica, os elétrons de superfície tendem a mover no sentido contrário ao do campo elétrico, por ação da repulsão coulombiana, criando uma inhomogeneidade da distribuição de cargas no interior da partícula [78]. Se a onda eletromagnética incidente possui uma frequência igual à frequência natural de oscilação da nuvem eletrônica, ocorrerá o fenômeno da ressonância de plasmons de superfície.

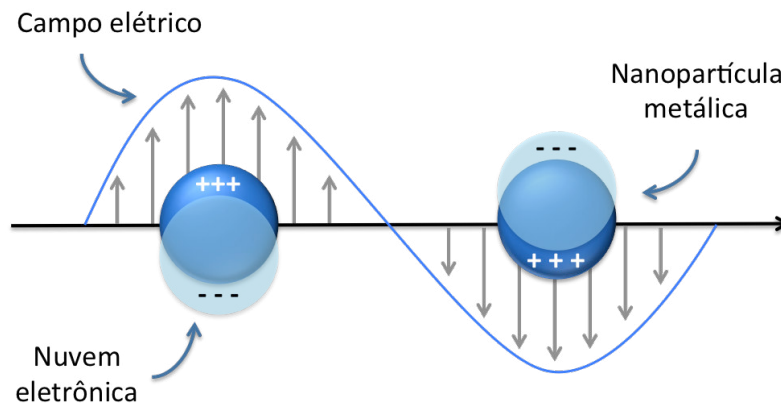


Figura 4 - Representação esquemática da oscilação dipolar da nuvem eletrônica em nanopartículas metálicas (esferas metálicas no limite $R \ll \lambda$).

Este fenômeno físico apresenta 2 efeitos importantes: (1) os campos elétricos são amplamente elevados próximos da superfície da partícula, diferentemente do interior da partícula e (2) a extinção óptica da partícula tem um máximo na frequência de ressonância da partícula, o qual ocorre na região do visível para as nanopartículas de metais nobres. Este pico de extinção depende de vários fatores, tais como o tamanho e forma das partículas, mas também do índice de refração do meio que rodeia a partícula. Este último comportamento foi amplamente estudado por meios experimentais e teóricos para nanopartículas de ouro e prata, onde avaliou-se a posição do máximo de absorção da banda de plasmon com a variação do índice de refração do meio [79,80]. Nestes estudos, com o aumento do índice de refração, há um deslocamento sistemático da banda de plasmon para maiores comprimentos de onda devido ao contato direto com o meio circunvizinho [81]. Adicionalmente, a LSPR independe do ângulo de incidência do feixe de luz nas nanopartículas metálicas, o que abre a possibilidade para aplicações na confecção de diversos dispositivos sensores baseados nesse fenômeno.

2.4.2. Luminescência acoplada aos plasmons

Devido ao contato íntimo entre os componentes plasmônicos e excitônicos em sistemas híbridos metal/semicondutor, a resposta óptica não é somente uma combinação linear das propriedades ópticas das entidades individuais, mas é governada por fortes efeitos de acoplamento [82]. As interações eletromagnéticas e coulombianas entre éxcitons (pares elétron-buraco) e plasmons em nanocristais podem causar diversos efeitos, tais como transferência de energia entre os componentes, melhorias das propriedades plasmônicas, mudanças na energia dos éxcitons, interferência de Fano e efeitos não-lineares [83,84]. O efeito de transferência de energia é observado como um

fluxo direcional de éxcitons entre os nanocristais ou pela dissipação da energia do éxciton na presença da nanopartícula metálica [85].

Uma forma simples de avaliar os efeitos de acoplamento éxciton/plasmon é através da análise do espectro de emissão da partícula semicondutora na presença e na ausência das nanopartículas metálicas ou do espectro de absorção. Vários trabalhos na literatura mostram que nanopartículas metálicas apresentam forte influência na dinâmica dos carregadores de carga durante a transição elétron/buraco no *bandgap* do semicondutor [86,87]. Elétrons provenientes da excitação eletrônica do semicondutor são extraídos da banda de condução pela nanopartícula metálica, prevenindo a recombinação dos portadores de carga na superfície do semicondutor [88]. Adicionalmente, os buracos fotogerados se tornam disponíveis na estrutura, podendo participar de outras reações em solução aquosa, como a formação de radicais oxigenados. Como consequência da extração de elétrons fotogerados, é observada a supressão do espectro de emissão. Lee *et al.* avaliaram a dinâmica de transferência de elétrons em sistemas baseados em nanopartículas de ZnO e Au [89]. Os resultados sugeriram que a transferência de elétrons do ZnO para as nanopartículas de ouro é proporcional ao tamanho das partículas metálicas, sendo o efeito de supressão da fluorescência superior para sistemas com nanopartículas de ouro com maiores diâmetros.

Outra maneira de se avaliar o acoplamento éxciton/plasmon se dá pela medida do espectro Raman. A Espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS, do inglês *Surface enhanced Raman scattering*) tem atraído considerável atenção por ser uma ferramenta poderosa para aplicações na área de sensores devido a sua alta sensibilidade e reprodutibilidade, resposta rápida, natureza não-destrutiva e habilidade

de prover informações sobre a estrutura de materiais/analitos em concentrações baixas [90]. Adicionalmente, vários trabalhos na literatura sugerem que nanopartículas de metais nobres (principalmente Au e Ag) suportados em ZnO apresentam sinais de SERS amplificados [91,92]. Essa melhoria pode estar relacionada ao melhoramento dos campos eletromagnéticos na superfície metálica devido à ressonância de plasmon de superfície localizada das nanopartículas de ouro, a qual induz a transferência de elétrons entre os dois componentes do sistema [93,94]. Um exemplo relatado pelo grupo do Prof. Shvalagin mostrou que a associação de nanopartículas de Au e Ag a nanocristais de ZnO (0D) melhorava até 1000 vezes a detecção dos picos do espectro Raman destes nanocristais semicondutores, sendo o limite de detecção de até 10^{-18} mols [3]. Entretanto, nanoestruturas híbridas baseadas em ZnO/Ag também podem ser usadas para a detecção de outros analitos. Xie *et al.* mostraram a capacidade de nanobastões de ZnO decorados com nanopartículas de Ag em detectar pequenas moléculas, como o 4-aminotiofenol, volumes baixos de bioestruturas maiores, como proteínas e DNA, e até biomarcadores presentes na superfície de células vivas [95].

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

- Capítulo III -

OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

- Avaliar a evolução morfológica e espectroscópica de sistemas híbridos baseados em ZnO e nanopartículas metálicas (Ag e Au) e testar a atividade fotocatalítica e bactericida do material formado.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar nanoestruturas baseadas em ZnO via método da precipitação, utilizando como agente estabilizante a tioureia ou a ureia e parâmetros de síntese como tempo reacional, pH da solução de crescimento e tratamento térmico.

- Preparar partículas de ZnO sem o uso de agentes estabilizantes;

- Preparar nanopartículas de prata e nanopartículas de ouro na superfície das partículas de ZnO através do método da fotorredução assistida por irradiação UV em suspensão aquosa, estudando parâmetros de síntese como concentração dos precursores e a amostra de ZnO preparada com ou sem agentes estabilizantes.

- Avaliar melhorias na atividade fotocatalítica de partículas de ZnO pela sua associação com nanopartículas de prata.

- Testar as partículas de ZnO decoradas com nanopartículas de prata como agente antibacteriano através da técnica da microdiluição e da determinação da concentração mínima inibitória.

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

- IV -

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Síntese de nanoestruturas baseadas em ZnS, ZnO e Zn(OH)₂.

Para a síntese de nanoestruturas baseadas em ZnS, ZnO e Zn(OH)₂, foram misturadas alíquotas de 10 mL de uma solução aquosa de acetato de zinco (ACROS Organics) ($n = 0,2 \text{ mmol}$), 10 mL de uma solução aquosa de tioureia (ACROS Organics) ($n = 0,6 \text{ mmol}$) e 30 mL de água ultrapura. Após 10 min sob agitação constante, o pH da mistura foi ajustado para valores entre 8 e 12 com a adição de uma solução aquosa de NaOH (1 mol.L^{-1}). A solução foi deixada sob agitação constante por mais 30 min e o precipitado foi centrifugado e lavado com água ultrapura 3 vezes. O sólido branco obtido foi seco em estufa a $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

Adicionalmente, a fim de se estudar a influência do agente passivante na formação das partículas, a mesma metodologia foi aplicada trocando a tioureia por ureia durante a síntese em pH 12. Avaliou-se também a síntese sem uso de agente passivante.

4.2. Tratamento térmico da amostra preparada em pH 12.

Com finalidade de estudar prováveis mudanças composicionais (a conversão do Zn(OH)₂ para ZnO) e espectroscópicas, a amostra crescida em pH 12 sofreu

tratamento térmico em estufa a 150 °C por 24h. A Tabela 1 mostra a descrição de todas as amostras preparadas nos itens 4.1 e 4.2.

Tabela 1 – Descrição das amostras preparadas: nomenclatura da amostra, valor do pH utilizado durante a síntese, agente passivante e tratamento térmico.

Amostra	Valor do pH	Agente passivante	Tratamento térmico
pH8-t	8,0		-
pH9-t	9,0		-
pH10-t	10,0	tioureia	-
pH11-t	11,0		-
pH12-t	12,0		-
pH12-u	12,0	ureia	-
ZnO(sp)	12,0	-	-
ZnO(t)	12,0	tioureia	150 °C por 48h

4.3. Síntese de partículas híbridas baseadas em ZnO e nanopartículas de prata.

Nanoestruturas híbridas baseadas em estrelas de ZnO decoradas com nanopartículas de prata (AgNPs) foram preparadas pelo método da fotorredução. Inicialmente, 1,0 mL de uma solução aquosa de AgNO₃ com concentração conhecida (ver Tabela 2) foi gentilmente gotejada a 3,0 mL de uma suspensão aquosa de ZnO (2,0 mg/mL) sob agitação magnética constante. Após 5 min, as suspensões foram irradiados com luz UV-A durante 10 minutos num instrumento de reação fotoquímica equipado

com uma luz negra fluorescente (25 W, $\lambda = 320\text{-}400$ nm). A cor da suspensão de ZnO mudou progressivamente de branco para amarelo como uma evidência de formação de AgNPs. Finalmente, as amostras foram lavadas duas vezes com água Milli-Q através de centrifugação a 1500 rpm durante 5 minutos e foram secas em estufa a vácuo aquecida em 45 °C durante 12h. Alternativamente, o mesmo procedimento para preparar nanopartículas de prata foi realizado utilizando ZnO(sp). As amostras foram denominados de acordo com a concentração final de AgNO₃ e agente estabilizante, como demonstrado na Tabela 2. Para a confecção dos histogramas com a distribuição de tamanhos, utilizou-se o programa ImageJ64, onde mediu-se o diâmetro de 200 partículas metálicas.

Tabela 2 – Concentração final da solução aquosa de AgNO₃ e agente estabilizante usado para preparar as partículas híbridas de ZnO/Ag

Amostra	[AgNO ₃] _{final} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Agente estabilizante
ZnO(t)/Ag0.05	0,05	
ZnO(t)/Ag0.1	0,1	tioureia
ZnO(t)/Ag0.2	0,2	
ZnO(w/p)/Ag0.2	0,2	-

4.4. Síntese de partículas híbridas baseadas em ZnO e nanopartículas de ouro.

Para a síntese de sistemas híbridos ZnO/Au, foi usado um método fotoquímico semelhante ao descrito anteriormente. Em um experimento típico, 3,0 mL de uma suspensão aquosa de ZnO(t) com concentração de 2,0 mg/mL foi colocada sob sonicação por 10 min. Em seguida, 1,0 mL de uma solução aquosa de HAuCl₄ com concentração conhecida (ver Tabela 3) foi gentilmente gotejada nesta suspensão sob agitação magnética vigorosa constante. Após 60 min, as suspensões foram centrifugadas (1500 rpm por 5 min) e lavadas duas vezes com 10 mL de água ultrapura Milli-Q para remover todos os íons Au³⁺ que não foram adsorvidos. O sobrenadante ZnO/Au³⁺ foi ressuspenso com 4 mL de água ultrapura e irradiado com luz UV-A por 10 min em um instrumento de reação fotoquímica equipado com uma lâmpada fluorescente de luz negra (25 W). Finalmente, o pó violeta foi coletado por centrifugação (1500 rpm por 5 min) e seco em estufa pré-aquecida em 45 °C por 12 horas. Alternativamente, a mesma reação foi realizada sem a etapa que remove os íons que não adsorveram na superfície do ZnO. As amostras foram nomeadas de acordo com o volume da solução estoque de HAuCl₄ usado no experimento (ver Tabela 3). Finalmente, utilizou-se a mesma metodologia apresentada no item anterior para a confecção dos histogramas com os diâmetros das partículas de ouro.

Tabela 3 – Volume e concentração final de HAuCl_4 e nomenclatura utilizada para as amostras. *(sl) significa “sem lavar”, para amostras que foram preparadas sem a etapa de remoção dos íons Au^{3+} livres antes da fotorredução.

Amostra	Agente estabilizante	Volume de HAuCl_4 (μL)	$[\text{HAuCl}_4]_{\text{final}}$ (mmol.L^{-1})
ZnO/Au25	tioureia	25	0.156
ZnO/Au100		100	0.625
ZnO/Au200		200	1.250
ZnO/Au25(sl)*		25	0.156

4.5. Teste de degradação catalítica de soluções aquosas de azul de metileno.

A atividade fotocatalítica das amostras ZnO(t) e ZnO(t)/Ag foi avaliada através da degradação de uma solução aquosa de azul de metileno (AM) sob luz UV-A. A concentração inicial da solução aquosa de AM foi de 20 mg/L. Para estes testes, a amostra ZnO(t)/Ag0.05 foi escolhida, uma vez que esta amostra apresentava as nanopartículas de prata com os menores diâmetros. Os testes de fotocatalise foram realizados utilizando duas lâmpadas fluorescente de luz negra com potência de 25W que emitem luz UV-A (25 W, $\lambda = 320\text{-}400$ nm). Em todos os experimentos, a distância entre as fontes de luz e a solução de corante foi mantida constante em 30 cm. Antes da irradiação de luz UVA, as suspensões contendo 20 mL de solução de AM e 20,0 mg de ZnO(t) ou ZnO(t)/Ag0.05 foram mantidas sob agitação no escuro durante 20 minutos a fim de atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a superfície do catalisador e o

corante. A degradação fotocatalítica do AM foi então realizada durante 1 h e alíquotas de 500 µl foram colhidas a cada 10 minutos, a fim de se obter a concentração de AM remanescente. Para tal, realizou-se medidas do espectro de absorção UV-visível em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45.

Além disso, foram realizados dois experimentos controle: (a) a degradação do corante na ausência de qualquer fotocatalisador e (b) a adsorção do corante AM na superfície do fotocatalisador sob proteção da luz UV-A. Todos estes experimentos controle foram realizados nas mesmas condições utilizadas durante os testes de fotocatalise, por exemplo, tempo de reação, velocidade de agitação e a irradiação de luz (para evitar erros devido a uma eventual aquecimento do tubo reacional).

4.6. Teste da atividade bactericida das amostras de ZnO com e sem nanopartículas de prata

A atividade antibacteriana das amostras ZnO(t) e ZnO(t)/Ag0.05 foi testada usando o método da microdiluição e os valores da concentração mínima inibitória (MIC) foram medidas para testes envolvendo quatro cepas bacterianas: 3 estirpes de bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e 1 estirpe de bactérias Gram-negativas (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853). Todas as cepas bacterianas usadas neste trabalho foram doadas pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS- Fiocruz). Para o crescimento bacteriano, todos os aparatos e materiais foram esterilizados em autoclave e manipulados sob condições estéreis durante os experimentos. As bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* foram revividas com BHI (Brain Heart Infusion, Sigma) em 37 °C por 24

horas. A densidade das células bacterianas foi estimada por medidas de densidade óptica em 595 nm.

Para o ensaio de atividade antibacteriana, utilizou-se o método da resazurina adaptado [96]. Em um experimento típico, alíquotas de 100 µL de soluções estoque de ZnO(t)/Ag0.05 (ou ZnO(t)) foram diluídas em série em microplacas de 96 poços com 100 µL de BHI e 20 µL da suspensão da bactéria (1.5×10^8 cfu/mL). Em seguida, as microplacas foram tampadas e incubadas em uma estufa a 37 °C por 24 horas. As concentrações do ZnO(t) e híbrido ZnO(t)/Ag variaram pela metade em cada poço, de acordo com o protocolo padrão, sendo a maior concentração 2000 µg/mL e a menor concentração 7,81 µg/mL em todos os experimentos. Um grupo controle, sem o ZnO ou o ZnO/Ag, foi feito ao mesmo tempo para fins comparativos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Após o tempo de incubação, 20 µL de resazurina (100 µg/mL) foram adicionadas em cada poço e a placa foi incubada por mais 2 horas. A resazurina é um corante que é comumente utilizado como um indicador para este tipo de ensaio e ele conta o número de células bacterianas vivas, onde a mudança de cor de roxo (cor inicial) para rosa ou incolor é registrado como positivo. Assim, o valor de MIC é a menor concentração na qual a mudança de cor ocorre e, consequentemente, nenhum crescimento bacteriano é observado. A inibição do crescimento bacteriano (BGI) foi também monitorada através de medições de absorbância a 595 nm, utilizando espectrofotômetro que possui um leitor de microplacas (Thermo Placa TP-Reader nm) e as percentagens de inibição do crescimento bacteriano em diferentes concentrações de ZnO(t) ou ZnO(t)/Ag0.05 foram calculados utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{ Inibição do crescimento bacteriano} = \left[1 - \left(\frac{A_c}{A_0} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde A_c é a absorbância do poço com uma concentração C de ZnO(t) ou ZnO(t)/Ag0.05 e A_0 é a absorbância do poço controle.

4.7. Caracterização

4.7.1. Difração de raios X de pó:

Os dados de difração de raios X (DRX) foram obtidos usando um Shimadzu XRD-6000, radiação Cu- α (1,5418 Å), operando em 40 kV/30 mA. Todas as medidas foram realizadas em modo contínuo com velocidade de varredura de 2°/minuto com 2θ variando de 5 a 70°.

4.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Para a análise dos grupos funcionais das amostras foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros de absorção no infravermelho, em pastilha de KBr, foram medidos utilizando um Perkin Elmer Spectrum BX FTIR com resolução de 4 cm⁻¹.

4.7.3. Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras em suspensão aquosa foram obtidos usando um Perkin Elmer LS55. As amostras para as medidas em suspensão foram preparadas através da redispersão em água e sonicação por 30 min. Já os espectros de emissão para a amostra no estado sólido (pó) foram medidos através de um espectrofluorímetro ISS/PC1 - *Photon Counting Spectrofluorometer* equipado com uma lâmpada 300 W de Xe e fendas de 2 mm. Para esta medida, as amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono e levemente prensadas com o auxílio de uma espátula para a sua fixação.

4.7.4. Espectroscopia de Absorção no UV-vis

Os espectros de absorção das amostras em suspensão aquosa foram medidos em um Perkin Elmer Lambda 45, utilizando cubetas de quartzo. Para as medidas de amostras no estado sólido fez-se uso de um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000 equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora em modo de reflectância difusa. As medidas foram realizadas na região de 200-1100 nm. Os espectros foram medidos à temperatura ambiente.

4.7.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram adquiridas usando um JEOL 1400plus operado em uma voltagem de 120 kV. As amostras para transmissão foram preparadas pelo

gotejamento de uma suspensão aquosa das amostras em uma tela de cobre recoberta por duas camadas: um polímero condutor (formva) e uma camada de carbono. O solvente foi evaporado em uma estufa a 50 °C.

4.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM)

Para uma melhor visualização de propriedades morfológicas das partículas de ZnO preparadas em diferentes valores de pH, as amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês “*high-resolution transmission electron microscopy*”). As imagens de HRTEM foram obtidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) em um JEOL 2100 TEM-MS operado em uma voltagem de 200 kV. As amostras foram preparadas seguindo a metodologia descrita no item anterior.

4.7.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de algumas amostras foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura. As imagens de MEV foram obtidas no *Centro de Apoio Científico-Tecnológico à Investigación* (CACTI/uVigo) usando um Helios Nanolab 600 *dual-beam focused ion beam milling system* operando em uma voltagem de 10 kV e modo SE. Para esta análise, utilizaram-se as telinhas preparadas para as medidas de HRTEM, as quais foram fixadas em porta amostras de cobre específicos para o aparelho.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Subcapítulo 5.1 -

Síntese e caracterização de partículas de ZnO/Zn(OH)₂: estudo da variação de pH, tempo de síntese, agente passivante e tratamento térmico

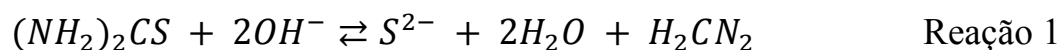
5.1.1. Apresentação

Nesta primeira etapa do trabalho, partículas de ZnO foram preparadas a partir de uma reação de precipitação entre íons Zn^{2+} e OH^- em presença de tioureia. A existência de demais íons no meio reacional, tais como S^{2-} (proveniente da tioureia) e CH_3CCO^- (proveniente do acetato de zinco), possibilitou a formação de diversos produtos sólidos. A reação foi estudada variando-se alguns parâmetros de síntese, como o pH (8, 9, 10, 11 e 12), o tempo reacional (5, 15 e 30 min) e tratamento térmico após precipitação das partículas. Tais produtos foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX), espectroscopia de absorção no UV-visível (UV-vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.1.2. Resultados e discussão

Vários trabalhos na literatura utilizam a tioureia como ligante na formação de complexos organometálicos com íons de metais pesados, como os íons Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , entre outros [97]. Em meio alcalino, ocorre a hidrólise da tioureia [98], onde a

molécula reage com íons OH^- , gerando íons S^{2-} , água e H_2CN_2 , como pode ser observado na reação 1.



Com o objetivo de avaliar o efeito qualitativo do pH na hidrólise da tioureia nas condições utilizadas no experimento de precipitação das partículas, adicionou-se um volume conhecido de uma solução aquosa de NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) a soluções de tioureia, à temperatura ambiente. O pH dessas soluções variou de 8,0 a 12,0 e as soluções finais foram estudados por espectroscopia de absorção no UV-vis, com observação do comportamento da banda em 236 nm, a qual é referente à banda de absorção da tioureia. Como pode ser observado na Figura 5, a intensidade desta banda diminui progressivamente com o aumento do pH, sugerindo que a hidrólise da tioureia ocorre apenas numa extensão muito pequena nas condições utilizadas para a síntese das partículas.

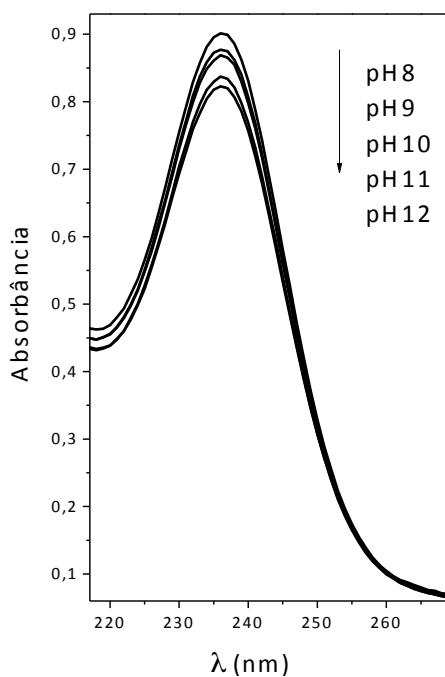
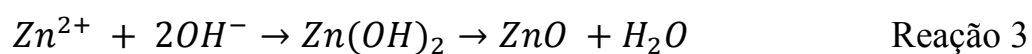
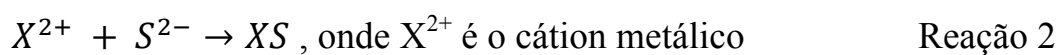


Figura 5 - Espectro de absorção no UV-vis de soluções de tioureia em diferentes valores de pH.

Quando estes íons S^{2-} ou OH^- entram em contato com tais cátions metálicos já presentes no meio, há formação e precipitação de sulfetos ou hidróxidos, respectivamente, como pode ser observado nas reações 2 e 3.



Adicionalmente, além dos íons expostos, devido a utilização de acetato de zinco ($Zn(CH_3COO)_2$) como fonte de íons Zn^{2+} , o meio reacional apresentava íons

acetato (CH_3CCO^-), abrindo possibilidade de precipitação de diferentes produtos sólidos. A difratometria de raios X (DRX) de pó foi utilizada para caracterizar as fases cristalinas presentes nos precipitados obtidos. Os difratogramas de raios X destas amostras são apresentados na Figura 6. Como pode ser observado, a amostra preparada em pH 8 apresenta picos centrados em $2\theta = 31,74^\circ$, $34,38^\circ$, $36,22^\circ$, $47,52^\circ$, $56,56^\circ$, $62,80^\circ$, $67,85^\circ$ e $68,9^\circ$, que correspondem aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente, de uma fase de ZnO tipo wurtzita (JCPDF *ficha no.* 36-1451). Estes picos são largos e possuem baixa intensidade, característica inerente aos materiais nanoestruturados. Desta forma, tais resultados podem sugerir a presença de nanocristais de ZnO na amostra. Outros picos centrados em $2\theta = 20,16^\circ$, $20,90^\circ$, $25,05^\circ$, $27,20^\circ$, $27,80^\circ$, $32,92^\circ$, $34,90^\circ$, $38,20^\circ$, $39,51^\circ$, $40,77^\circ$, $42,12^\circ$, $42,60^\circ$, $49,12^\circ$, $52,46^\circ$, $57,94^\circ$, $59,47^\circ$ e $60,36^\circ$ são atribuídos aos planos (011), (101), (110), (111), (102), (112), (020), (201), (120), (113), (211), (004), (203), (213), (131), (124) e (214), respectivamente, de uma fase ortorrômbica de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

A amostra precipitada em pH 8 também pode conter fases adicionais devido: (a) a presença de um pico largo e de baixa intensidade em $2\theta = 28,50^\circ$, o qual pode ser atribuído ao plano (111) de ZnS, indicando a existência de nanocristais com estrutura cristalina do tipo blenda de zinco e (b) a presença de picos largos e de baixa intensidade em $2\theta = 8,7^\circ$, $13,3^\circ$, $14,5^\circ$ e $16,5^\circ$, os quais podem ser atribuídos a fases pertencentes a família dos hidroxiacetatos de zinco (ver discussão do FTIR) [99].

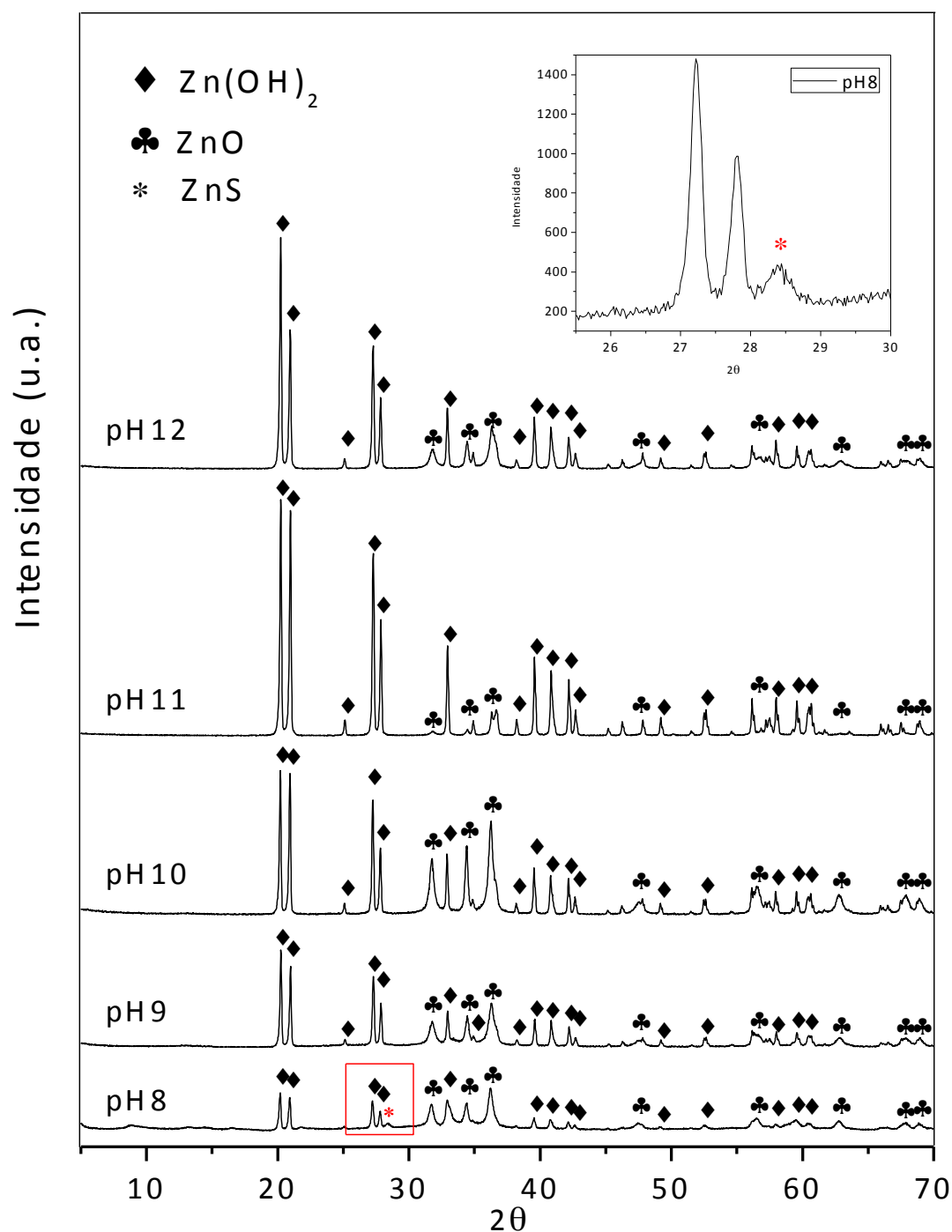


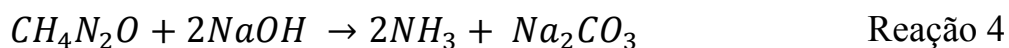
Figura 6 - DRX das amostras preparas em diversos valores de pH

A presença destes precipitados sólidos após a adição de NaOH é geralmente atribuída a baixa solubilidade que Zn(OH)_2 e ZnO apresentam em meio levemente

alcalino, sendo predominante a forma de hidróxido nesta condição. Com o aumento do pH, ambas as formas (óxido e hidróxido) tendem a se dissolver devido a formação de espécies aniônicas, como $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ [100]. Em valores intermediários de pH, várias formas cristalinas de hidróxido podem ser formadas, sendo a fase ortorrômbica a mais estável. Entretanto, grande parte dos trabalhos encontrados na literatura que utilizam rotas de síntese semelhantes a utilizada neste trabalho relataram apenas a presença de ZnO [101–104]. Desta forma, a precipitação de ambas as formas (óxido e hidróxido) sugere a falta de envelhecimento de $Zn(OH)_2$ a ZnO, enquanto a presença de ZnS pode ter sido resultado da hidrólise parcial da tioureia em meio ligeiramente alcalino.

Entretanto, com o aumento do pH da mistura reacional, o pico referente ao plano (111) dos nanocristais de ZnS desaparece em todas as amostras, sugerindo que a reação dos íons Zn^{2+} com OH^- é favorecida em relação à produção do sulfeto produzido a partir da hidrólise da tioureia. Para as amostras preparadas em valores de pH mais elevados (9,0 – 12,0), a presença de produtos contendo $Zn(OH)_2$ e ZnO sugerem que a tioureia, bem como os prováveis produtos de hidrólise, apresentam um papel essencial na estabilização das partículas formadas, uma vez que nestes valores de pH são esperadas a coalescência e a condensação das partículas.

Para fins comparativos, a mesma reação de precipitação foi realizada na presença de ureia ao invés de tioureia, por esta molécula apresentar estrutura química semelhante, sem enxofre, e que sofre hidrólise em meio alcalino. A reação de hidrólise da ureia em presença de uma solução aquosa de NaOH é bem conhecida e produz amônia e carbonato de sódio, como pode ser observado na reação 4 [105].



Desta forma, realizando a reação em pH 12 e sob as mesmas condições de síntese, o uso da ureia possibilita a formação de uma única fase ZnO tipo wurtzita, como pode ser observado na Figura 7. Este resultado sugere que a presença da tioureia durante a precipitação dos produtos apresenta um papel fundamental na determinação das fases presentes no precipitado obtido.

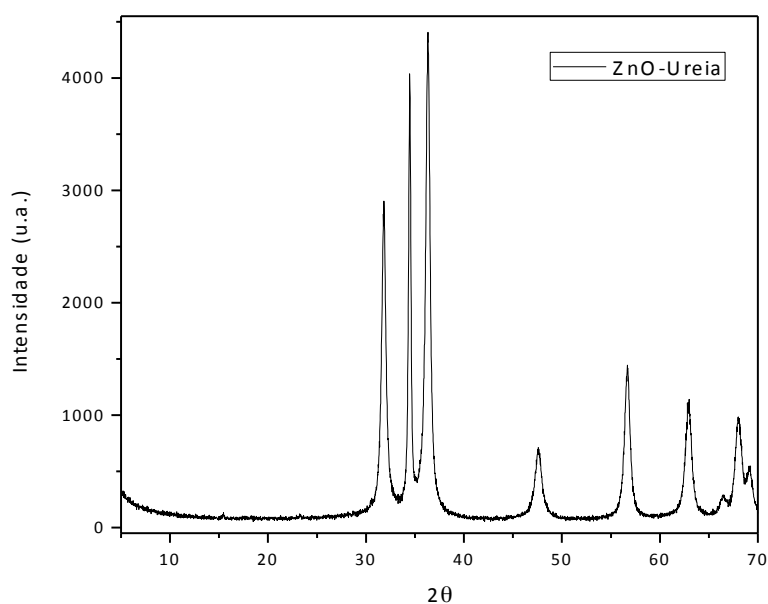
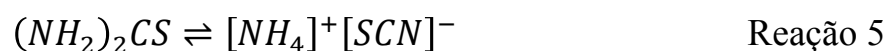


Figura 7 - Difratoograma de raios X da amostra preparada na presença de ureia. Os picos centrados em picos centrados em $2\theta = 31,74^\circ$, $34,38^\circ$, $36,22^\circ$, $47,52^\circ$, $56,56^\circ$, $62,80^\circ$, $67,85^\circ$ e $68,9^\circ$ correspondem a planos de uma fase de ZnO tipo wurtzita.

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais presentes na tioureia e nas amostras preparadas em diferentes valores de pH (ver Figura 8), tanto os grupos presentes no *bulk*, como os retidos na superfície ou ocluídos nos agregados das partículas. Para a tioureia, bandas referentes à deformação simétrica e ao estiramento simétrico do grupo C=S foram detectadas, respectivamente, em 730 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} [106,107]. Adicionalmente, bandas centradas em 1083 e 1473 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico de grupos N-C-N, enquanto bandas em 3381 , 3280 , e 3164 cm^{-1} são referentes a estiramentos de grupos NH. Após a síntese das partículas, considerando todas as etapas de centrifugação, lavagem com água e secagem em estufa, os espectros no infravermelho apresentam diferenças de acordo com o pH utilizado durante a síntese. Nenhuma das amostras analisadas apresentou bandas características de tioureia, sugerindo que essa molécula não é adsorvida pela superfície das partículas formadas. Para todos os espectros, bandas centradas entre 350 e 600 cm^{-1} para este tipo de material são geralmente atribuídas à ligação entre o zinco e oxigênio (ver destaque na Figura 8) [108].

A amostra preparada em pH 8 apresenta bandas no espectro de FTIR em 1558 e 1390 cm^{-1} , as quais são típicas de estiramentos assimétricos e simétricos de íons COO^- de grupos acetato em hidroacetatos de zinco, como demonstrado pelo Wang *et al.* [99]. Estas bandas também podem ser observadas com baixa definição para a amostra preparada em pH 9. Os espectros de FTIR das amostras preparadas em pH mais elevados (pH = 10, 11 e 12) apresentam um comportamento distinto, com ausência das bandas correspondentes ao íon acetato e progressiva definição de bandas centradas em 1410 cm^{-1} (fraca), 1650 cm^{-1} (fraca), 2060 cm^{-1} (fraca), e 3400 cm^{-1} (intensa) com aumento do valor do pH. Para ajudar na identificação das bandas, vale a pena destacar

que durante a preparação das partículas, a tioureia pode sofrer hidrólise devido à alta concentração dos íons hidróxido, como demonstrado na reação 4. Embora os espectros obtidos para estas amostras apresentem similaridades (em respeito à posição e ao perfil das bandas) com os espectros dos isômeros cianamida ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, o produto de hidrólise da tioureia em meio alcalino) e carbodiimida ($\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$) demonstrados por Aycard *et al.*, as posições das bandas são deslocadas em comparação ao presente trabalho [109]. Por exemplo, a cianamida tem bandas no espectro de FTIR esperadas em 3486 cm^{-1} , 2224 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} . Por outro lado, a tioureia pode ser decomposta em tiocianato de amônio (NH_4SCN) em soluções aquosas em baixas temperaturas, como demonstrado na reação 5 [110].



Íons tiocianato (SCN^-) possuem bandas esperadas em 2050 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} . Desta forma, embora ainda aberto à discussão, nossos dados sugerem que os íons tiocianato estão, possivelmente, adsorvidos sobre a superfície das partículas de $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$.

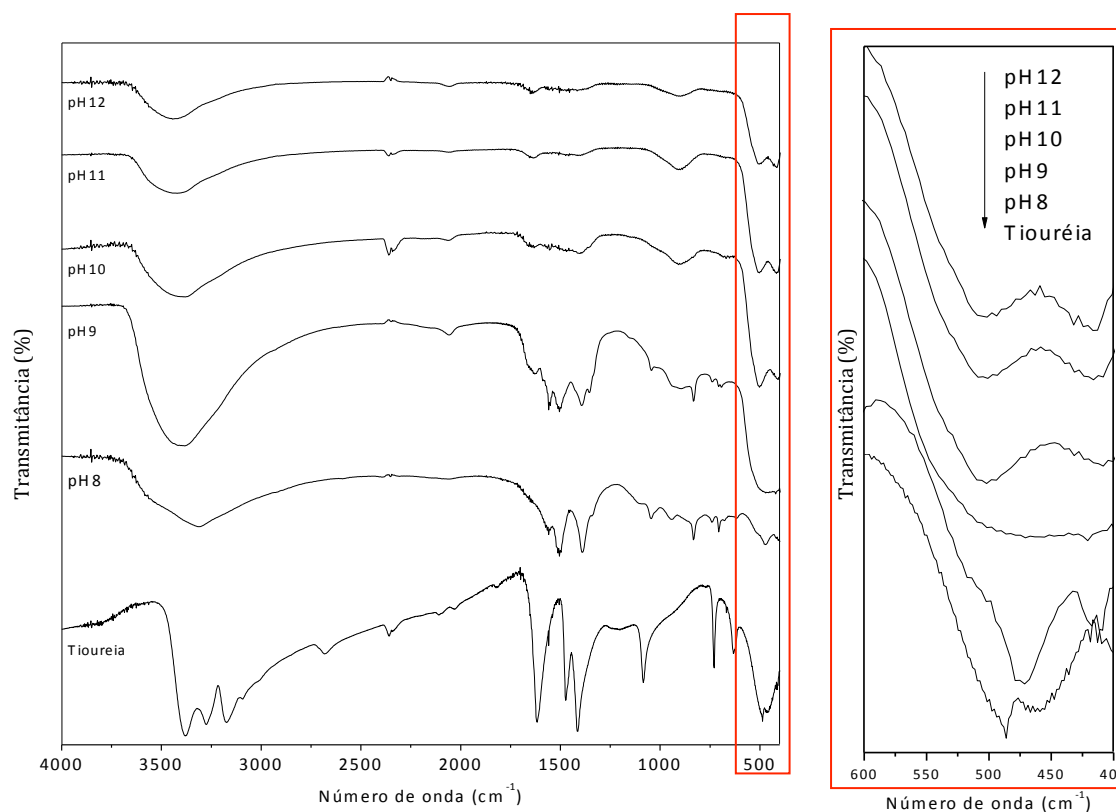


Figura 8 - Espectros de infravermelho da tioureia e demais produtos preparados em diferentes valores de pH.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar as propriedades morfológicas das partículas formadas em diferentes valores de pH. A Figura 9 mostra as imagens de MET para a amostra preparada em pH 8. O perfil observado é caracterizado pela presença de placas irregulares, juntamente com estruturas esféricas bem dispersas em alto contraste. Uma estimativa do diâmetro das partículas mostrou que os nanocristais possuem diâmetros médios aproximados de 2,5 nm. Imagens com diferentes magnificações para esta amostra podem ser observadas nas Figuras 9B-D. O aumento do valor do pH para 9 possibilita a formação de placas

irregulares com centenas de nanômetros (ver Figura 10A). Já a amostra preparada em pH 10 apresenta regiões com partículas micrométricas e morfologia em forma de estrela, juntamente com regiões onde podem ser encontradas estruturas que se assemelham às extremidades (pontas) das estrelas. A partir do pH 11, as amostras apresentam predominantemente partículas com formato de estrela, como observado na Figura 10D.

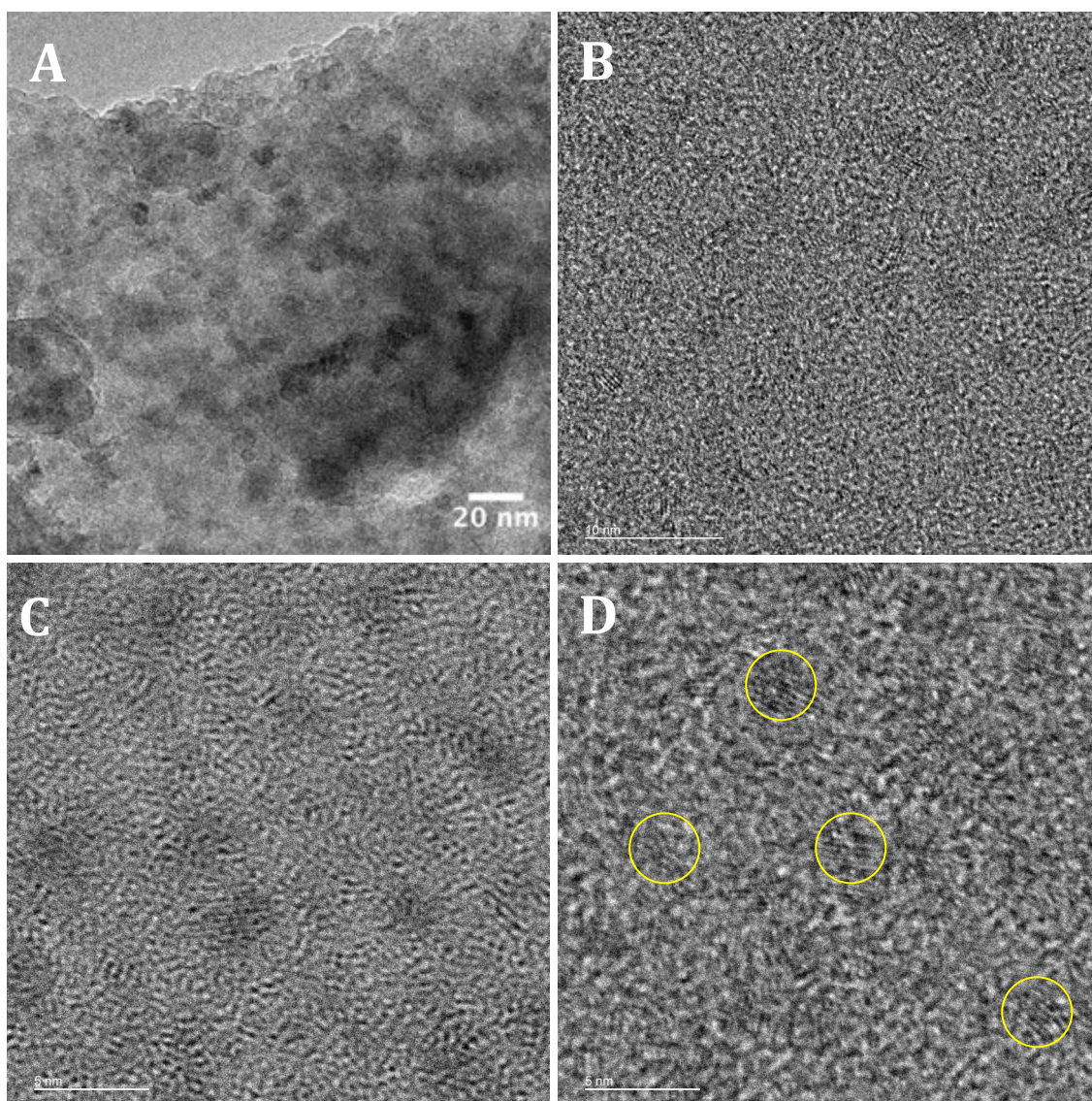


Figura 9 - Imagem de MET da amostra de pH8-t em diferentes magnificações. A imagem D destaca a presença das franjas cristalográficas para estas partículas.

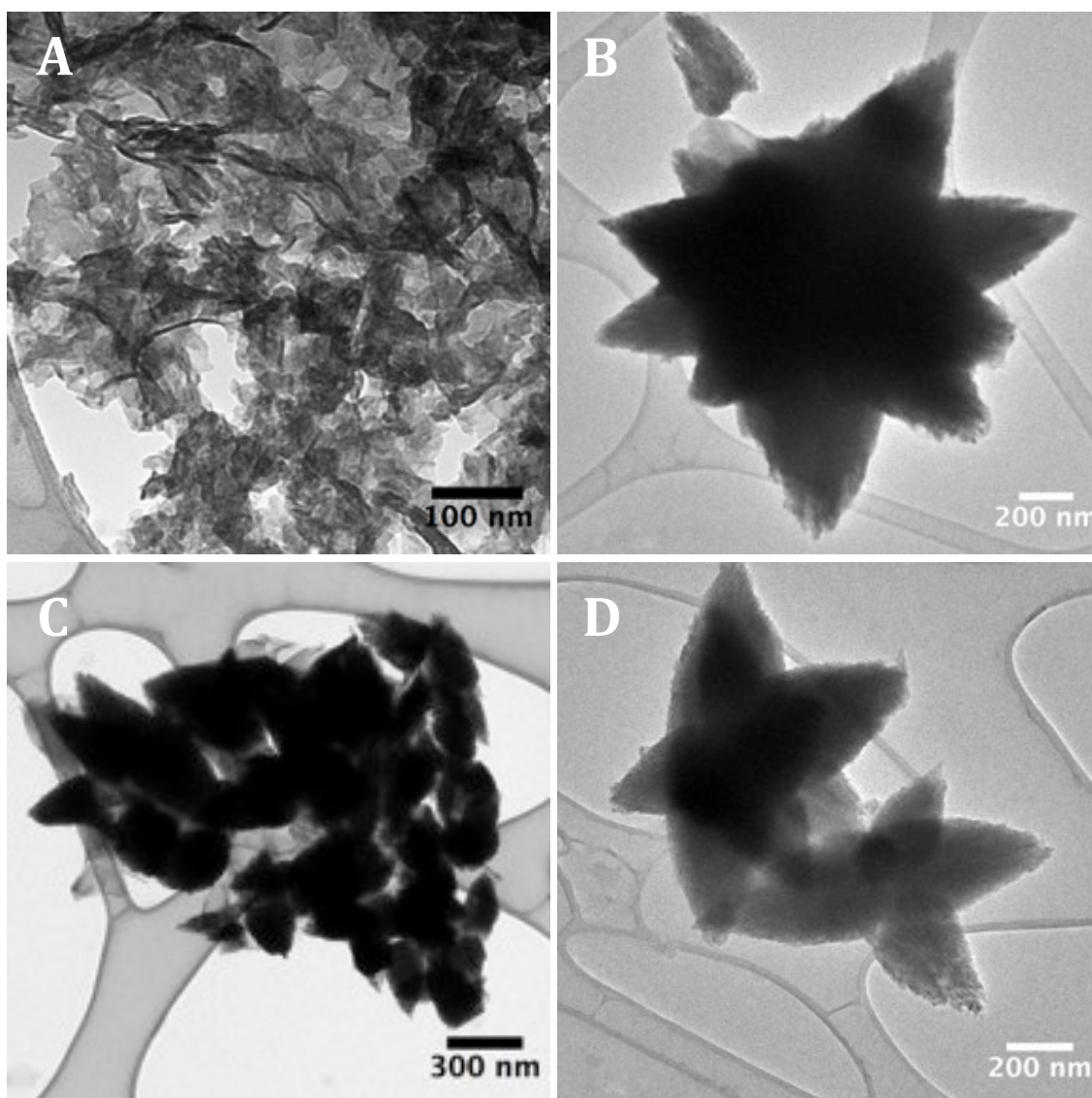


Figura 10 – Imagens de MET de amostras crescidas em diferentes valores de pH: (A) pH9-t, (B e C) pH10-t e (D) pH11-t.

Alguns trabalhos na literatura já relataram sínteses hidrotermais de partículas de ZnO com formas diferenciadas, tais como flores, cilindros, cubos, placas e estrelas, como as obtida neste trabalho. Entretanto, como foi demonstrado anteriormente, os dados de DRX para as partículas preparadas neste trabalho são principalmente constituídas de Zn(OH)_2 e a morfologia é obtida em temperatura ambiente. Imagens de

MET da amostra crescida em pH 12 estão dispostas na Figura 11 e apresentam diferentes estágios da formação das estrelas, todas elas adquiridas em diferentes regiões da mesma grade de cobre (porta-amostra). A Figura 11A mostra a existência de nanocristais com tamanhos próximos a 10 nm que se aglomeram formando um núcleo denso, provavelmente a parte central da estrela. Uma aproximação desta imagem, apresentada na Figura 11B, revelou que as franjas de rede para estes nanocristais estão orientadas em uma mesma direção ao longo de toda a estrutura. Provavelmente, esta orientação preferencial das franjas de rede possibilita o crescimento orientado ao longo do mesmo eixo, como pode ser observado na Figura 11C. A Figura 11C também mostra estágios iniciais do crescimento da segunda ponta da estrela. As próximas etapas envolvem o crescimento destas estruturas em outras direções. A Figura 11D e 11E mostram a formação de estruturas em 3D em forma de estrela. Nota-se, adicionalmente, que as extremidades de cada estrela não é um único cristal, mas sim um agregado de várias nanopartículas. Os diâmetros médios estimados para estas estrelas apresentadas na Figura 11F, considerando a distância entre pontas opostas, então entre 800-1000 nm.

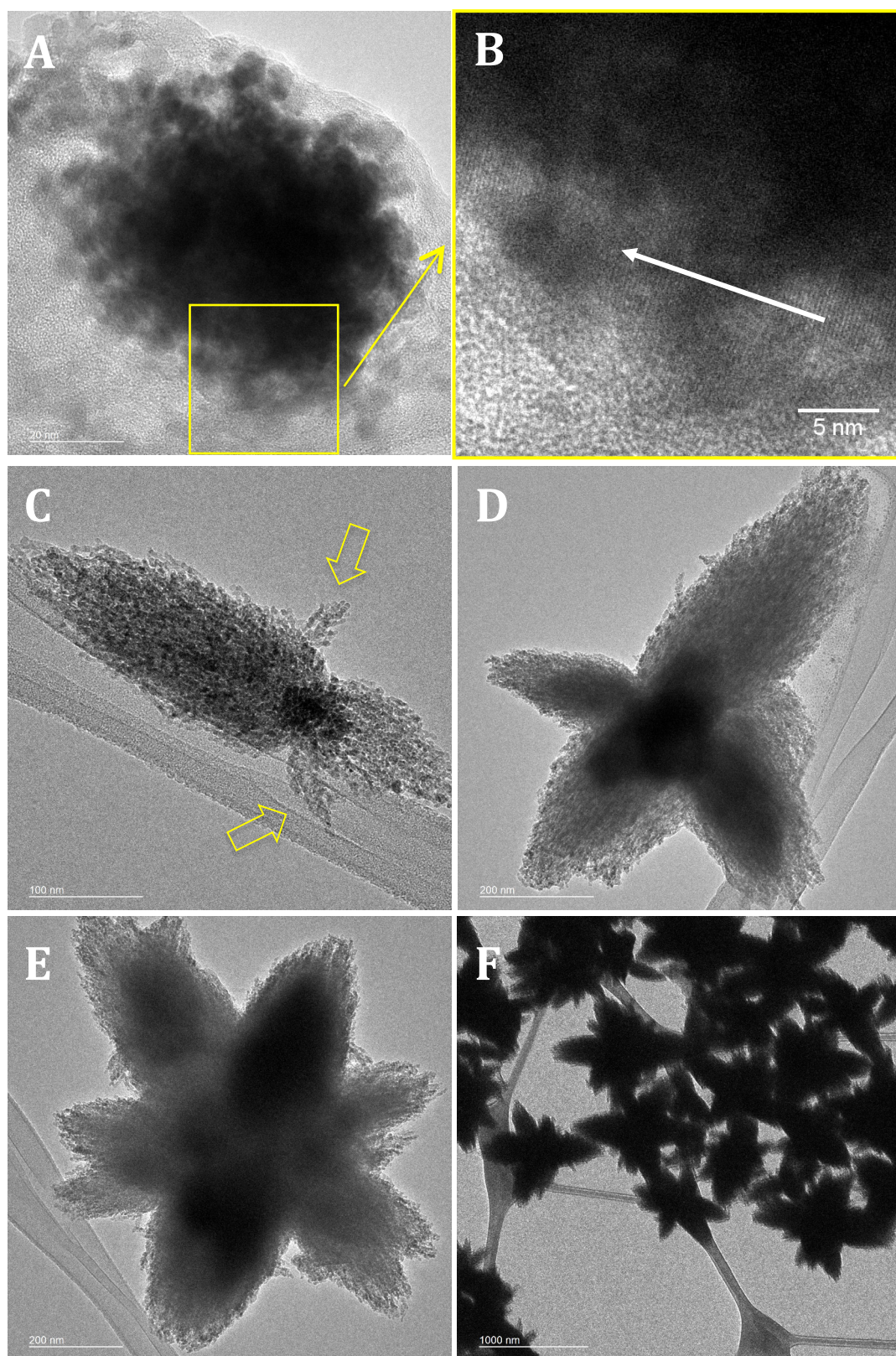


Figura 11 – Imagens de MET da amostra crescida em pH 12. A figura (A) mostra a automontagem de nanopartículas formando um núcleo mais denso. A automontagem segue a mesma direção cristalográfica, como mostra a aproximação na figura (B). As

figuras (C, D e E) mostram etapas subsequentes do crescimento da partícula, enquanto a figura (F) mostra uma região com maior concentração de estrelas.

Deve-se ressaltar que os agregados que apresentam forma de estrela dominam as imagens enquanto que apenas alguns poucos agregados representantes de fases anteriores foram encontrados. Imagens de MET para amostra crescida em pH 12 também foram adquiridas em diferentes tempos de crescimento. Em 5 min após adição de NaOH, somente agregados com forma quase esférica são observados e, após 15 min de crescimento, a morfologia já atingiu a fase observada em 30 minutos (ver Figura 12). Esta série de imagens sugere que a formação do núcleo das estrelas pode ocorrer em uma etapa distinta e que a automontagem das partículas menores se dá de maneira contínua durante todo o tempo reacional. Desta forma, representações de diferentes estágios poderiam ser observadas simultaneamente. As diferenças observadas para as amostras crescidas em pH 8-9 e pH 10-12 pode ser devido a diferenças nas fases cristalinas presentes.

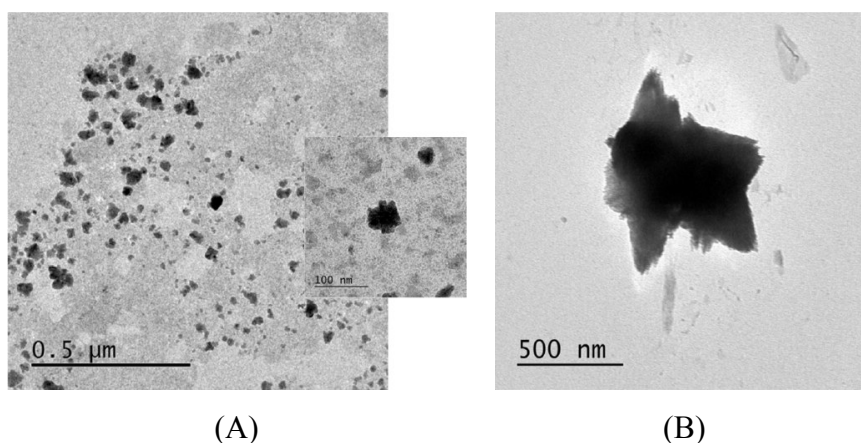
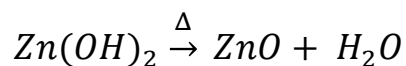


Figura 12 – Imagens de MET para a amostra preparada em pH 12 em diferentes tempos reacionais: (A) 5 min e (B) 15 min.

O mecanismo de crescimento sugerido a partir desta série de imagens apresentadas na Figura 11 se assemelha ao modelo sugerido por Ueno e Fujihara, que sugeriu a automontagem de nanopartículas de Zn(OH)_2 recém-formadas a núcleos de ZnO , seguidos da transformação orientada do hidróxido a óxido [111]. Os autores avaliaram a formação de estrelas de ZnO a partir do uso de diversas concentrações de amônia (pH entre 9-10) e diversos precursores de zinco (acetato, nitrato, cloreto e formato), seguidos de transformação a 60 °C. Inicialmente, uma fração hidróxido é produzida na forma coloidal e, devido a reações de condensação com grupos hidroxilas vizinhos, o óxido de zinco é formado com liberação de moléculas de água. Além disso, um estudo realizado por Nicholas *et al.*, que avaliava o efeito de pequenas moléculas orgânicas sobre a morfologia de ZnO , mostrou que tais moléculas influenciavam as reações de transformação da forma hidróxido a óxido [112]. Baseados em dados de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), os autores afirmaram que a superfície do ZnO produzido em baixas temperaturas era primariamente composta por Zn(OH)_2 devido ao uso destas moléculas orgânicas durante a síntese das partículas. Desta forma, com base nos trabalhos citados, a tioureia utilizada durante o preparo das partículas possivelmente estabilizou o Zn(OH)_2 , prevenindo a condensação desta fase para a formação do ZnO , o qual possivelmente permaneceu somente na parte interna das estrelas.

Finalmente, a amostra crescida em pH 12 sofreu um tratamento térmico a 150 °C por 24 h com o intuito de remover o hidróxido formado durante a síntese. A Figura 13 apresenta o difratograma de raios X para esta amostra. Nota-se claramente que os picos encontrados correspondem aos planos do ZnO tipo wurtzita, corroborando o consumo da fase ortorrômbica de Zn(OH)_2 durante o tratamento térmico. A reação é processada com a produção de ZnO e água, como pode ser observado na reação 6.



Reação 6

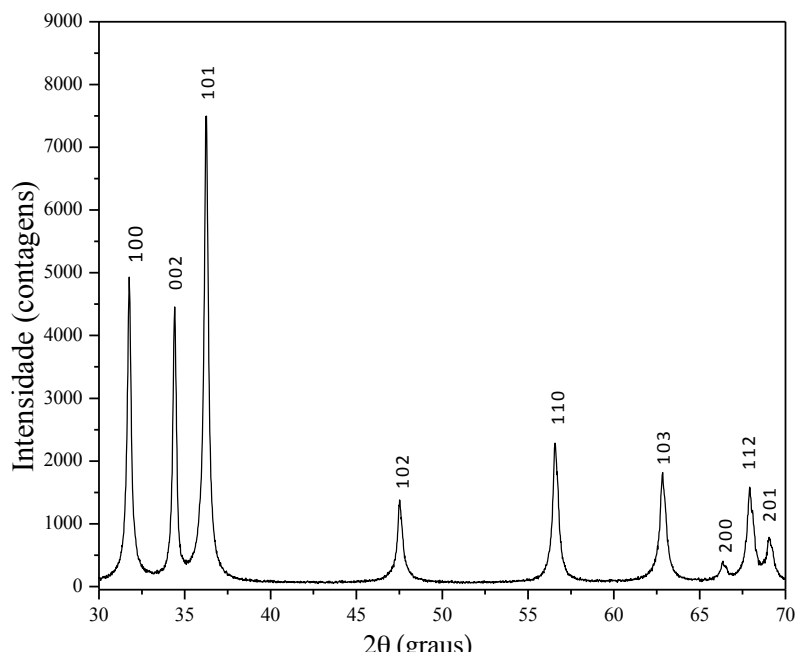


Figura 13 – DRX da amostra crescida em pH 12 após tratamento térmico a 150 °C por 48h.

Imagens de MET para esta amostra sugerem que, mesmo após a conversão do Zn(OH)_2 a ZnO , durante o tratamento térmico, a forma de estrela do material não é alterada, como pode ser observada na Figura 14. Adicionalmente, esta amostra foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Figura 14C mostra uma imagem típica MEV de uma partícula ZnO , confirmando sua morfologia com forma de estrela. A Figura 14D exibe a mesma imagem em maior magnificação, evidenciando

que o ZnO preparado é possivelmente um material altamente poroso, que é uma característica desejável para várias aplicações.

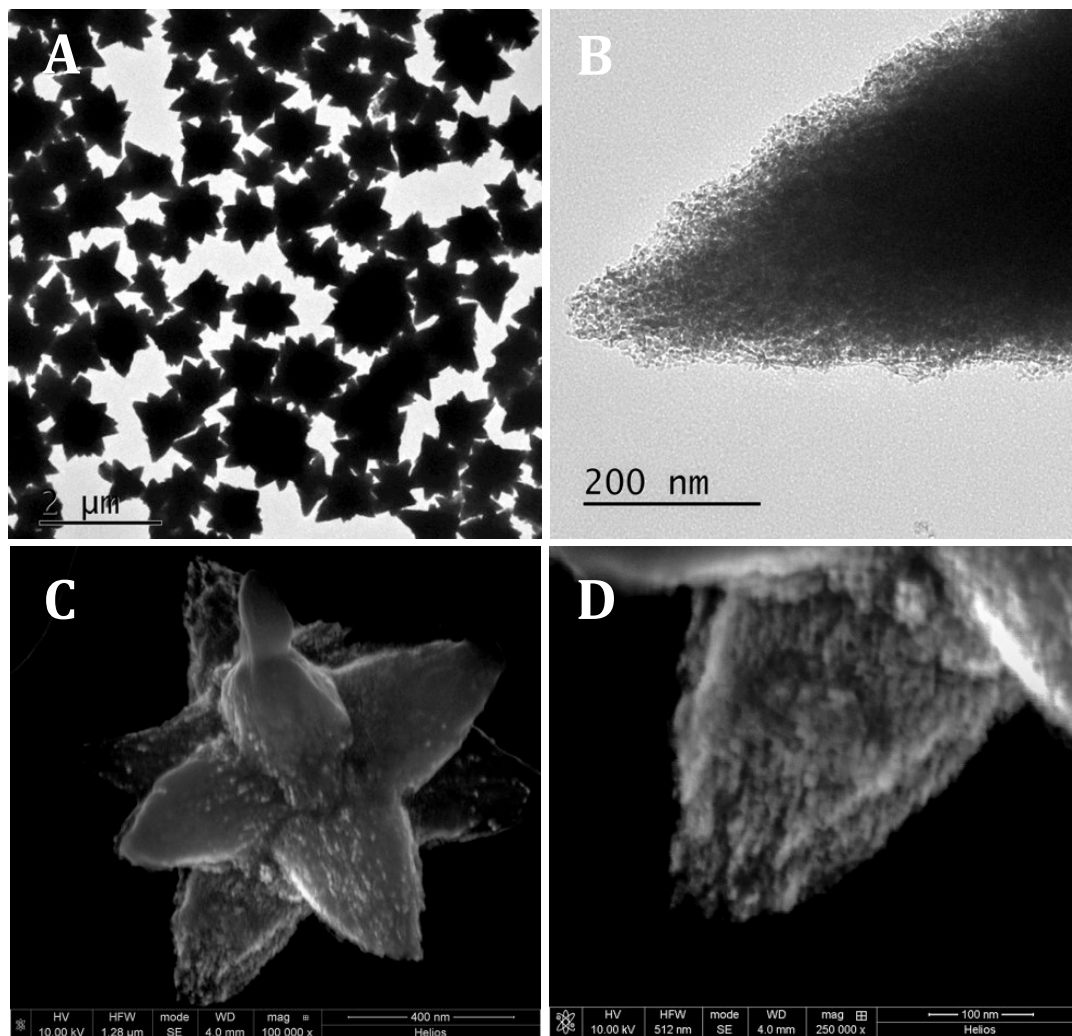


Figura 14 – Imagens de MET (A e B) e MEV (C e D) da amostra ZnO(t), amostra crescida em pH 12 após tratamento térmico a 150 °C por 48h.

As propriedades ópticas destas amostras foram estudadas por espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros de emissão para as amostras preparadas em diferentes

valores de pH estão apresentados na Figura 15. As amostras foram excitadas em diferentes comprimentos de onda, variando desde o ultravioleta até o início do visível. Analisando os diferentes espectros, nota-se que todas as amostras são caracterizadas pela presença de duas regiões distintas: um grupo de bandas independentes do comprimento de onda de excitação (quando as amostras são excitadas em 230 e 250 nm) e outro grupo (quando as amostra são excitadas em comprimentos de onda mais longos) cuja posição das bandas, bem como a intensidade, demonstraram dependência com o comprimento de onda de excitação.

Quando a amostra preparada em pH 8 é excitada com comprimento de onda igual a 230 nm ou 250 nm, o espectro de emissão é marcado pela presença de bandas centradas em 306 nm, 380 nm e 418 nm, como pode ser observado na Figura 15A. Com o aumento do pH, a intensidade da banda de emissão centrada em 306 nm diminui progressivamente e é ausente no espectro de emissão da amostra que só apresentou ZnO em sua composição (de acordo com dados de DRX apresentados para a amostra preparada em pH 12 após o tratamento térmico). Desta forma, sugere-se que esta primeira banda seja atribuída à presença de ZnS. De fato, banda de emissão nesta posição é geralmente atribuída à emissão excitônica de nanocristais de ZnS, isto é, a recombinação do par elétron-buraco que ocorre entre a banda de condução e a banda valência [113].

As bandas de emissão em 380 nm e 418 nm também apresentam mudanças com o aumento do pH durante o crescimento das partículas. A banda em 380 nm se torna progressivamente em um ombro, enquanto que a banda em 418 se intensifica e se torna a principal emissão desta região. Considerando as fases encontradas no DRX com a falta de emissão da forma hidróxido (Zn(OH)_2), sugere-se que estas duas bandas

sejam atribuídas aos nanocristais de ZnO presentes nos agregados. A banda centrada em 380 nm é geralmente atribuída à transição banda-banda de nanocristais de ZnO [114,115], enquanto que a banda em 418 nm pode ser originada a partir de transições que ocorrem em níveis de defeitos presentes no *bandgap* do ZnO.

Outras contribuições dos nanocristais de ZnO são encontradas na região do visível, entre 450 nm e 650 nm. A explicação para esta contribuição ainda não está bem definida, entretanto, trabalhos prévios sugerem que bandas de emissão nesta região podem ter relação com níveis de defeitos de superfície que funcionariam como armadilhas para portadores de carga e que as vacâncias de oxigênio contribuem para a formação destes níveis dentro do *bandgap* do ZnO [116]. Contudo, como exposto anteriormente, tanto a posição como a intensidade desta banda depende do comprimento de excitação utilizado, um efeito conhecido como *red edge effect* (com tradução literal do inglês “efeito da borda vermelha”) ou *edge excitation red-shift* (com tradução literal do inglês “deslocamento para o vermelho da borda de excitação”) [117]. Por exemplo, quando a amostra preparada em pH 8 é excitada em 300 nm, uma banda de emissão aparece em 490 nm. Com o aumento do comprimento de onda de excitação, ocorre um deslocamento da banda de emissão para o vermelho. É importante destacar que as posições das bandas estão distantes da segunda ordem de difração de cada comprimento de onda de excitação usada, sendo as bandas de emissão observadas referentes a processos de fluorescência das amostras. Este efeito também foi confirmado pela medida do espectro de emissão no estado sólido em um equipamento diferente, como pode ser observado para a amostra crescida em pH 12 na Figura 15F.

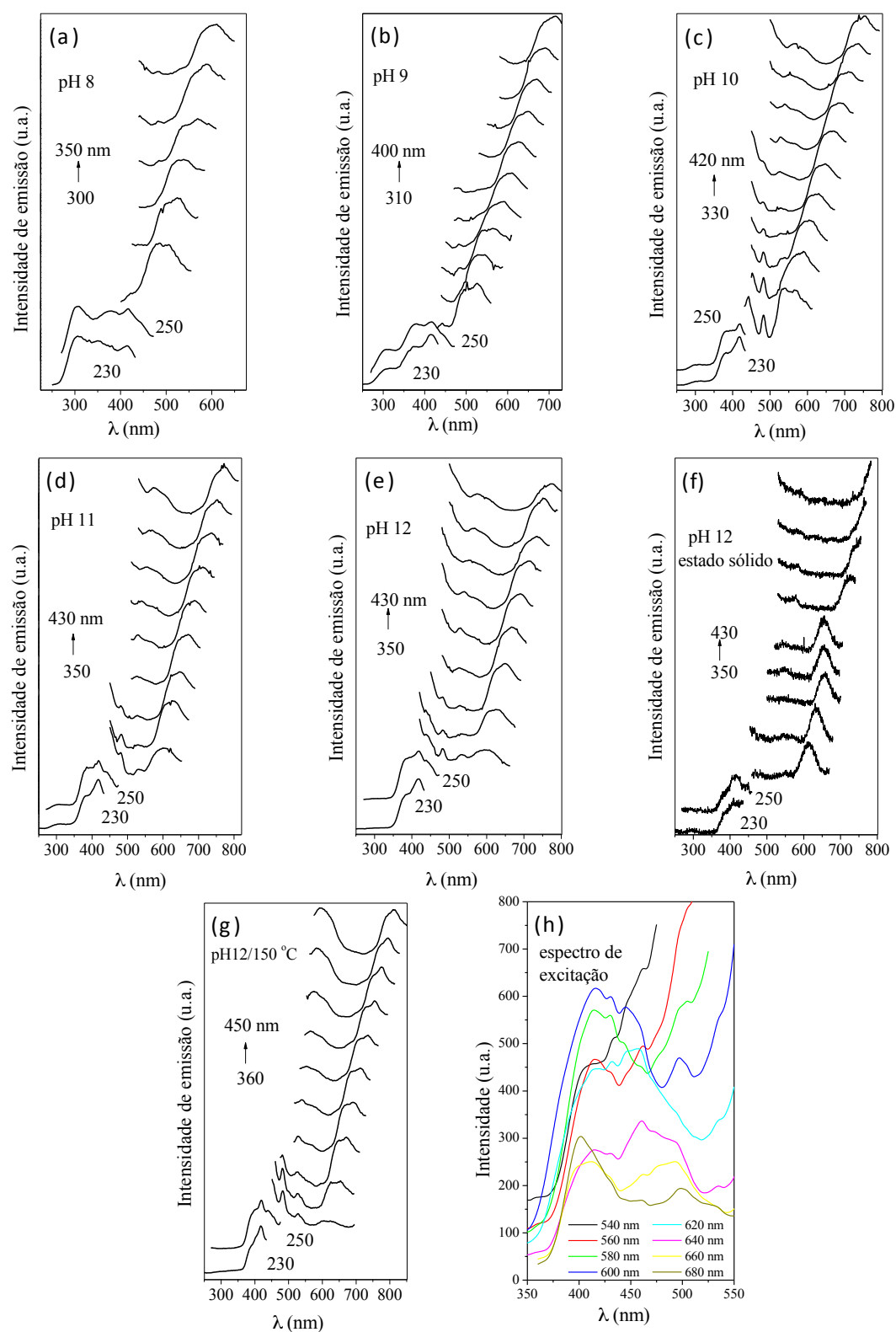


Figura 15 - Espectros de emissão (a-g) para as amostras preparadas em diferentes valores de pH e espectro de excitação da amostra pH12-t.

Para todas as amostras estudadas, a banda de emissão é deslocada para o vermelho de forma linear como o aumento do comprimento de onda de excitação, como pode ser observado no gráfico que relaciona a posição da banda de emissão com o comprimento de onda de excitação (ver Figura 16). O mesmo comportamento linear foi descrito para nanofios formados pela deposição de diimida piromelítico [118]. Neste estudo, o perfil dos espectros de emissão dos nanofios de diimida piromelítico, obtidos usando diferentes comprimentos de excitação, se assemelhava, com decréscimo da intensidade da banda de emissão. Para as estrelas de ZnO preparadas neste trabalho, o deslocamento da banda de emissão para maiores comprimentos de onda vem acompanhado com variações sistemáticas das intensidades de emissão. Como pode ser melhor observado nos gráficos de emissão plotados considerando as intensidades de cada banda (dispostos na Figura A1 do capítulo IX dos anexos), as intensidades dos diferentes espectros de emissão primeiramente aumentam até um máximo e, então, decaem, não sendo observado ao mesmo comprimento de excitação para as diferentes amostras.

Apesar de não ser um comportamento amplamente citado na literatura para nanocristais semicondutores e sua origem não ser completamente entendida, alguns trabalhos na literatura reportaram este tipo de comportamento para nanocristais de ZnO [119–121,120]. É geralmente reconhecido que este fenômeno da dependência do espectro de emissão com o comprimento de onda de excitação pode ter relação com diferentes fatores, tais como a estrutura eletrônica com diversos tipos de defeitos, distribuição de tamanhos das partículas, efeitos de solvatação, uso de agentes passivantes entre outros. O efeito se manifesta principalmente pelo deslocamento do máximo do espectro de emissão para o vermelho com o aumento do comprimento de

onda de excitação, entretanto, em alguns casos, somente variações nas intensidades de emissão tem sido descritas como dependência do comprimento de excitação [122].

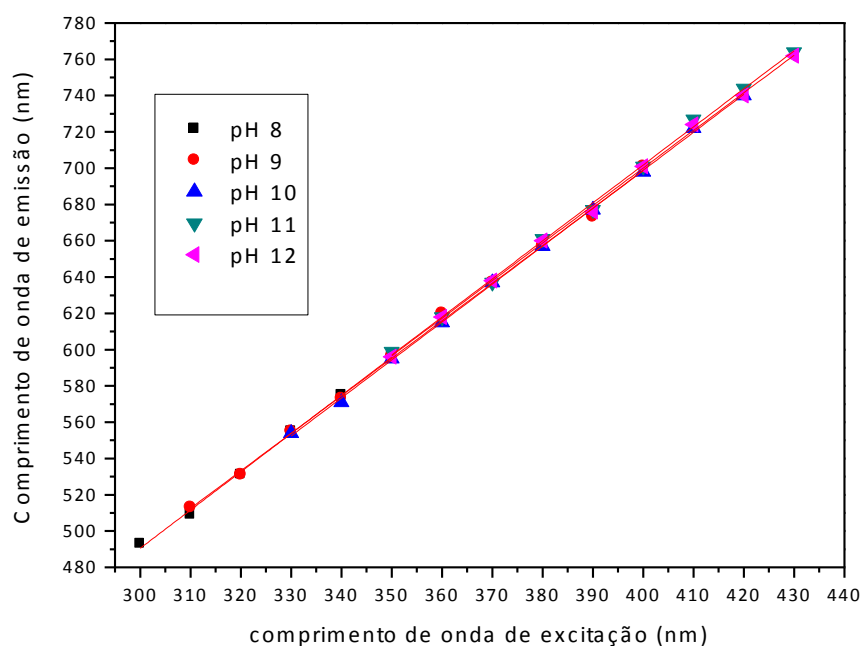


Figura 16 – Posição da banda de emissão *versus* comprimento de onda de excitação utilizado.

Em um trabalho recente, nosso grupo reportou um nanocompósito baseado em nanocristais de CdS (sulfeto de cádmio) ancorados em uma sílica organofuncionalizada com grupos 3-mercaptopropil que também apresentava dependência do espectro de emissão pelo comprimento de onda de excitação [123]. Os resultados obtidos neste trabalho sugeriram que este comportamento poderia estar associado à dispersão de tamanhos das partículas, assim como foi reportado por Lakowicz *et al.* em estudos com

CdS passivados por um dendrímero de poli(amidoamina) [124]. A mesma explicação para este efeito foi dada por Thomas e Abraham em seu estudo sobre estruturas de óxido de cádmio com morfologias diferenciadas [117]. Para estes trabalhos, o efeito surge quando existe uma distribuição de partículas no estado de valência que possuem *bandgaps* com energias diferentes, e, conseqüentemente, diferentes energias de absorção. Uma análise simples da expressão que governa o efeito do confinamento quântico, demonstrada abaixo (ver Equação 2), relaciona o tamanho do *bandgap* com o diâmetro da partícula. Assim, com a diminuição de R, o *bandgap* efetivo da partícula está provavelmente aumentando, principalmente quando R é um valor muito pequeno. Desta maneira, amostras com distribuição larga de tamanhos teriam excitação seletiva de partículas com diferentes tamanhos [124].

$$E_{g,eff}(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad \text{Equação 2}$$

onde, $E_g(\infty)$ é o *bandgap* do material tipo *bulk*, m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, e ϵ é a constante dielétrica do *bulk*.

Outra explicação para este comportamento mostra a contribuição do efeito de solvatação do material em diferentes solventes. Por exemplo, estudos com folhas de óxido de grafeno mostraram que este tipo de material exibe um pronunciado efeito de dependência com o comprimento de onda de excitação em solventes polares devido à diminuição da dinâmica de solvatação para a mesma escala de tempo que a fluorescência [125,126]. Entretanto, como demonstrado anteriormente, o mesmo efeito

foi observado para a amostra no estado sólido. Desta forma, efeitos de solvatação podem ser excluídos.

Outra hipótese para explicar para este fenômeno sugere que a mistura de bandas durante a formação do semicondutor poderiam fazer que diferentes níveis de energia aparecessem no *bandgap* dos nanocristais. Estes níveis de energia funcionariam como armadilhas de elétrons, fazendo com que os elétrons retornem à banda de valência via diferentes mecanismos radiativos [127]. Considerando o efeito se manifestou quando as amostras foram excitadas em comprimentos de onda maiores que a borda da banda de absorção das partículas, os estados eletrônicos de defeito podem estar contribuindo para o efeito observado no espectro de emissão. Adicionalmente, espectros de excitação para emissões em diferentes comprimentos foram medidos para a amostra crescida em pH 12, mostrando que não há deslocamentos significativos do máximo de excitação, apesar que mudanças no perfil e intensidades foram observadas. Isto indica que a excitação de diferentes populações existem, mas não parece ser o principal fator. Desta forma, a manifestação deste efeito nas amostras preparadas pode ser relacionada uma distribuição larga dos tamanhos das partículas, assim como interações entre a superfície de partículas vizinhas.

- Subcapítulo 5.2 -

Síntese de caracterização de sistemas híbridos baseados em microestrelas de ZnO e nanopartículas de prata para aplicações em fotocatalise e atividade bactericiada.

5.2.1. Apresentação

Neste subcapítulo, nanoestruturas híbridas baseadas em estrelas de ZnO(t), descritas no subcapítulo anterior, decoradas com nanopartículas de prata foram preparadas, caracterizadas e aplicadas em fotocatalise de um corante orgânico comercial e testadas como agentes antibacterianos. A síntese das nanopartículas de prata *in situ* nas partículas de ZnO se deu pelo método da fotorredução assistido por luz UV-A, onde uma variação de concentração do precursor de prata é capaz de controlar o tamanho médio das partículas. As amostras foram caracterizadas por UV-vis, fluorescência, DRX, FTIR e MET. A amostra que apresentou nanopartículas de prata com os menores diâmetros médios foi aplicada em fotocatalise e teste bactericida afim de avaliar melhorias trazidas com a incorporação da prata na superfície do ZnO.

5.2.2. Resultados e discussão

A estrutura cristalina dos nanocompósitos híbridos baseados em ZnO(t) e nanopartículas de prata foi estudada por análises de DRX. Os difratogramas de raios X para o ZnO(t) e ZnO(t)/Ag_{0.2} estão disponíveis na Figura 17. A amostra ZnO(t)

corresponde ao ZnO crescido em pH 12 na presença de tioureia que passou por um tratamento térmico para remoção da fase hidróxido, desta forma, somente picos característicos da fase hexagonal wurtzita de ZnO (JCPDF ficha no. 36-1451) foram observados. Para a amostra ZnO/Ag preparada com a maior concentração de nitrato de prata neste trabalho ($0.2 \mu\text{mol.L}^{-1}$), um novo pico observado em $2\theta = 38,30^\circ$ foi atribuído ao plano (111) de prata com estrutura cúbica de face centrada (cfc) (JCPDF ficha no. 04-0783). Adicionalmente, o pico observado para as nanopartículas de prata é largo e de baixa intensidade, implicando que o cristal formado se apresenta em escala nanométrica.

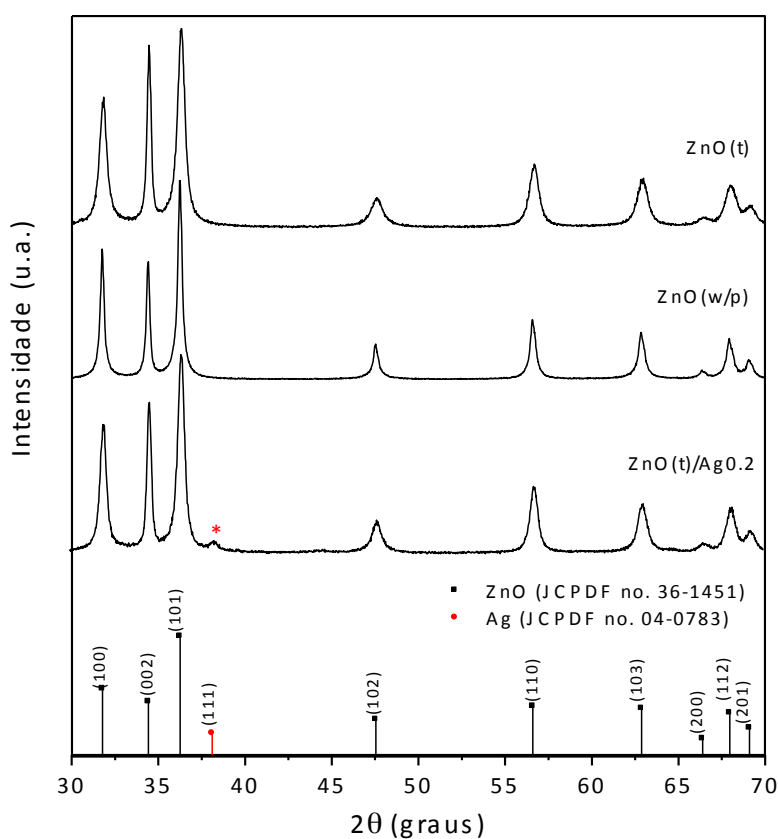


Figura 17 – Difratomogramas de raios X de pó do ZnO(t), ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2

Imagens de MET dos nanocompósitos híbridos ZnO/Ag preparados com diferentes concentrações do precursor de prata são apresentados na Figura 18. Após a fotorredução de íons Ag^+ , nanopartículas de prata com morfologia aproximadamente esférica podem ser observadas em maior contraste sobre a superfície das estrelas de ZnO (em menor contraste, nas extremidades da partícula). Observa-se também na Figura 18 que os tamanhos médios das partículas e a sua distribuição são afetados pela variação da concentração de nitrato de prata nos experimentos. Os diâmetros médios para as amostras ZnO(t)/Ag0.05, ZnO(t)/Ag0.1 e ZnO(t)/Ag0.2 foram estimados em $23,0 \pm 5,4$ nm, $32,8 \pm 8,6$ nm e $43,6 \pm 13,4$ nm, respectivamente. Além de reduzir o tamanho médio das partículas, soluções menos concentradas de nitrato de prata podem controlar a distribuição de tamanho de partículas de prata como pode ser observado nos histogramas de partículas na Figura 18(C, F e I). Adicionalmente, a ausência de nanopartículas de prata isoladas nas imagens confirma a interação entre as duas espécies mesmo após 10 min no ultrassom para preparação das telinhas de transmissão.

As propriedades ópticas das amostras foram estudadas pelas espectroscopias de UV-vis-NIR e fluorescência. A suspensão aquosa obtida após a síntese das partículas de ZnO(t) puras possui coloração branca, enquanto que a adição de nanopartículas de prata a este semicondutor resulta em uma variação de cor de amarelo claro (para a amostra com menor concentração de AgNO_3) a marrom escuro (para a amostra com maior concentração de AgNO_3), como observado na Figura 19. A cor observada para nanopartículas de prata também tem relação com os tamanhos médios e a forma das partículas [128]. Suspensões aquosas de nanopartículas de prata com morfologia esférica apresentam coloração amarelo claro para nanopartículas com diâmetros menores e, com o crescimento da partícula, a suspensão se torna progressivamente marrom escuro [129].

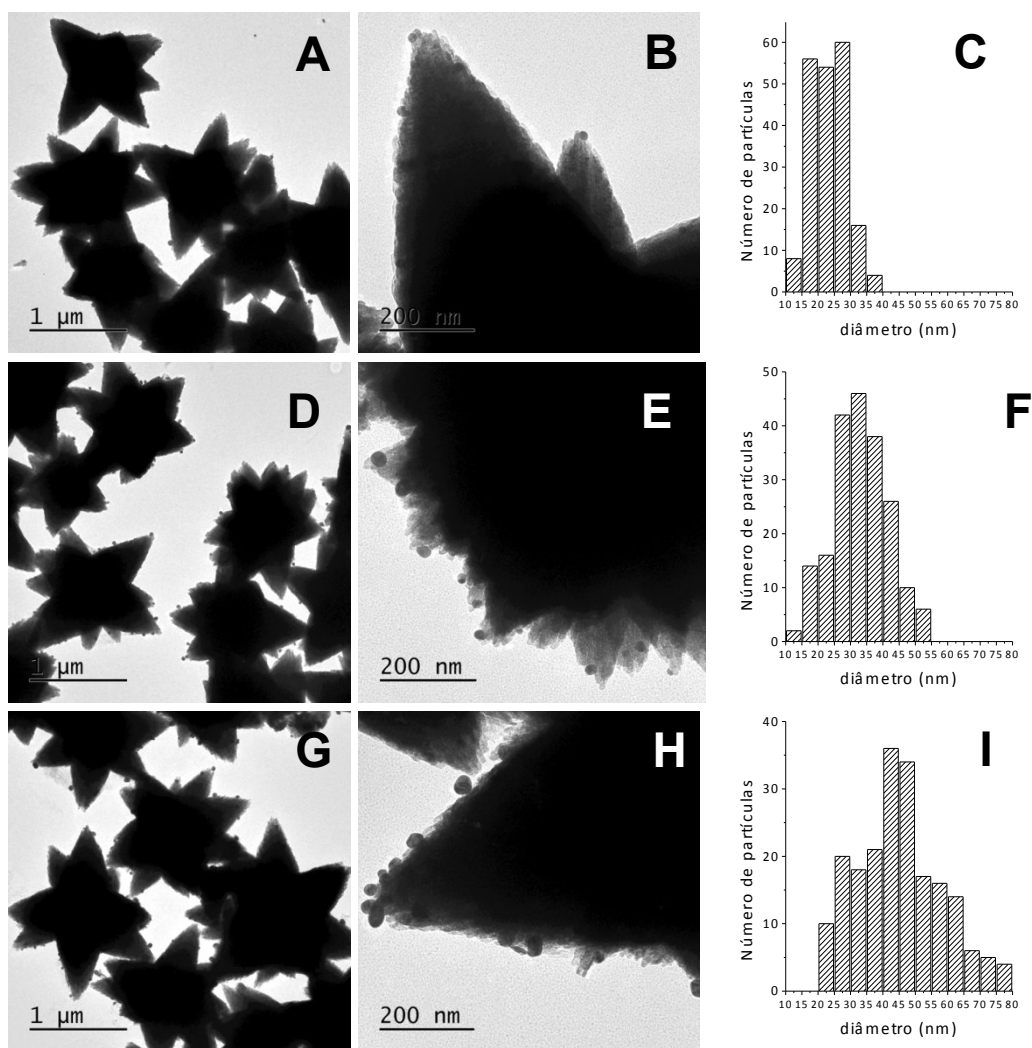
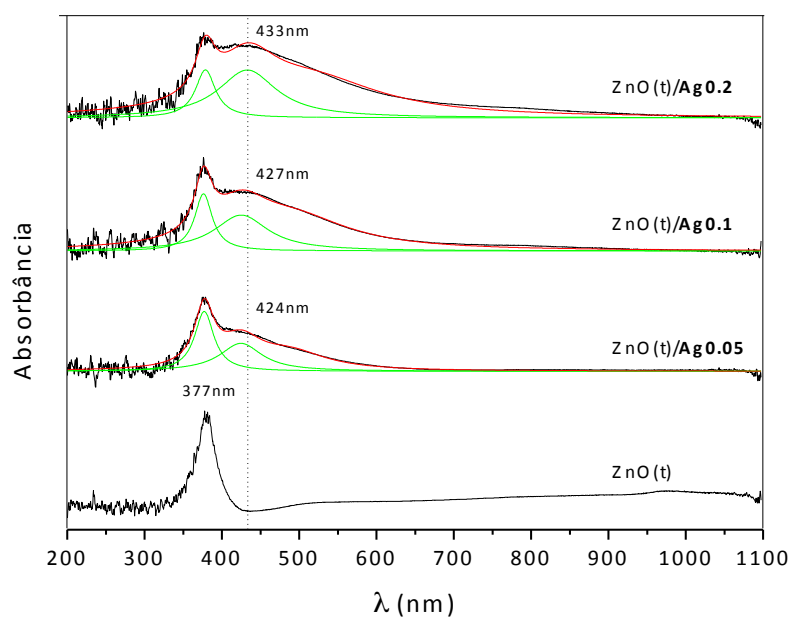


Figura 18 – Imagens de MET dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag preparadas com diferentes concentrações de nitrato de prata. Amostras (A-C) ZnO(t)/Ag0.05 ($[AgNO_3] = 0,05 \mu mol.L^{-1}$), (D-F) ZnO(t)/Ag0.1 ($[AgNO_3] = 0,1 \mu mol.L^{-1}$) e (G-I) ZnO(t)/Ag0.2 ($[AgNO_3] = 0,2 \mu mol.L^{-1}$)

Os espectros de absorção no UV-vis-NIR para o ZnO(t) puro e com nanopartículas de prata estão dispostos na Figura 19. A amostra de ZnO preparada na presença de tioureia apresenta uma banda característica em 377 nm, correspondendo a um *bandgap* óptico de aproximadamente 3,30 eV. Por causa da sobreposição parcial da

banda de absorção do ZnO com a banda de ressonância de plasmon (SPR) das nanopartículas de prata, foi necessário fazer a deconvolução de todos os espectros, como mostrado na Figura 19. Assim, as amostras ZnO(t)/Ag0.05, ZnO(t)/Ag0.1 e ZnO(t)/Ag0.2 apresentaram bandas SPR centradas em 424 nm, 427 nm e 433 nm, respectivamente. Além disso, é observado que a largura da banda SPR é sistematicamente ampliada com o aumento da concentração de nitrato de prata. Deslocamentos para o vermelho e aumento da largura de banda SPR para colóides são geralmente atribuídas a formação de partículas maiores e ao aumento na dispersão dos diâmetros médios, respectivamente. Estes dados de UV-vis-NIR corroboram com as imagens de MET analisadas anteriormente.

É importante destacar que a posição da banda SPR encontrada neste trabalho está deslocada para o vermelho quando comparada com partículas obtidas por métodos clássicos de redução em soluções aquosas, como o método do citrato. Por exemplo, nanopartículas de prata estabilizadas por citrato preparadas por Bastús *et al.* com diâmetros em torno de 24 nm apresentam banda dipolar SPR em 408 nm [130]. Neste trabalho, AgNPs ancoradas na superfície das partículas de ZnO(t) com tamanho semelhante apresentam banda SPR em torno de 424 nm. No entanto, é sabido que a banda de plasmon de nanopartículas de metais nobres pode ser significativamente afetada por fatores como tamanho, forma e meio circundante [131]. Neste caso, nanopartículas de prata estão parcialmente embebidas em um meio dielétrico correspondente ao ZnO, o qual apresenta índice de refração maior que a água (por volta de $n_{\text{ZnO}} \approx 2.0$ na região do visível). Assim, esta aproximação com o ZnO(t) causa o deslocamento para o vermelho da banda de SPR.



(A)



(B)

Figura 19 – (A) Espectro de absorção no UV-vis da amostra de ZnO(t) e dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag e (B) Foto das suspensões aquosas do ZnO(t) puro e dos híbridos ZnO(t)/Ag. Da esquerda para a direita: ZnO(t), ZnO(t)/Ag0.05, ZnO(t)/Ag0.1 e ZnO(t)/Ag0.2.

As amostras também foram caracterizadas por fotoluminescência, sendo os espectros de emissão para o ZnO e para os nanocompósitos híbridos ZnO/Ag apresentados na Figura 20. Quando a amostra de ZnO(t) é excitada em 380 nm, seu espectro de emissão é caracterizado pela presença de 2 bandas centradas em 525 nm (2,36 eV) e 660 nm (1,88 eV). Bandas de emissão na região do visível são geralmente associadas a vários defeitos intrínsecos, tais como vacâncias de Zn ou O, anti-sítios de oxigênio ou átomos de Zn ou O intersticial na rede cristalina do ZnO. A banda de emissão no verde em 525 nm pode ser relacionada com a transição de elétrons da banda de condução aos anti-sítios de oxigênio ou pela recombinação do tipo doador-receptor [132]. Já a emissão no laranja (em 660 nm) é frequentemente associada aos defeitos do tipo interstícios de oxigênio ou vacâncias de Zn [12,131].

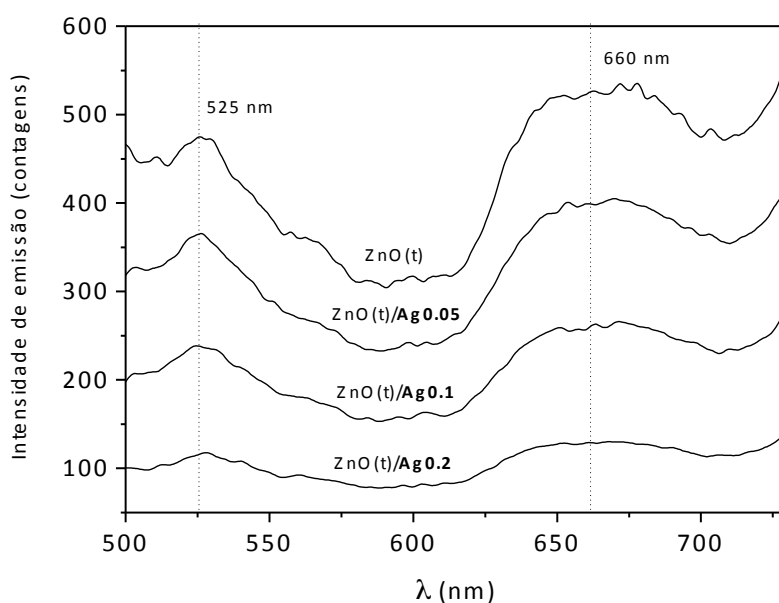


Figura 20 - Espectro de emissão da amostra de ZnO(t) e dos nanocompósitos híbridos ZnO(t)/Ag

Com a adição de nanopartículas de prata na superfície de ZnO, os processos de recombinação dos portadores de carga são afetados, levando a decréscimos sistemáticos na intensidade de emissão com o aumento do tamanho/concentração das partículas. Essa supressão da fluorescência é normalmente atribuída à transferência de carga interfacial do ZnO às nanopartículas de prata, na qual, elétrons foto-gerados (a partir da excitação do semicondutor) são trapeados pelas nanopartículas metálicas, dificultando a sua recombinação com os buracos [133].

Medidas de FTIR foram realizadas a fim de identificar os possíveis grupos funcionais presentes na superfície do ZnO(t) responsáveis pela fixação de íons Ag^+ e, consequentemente, AgNPs. Como discutido anteriormente, uma análise das posições das bandas vibracionais apontou a existência de íons tiocianato (SCN^-) no espectro de FTIR do ZnO(t). A presença destes íons na superfície de ZnO(t) pode constituir um ponto de fixação adequado para íons Ag^+ , uma vez que esses de íons apresentam uma boa afinidade com grupos que contêm nitrogênio ou enxofre. O espectro de FTIR do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2 está disposto na Figura 21. Após a fotorredução dos íons Ag^+ , o espectro de FTIR de ZnO(t)/Ag0.2 apresenta todos os picos relacionados com ao SCN^- , exceto o pico em torno de 2057 cm^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{N}$) [134,135], o que pode ser indicativo de ligação direta com nanopartículas de prata.

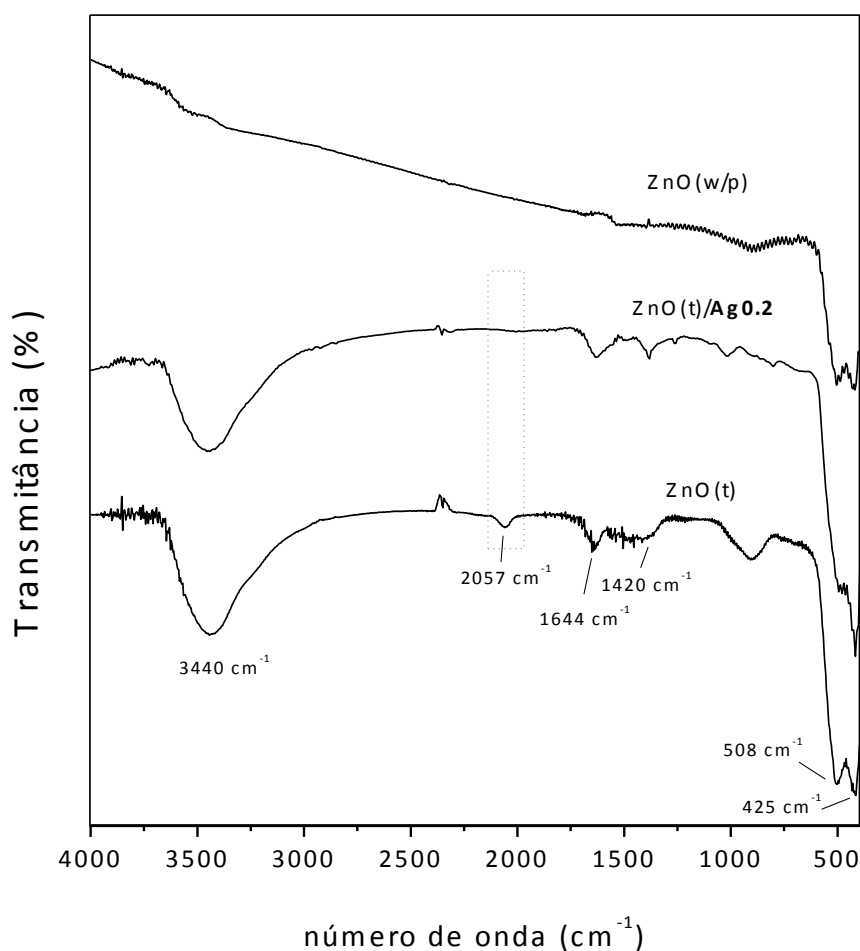


Figura 21 - Espectro de infravermelho da amostra de ZnO(t), ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2

Desta forma, avaliou-se o papel destes íons SCN^- para a morfologia e distribuição de tamanhos de nanopartículas prata. Para tal, a mesma metodologia para preparar ZnO(t) foi utilizada, entretanto, desta vez, nenhum agente passivante foi adicionado durante a síntese. O difratograma de raios X para a amostra ZnO(sp) é caracterizado pela presença de todos os picos característicos de uma fase hexagonal wurtzita (ver Figura 17), comprovando o papel da tioureia para a composição química

das partículas. Adicionalmente, as partículas preparadas na ausência de tioureia apresentam morfologia de estrela, entretanto, como pode ser observado na Figura 22, as partículas são maiores quando comparadas com ZnO(t) e muitas delas apresentam formação incompleta da forma de estrela. Quanto ao espectro de FTIR do ZnO(sp), nenhuma outra banda além das bandas características do ZnO (por volta de 500 cm^{-1}) foi encontrada, sugerindo que nenhuma impureza está presente na amostra (ver Figura 21).

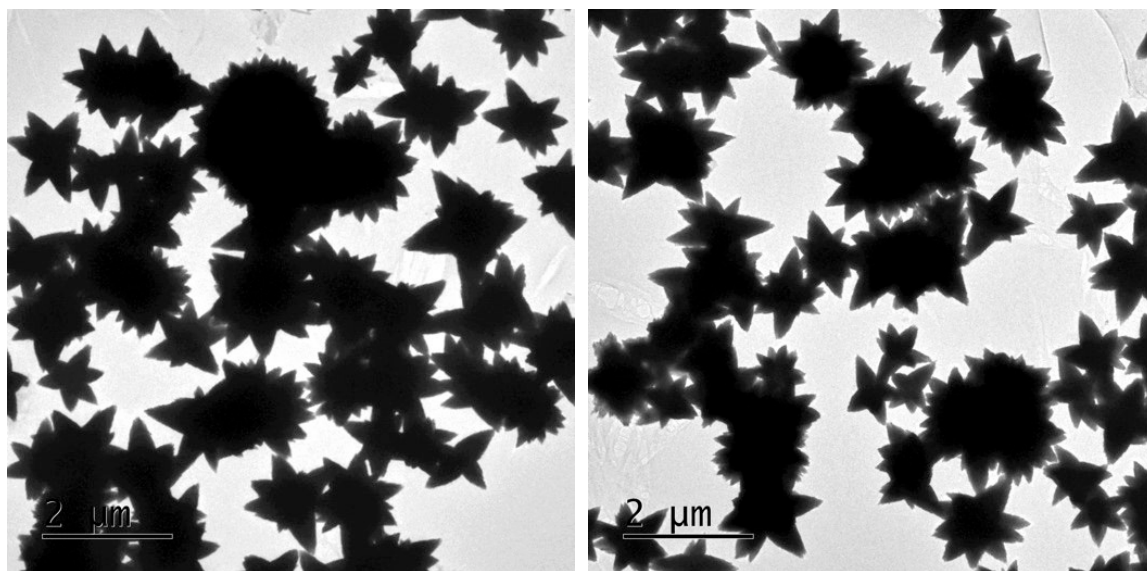


Figura 22 - Imagens de MET de ZnO(sp) preparado na ausência de agentes passivantes.

É evidente que partículas de ZnO são formadas com uma morfologia em forma de estrela, no entanto, as partículas são geralmente maiores do que o ZnO(t) e vários deles apresentam uma formação incompleta (por exemplo, número de braços).

Assim, a mesma metodologia fotoquímica foi utilizada para reduzir íons Ag^+ na superfície de $\text{ZnO}(\text{sp})$. Diferentemente da reação que se processa na presença do $\text{ZnO}(\text{t})$, prata metálica cresce de maneira incontrolável na superfície do $\text{ZnO}(\text{sp})$, formando nanopartículas com morfologias irregulares e uma distribuição de tamanhos larga. As Figuras 23 e A2 (nos anexos) mostram a presença de nanocilindros, nanoesferas e nanoplacas de prata na superfície do $\text{ZnO}(\text{sp})$.

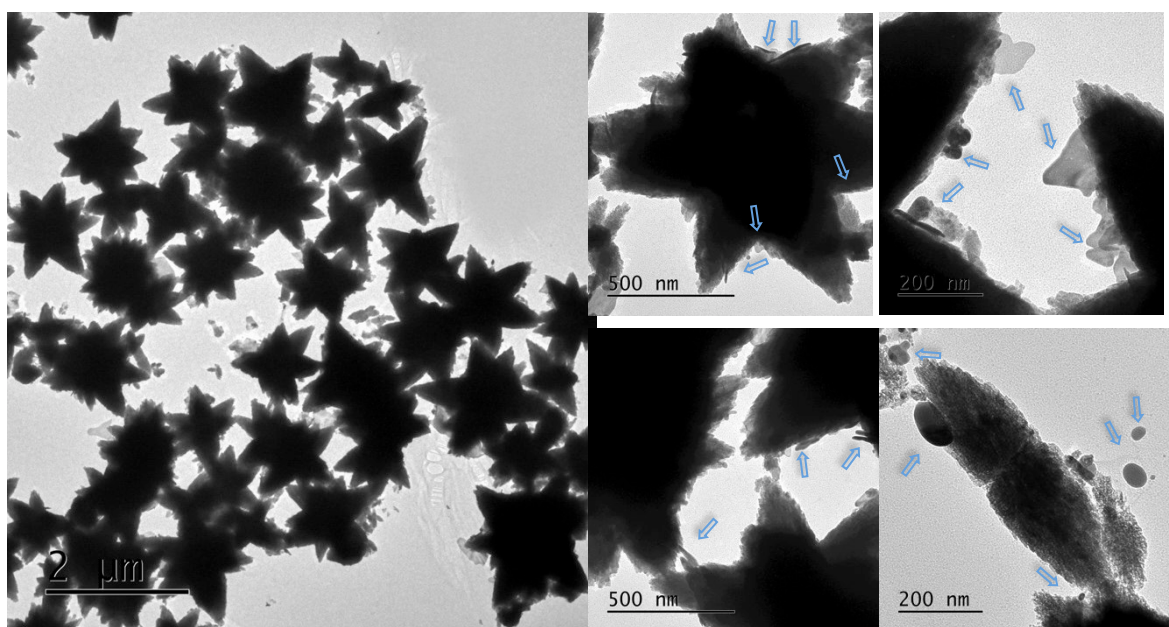


Figura 23 – Imagens de MET do nanocompósito híbrido $\text{ZnO}(\text{sp})/\text{Ag}0.2$. As setas em azul mostram a localização de nanopartículas de prata com diferentes morfologias (tais como esferas, cilindros e placas).

Como resultado da existência de diferentes morfologias e tamanhos, o espectro de UV-vis-NIR do $\text{ZnO}(\text{sp})/\text{Ag}0.2$ apresenta a banda característica do ZnO em 377 nm e uma banda SPR muito larga, a qual se estende por todo o visível até o infravermelho

próximo como observado na Figura 24. Estes resultados sugerem que a presença de íons SCN^- parece ser necessária para o controle da morfologia e da distribuição de tamanhos das nanopartículas de prata.

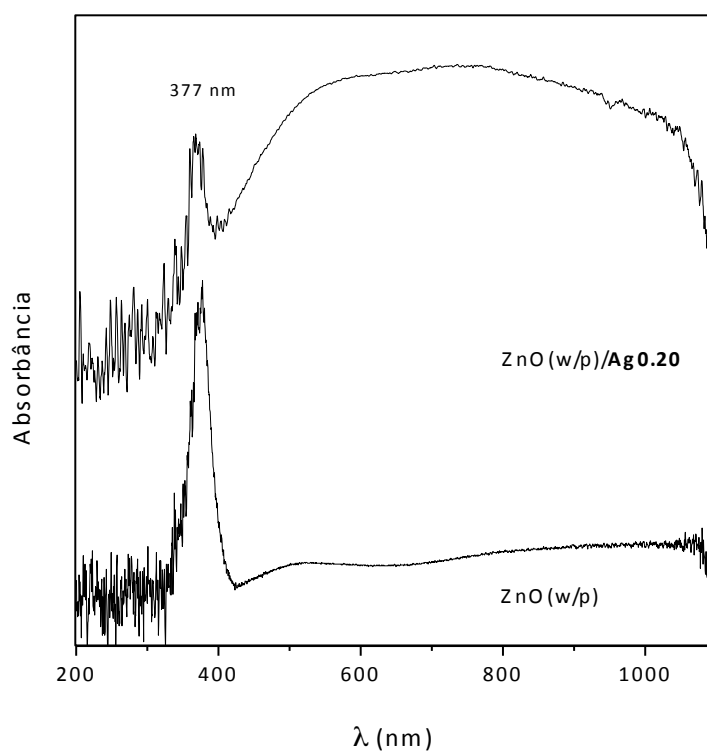


Figura 24 - Espectro de absorção no UV-vis da amostra de ZnO(sp) e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.2

De maneira simplificada, o mecanismo de redução fotoquímica para este sistema pode ser sugerido da seguinte maneira: (1) íons Ag^+ são adsorvidos pela superfície do ZnO devido à presença de íons SCN^- ; excitons fotoexcitados (pares elétron-buraco) são separados e transferidos para a superfície do semiconductor, e (3) Ag^+ é reduzido a Ag^0

pela absorção de um elétron, acompanhado pela eliminação dos buracos fotogerados pela oxidação da água.

ZnO(t) e o nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05 foram aplicados em fotocatalise de soluções aquosas de um corante orgânico. O azul de metileno foi escolhido como corante modelo devido a sua ampla utilização na indústria (por exemplo, na indústria têxtil) e na medicina para uma variedade de finalidades. Apesar do azul de metileno não ser um corante altamente perigoso, diversos efeitos colaterais têm sido relatados, incluindo carcinogenicidade, mutagenicidade, queimaduras permanentes aos olhos humanos e animais, efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos, metemoglobinemia, náuseas, vômitos e confusão mental [136,137]. As Figuras 25A e 25B mostram a evolução do espectro de absorção no UV-vis do azul de metileno como função do tempo de exposição de irradiação UV-A na presença de ZnO(t) e ZnO(t)/Ag0.05, respectivamente. Como pode ser observado, a intensidade de absorção decresce progressivamente com o tempo de irradiação, mostrando que ambos materiais são capazes de descolorir soluções aquosas do corante. A degradação do azul de metileno é geralmente caracterizada pelo decréscimo da intensidade da banda de absorção e um progressivo deslocamento desta banda para o azul, o que está relacionado à formação de produtos demetilados durante o processo [138].

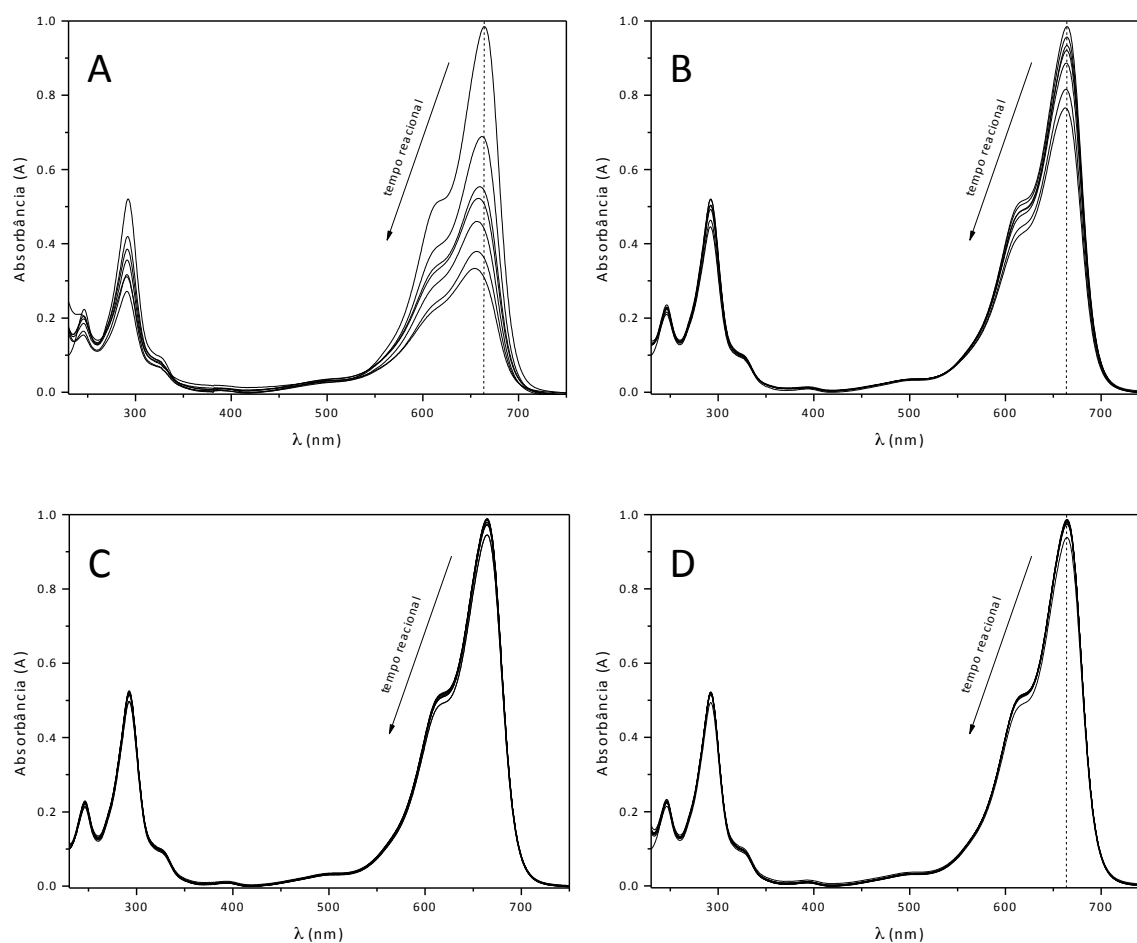


Figura 25 – Mudanças temporais no espectro de absorção de soluções aquosas de azul de metileno submetidas a: (A) irradiação UV-A em contato com o nanocompósito ZnO(t)Ag0.05 ; (B) irradiação UV-A em contato com ZnO(t) ; (C) irradiação UV-A (teste de fotólise) e (D) em contato com o fotocatalisador ZnO/Ag0.05 protegido da luz UV-A (teste de adsorção).

A eficiência de degradação fotocatalítica (C/C_0) para os diferentes fotocatalisadores está disposta na figura 26. Observa-se claramente que a amostra ZnO(t)/Ag0.05 apresenta atividade fotocatalítica superior, a qual é capaz de degradar 70% do corante após 60 minutos de exposição à luz UV-A, ao passo que o ZnO puro

degrada apenas 25% do azul de metileno para o mesmo tempo de exposição. Adicionalmente, vale a pena salientar que os testes controles de adsorção do corante no ZnO/Ag ao abrigo da luz e a descoloração regular do corante sob irradiação UV-A na ausência de qualquer fotocatalisador não resultou em qualquer alteração significativa na intensidade ou posição da banda no espectro de absorção do azul de metileno, como pode ser visto na Figura 25C e 25D. Esses testes confirmam o papel do fotocatalisador na degradação do azul de metileno. O ajuste linear apresentado pelo gráfico de $\ln(C_0/C)$ *versus* o tempo, sugere que este processo de fotocatalise do AM se dá por um mecanismo de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade k igual a $0,01765 \text{ min}^{-1}$ para a amostra ZnO/Ag (ver Figura A03 nos anexos).

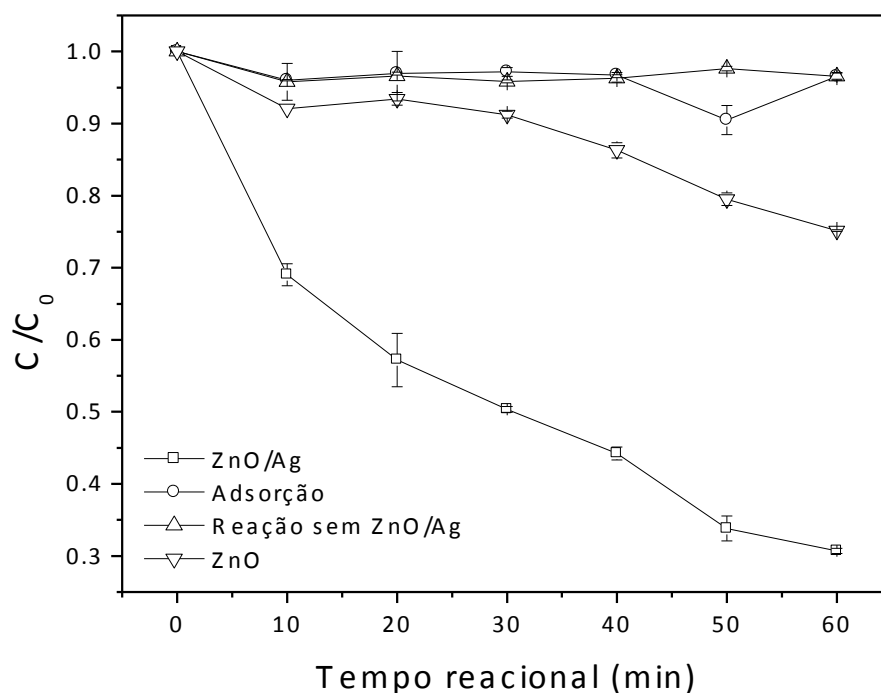
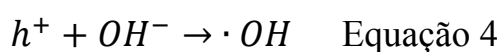
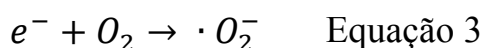


Figura 26 - Eficiência de degradação fotocatalítica (C/C_0) para o teste de fotocatalise do ZnO e ZnO(t)/Ag0.05, teste de adsorção ao abrigo da luz UV-A e a reação de descolorização na ausência de fotocatalisador.

A melhoria da atividade fotocatalítica da amostra com nanopartículas de prata tem sido explicada de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 27. Inicialmente, fótons providos pela irradiação UV-A, com energia igual ou superior ao *bandgap* do ZnO são absorvidos pelo semiconductor, fazendo possível a existência de elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e um numero igual de buracos (h^+) na banda de valência (BV). A presença de nanopartículas de prata na superfície do ZnO(t) favorece a formação de barreiras de Schottky na interface metal-semiconductor. Assim, devido ao nível de energia da banda de condução do ZnO ser mais alta que a o nível de Fermi de ZnO/Ag, nanopartículas de prata podem agir como uma armadilha de elétrons, melhorando a segregação de cargas e prevenindo a recombinação dos pares elétron-buraco [2,16,139]. Em etapas subsequentes, elétrons e buracos podem produzir espécies oxigenadas reativas (ROS), as quais causam a degradação do corante. As equações 3 e 4 mostram as reações dos portadores de carga para produzir diferentes radicais, como os ânions superóxidos e radicais hidroxilas.



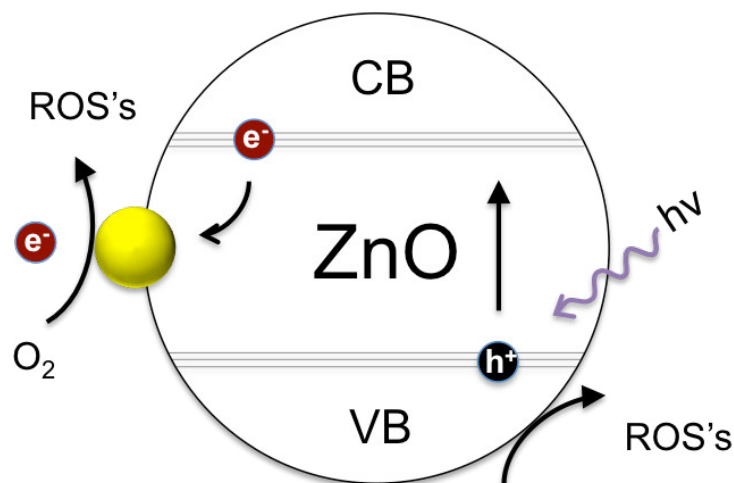


Figura 27 – Mecanismo proposto de transferência de elétrons dos fotocatalisadores híbridos ZnO/Ag e captura de elétrons pelas nanopartículas de prata para a formação de espécies oxigenas reativas. Imagem adaptada da referência [139].

Os materiais preparados também foram avaliados quanto sua capacidade de inviabilizar o crescimento de 4 cepas de bactérias. 3 estirpes de *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591), bactérias do grupo das Gram-positivas, e 1 estirpe de *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), bactérias do grupo das Gram-negativas, foram utilizadas como modelo para investigar a atividade bacteriana das partículas de ZnO(t) puro e ZnO(t)/Ag0.05. Estas estirpes bacterianas utilizadas neste trabalho foram escolhidas porque são patógenos hospitalares comumente associados com infecções relacionadas com a produção de biofilmes. O crescimento bacteriano foi analisado por medidas de densidade óptica em 595 nm. Este comprimento de onda é comumente escolhido porque a absorbância nesta região é devido somente a variações na turbidez causada pela diferença no numero de células vivas. Além disso, medidas separadas do ZnO e da suspensão das bactérias foram realizadas a fim de prevenir qualquer interferência destes componentes nos valores de porcentagem inibição

bacteriana. Desta forma, os valores de concentração inibitória mínima (MIC) foram consideradas as concentrações mínimas necessárias para inibir o crescimento bacteriano (ver Figura 28). No ensaio de microdiluição em placas de 96 poços, verificou-se que os valores de MIC para o ensaio antibacteriano na presença de ZnO(t) puro foi de cerca de 250 µg/mL para todas as estirpes bacterianas (ver Tabela 4).

Apesar de ZnO ser um material amplamente utilizado para este tipo de aplicação, o mecanismo exato da ação bactericida não é completamente compreendido. Entretanto, é usualmente aceito que a produção de radicais oxigenados, tais como os radicais hidroxilas, oxigênio singlete e H_2O_2 liberados na superfície do ZnO causa danos sérios nas membranas celulares das bactérias [140]. Entretanto, a maioria desses espécies oxigenadas produzidas são carregadas negativamente, não sendo capazes de penetrar a membrana celular [141]. Por outro lado, vários artigos na literatura têm sugerido que H_2O_2 pode acessar o interior das células e, conseqüentemente, obter ação bactericida desejada [140–143]. Um mecanismo para a produção de H_2O_2 pelo ZnO pode ser brevemente descrito do seguinte modo: (1) buracos fotogerados quebram as moléculas de água em íons OH^- e H^+ ; (2) moléculas de oxigênio (O_2) dissolvidas no meio são convertidas em radicais ânions superóxidos ($\cdot O_2^-$), como exposto na Equação 3 (ver fotocatalise); (3) a reação entre $\cdot O_2^-$ e H^+ produz radicais $\cdot HO_2$; (4) colisão entre elétrons transforma $\cdot HO_2$ em ânions peróxido de hidrogênio (HO_2^-) e, finalmente, (5) a reação com íons hidrogênio produz moléculas de H_2O_2 .

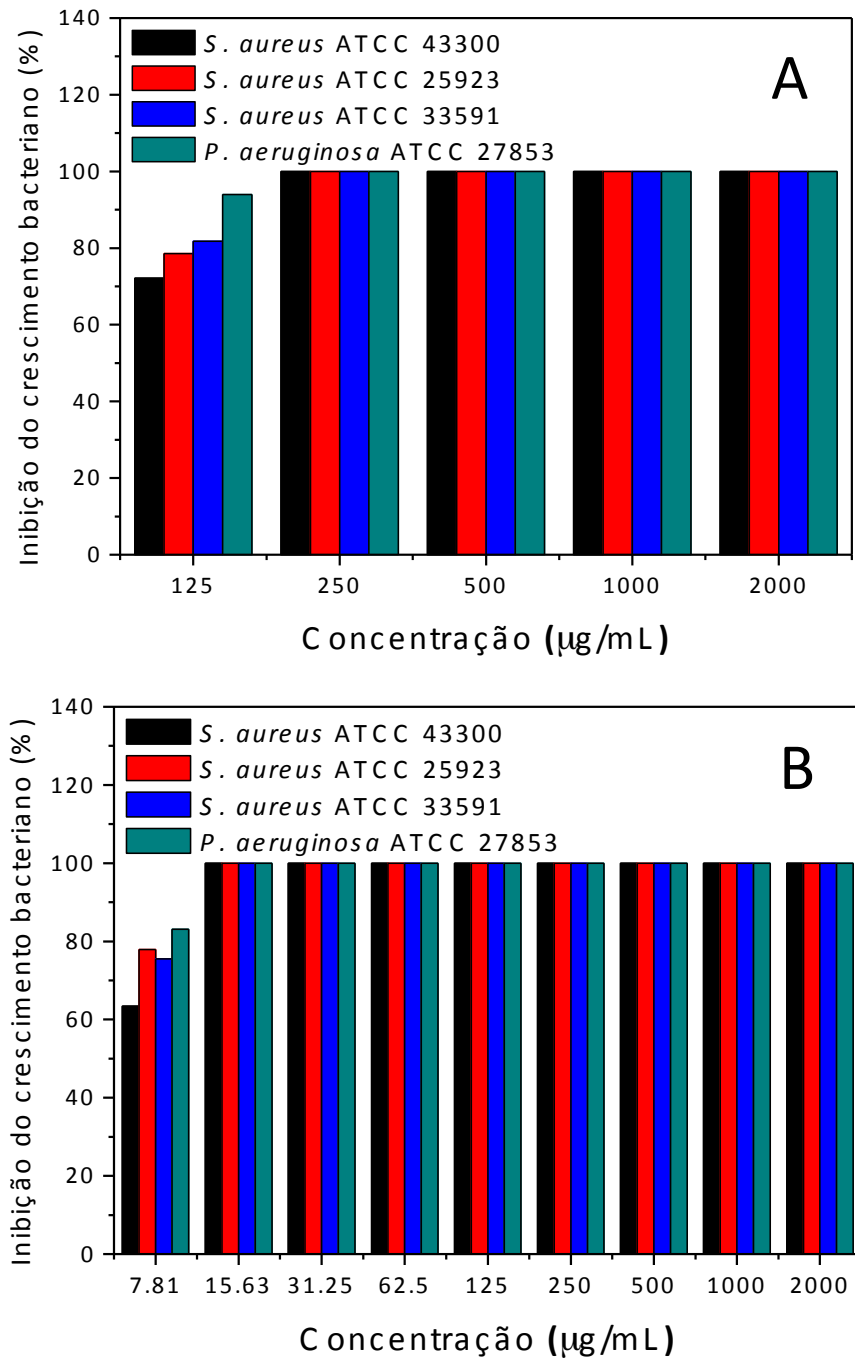


Figura 28 – Porcentagem de inibição bacteriana versus concentração de ZnO para as bactérias *S. aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e *P. aeruginosa* (ATCC 27853) na presença de (A) ZnO(t) puro e do (B) nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05.

Tabela 4 – Concentração inibitória mínima (MIC) do ZnO(t) puro e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05 contra bactérias Gram-Positivas *Staphylococcus aureus* e Gram-negativas *Pseudomonas aeruginosa* expressas por µg/mL.

Espécie	MIC _{ZnO} (µg/mL)	MIC _{ZnO/Ag} (µg/mL)
<i>S. aureus</i> ATCC 43300	250	15,63
<i>S. aureus</i> ATCC 25923	250	15,63
<i>S. aureus</i> ATCC 33591	250	15,63
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	250	15,63

Para as amostras que contêm nanopartículas de prata, a presença das partículas metálicas na superfície do ZnO(t) leva a melhorias significativas na atividade bactericida. O valor da MIC encontrada para a amostra ZnO(t)/Ag0.05 foi de somente 15,63 µg/mL para todas as estirpes bactericidas estudadas, o que corresponde a 16 vezes menor (em termos de concentração) que o teste com ZnO(t) sem as nanopartículas de prata. Esta melhoria pode ser explicada considerando a melhoria da separação de cargas pela presença de AgNPs, que pode aumentar o número disponível de radicais oxigenados, como mostrado para o estudo da fotocatalise. Adicionalmente, processos que levam à lixiviação lenta de íons Ag⁺ da prata metálica podem contribuir para aumentar a atividade antibacteriana, como demonstrado por Manna *et al.* [25].

- Subcapítulo 5.3 -

Síntese de caracterização de sistemas híbridos baseados em microestrelas de ZnO e nanopartículas de ouro

5.3.1. Apresentação

Além da adição de nanopartículas de prata, preparou-se nanopartículas de ouro na superfície das estrelas de ZnO. Nas seguintes linhas, são apresentados resultados prévios de caracterização destes sistemas híbridos ZnO/Au. Diferentemente da metodologia empregada no subcapítulo anterior, a fotorredução dos íons Au^{3+} ocorreu após a remoção dos íons livres em solução, através de etapas de centrifugação de lavagem com água ultrapura. As amostras foram caracterizadas pela espectroscopia de absorção no UV-vis-NIR, fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão.

5.3.2. Resultados e discussões

Nanopartículas de ouro foram preparadas *in situ* na superfície de microestrelas de ZnO(t) pela adsorção de íons Au^{3+} seguido por uma redução fotoquímica. Como um resultado da irradiação de luz UV-A durante o processo, íons Au^{3+} adsorvidos foram reduzidos por elétrons fotogerados do semicondutor, produzindo nanopartículas de ouro

na superfície do ZnO. Dessa forma, a cor original da suspensão do ZnO(t) mudou do branco para o violeta, indicando formação das partículas metálicas. Imagens típicas de MET para as amostras ZnO/Au preparadas com diferentes concentrações de H_{AuCl}₄ são apresentadas na Figura 29. Após a fotorredução, observa-se a presença de nanopartículas de ouro aproximadamente esféricas homogeneamente distribuídas sobre a superfície do ZnO(t). Os diâmetros médios estimados para a amostra preparada com concentração inicial de H_{AuCl}₄ de 0,16 mmol.L⁻¹ (amostra ZnO/Au25) foi de 6,25±1,33 nm. Aumentando a concentração do precursor de ouro, é observada um ligeiro aumento nos tamanhos médios e na distribuição de tamanhos (ver os histogramas na Figura 30). Para a amostra ZnO/Au100 e ZnO/Au200, os diâmetros foram estimados em 7,69±1,67 e 9,49±2,61 respectivamente.

As propriedades óticas dos sistemas híbridos ZnO/Au foram estudadas por UV-vis-NIR e fotoluminescência. A Figura 31 mostra os espectros de UV-vis-NIR do ZnO e do ZnO/Au preparadas em diferentes concentrações de H_{AuCl}₄. ZnO apresenta uma banda em 380 nm, assim como abordado no Subcapítulo 5.2. Para a amostra ZnO/Au25, uma nova banda no visível é observada em 532 nm, a qual é relacionada à Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (LSPR, do inglês *localized surface plasmon resonance*) das nanopartículas de ouro. Aumentando a concentração do precursor de ouro, é observado um ligeiro deslocamento da banda de absorção para o vermelho (maiores comprimentos de onda), como consequência do crescimento da partícula. Além disso, é evidente que a intensidade da banda de LSPR, em relação com a banda do ZnO, aumenta progressivamente com o aumento da concentração da solução aquosa de H_{AuCl}₄, o que sugere que o teor de nanopartículas de ouro está também aumentando. Estes resultados estão em boa concordância com o observado nas análises de MET.

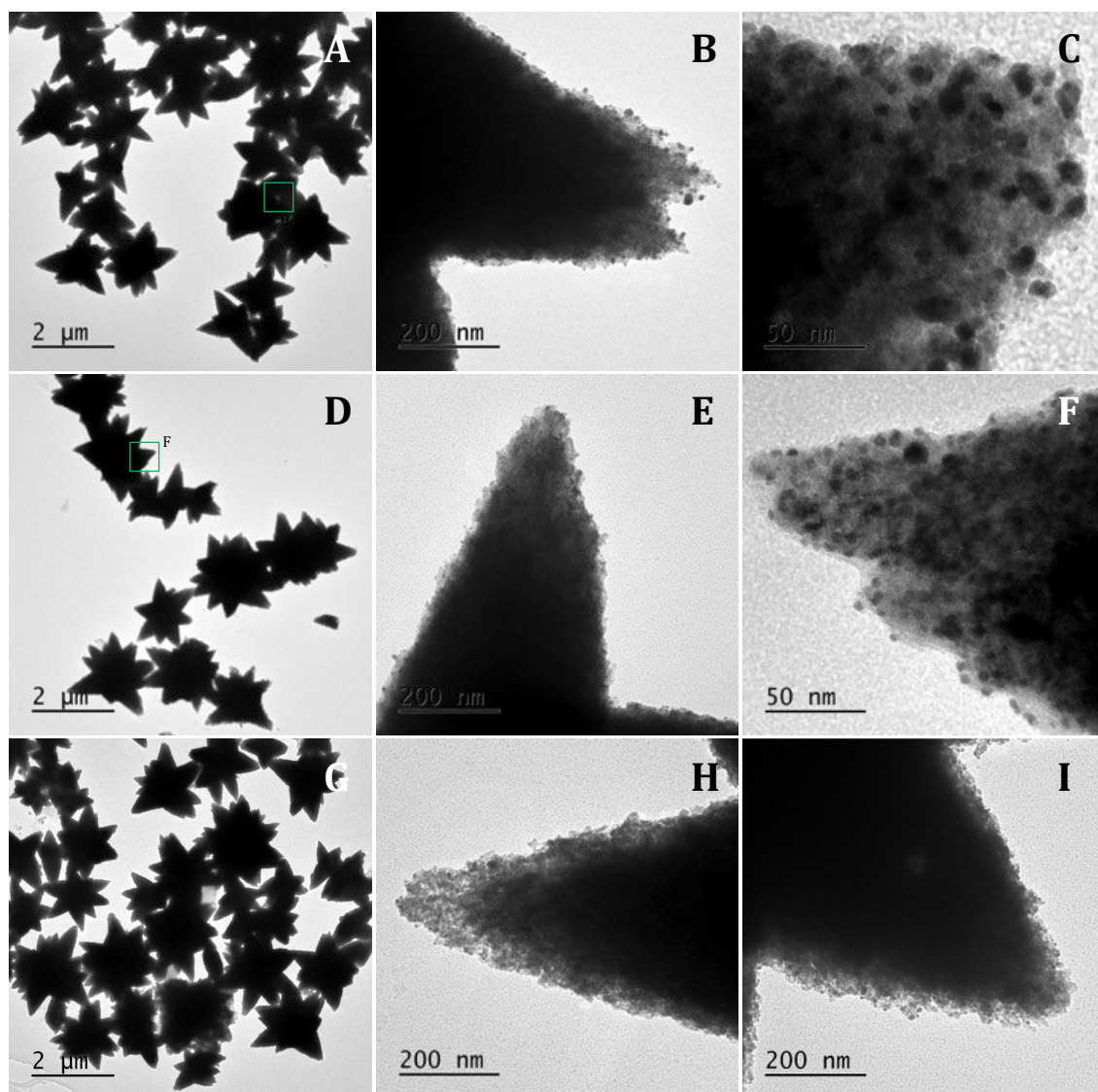


Figura 29 – Imagens de MET de sistemas híbridos ZnO/Au: ZnO/Au200 (A-C), ZnO/Au100 (D-F) e ZnO/Au25 (G-I).

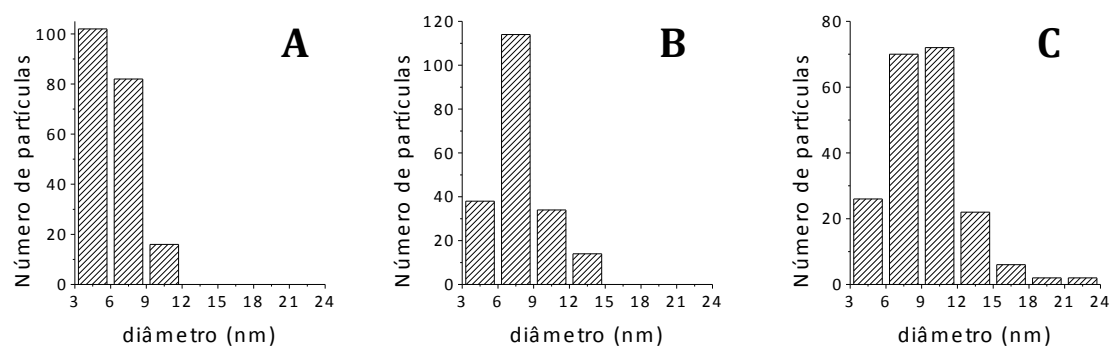


Figura 30 - Distribuição de tamanhos de sistemas híbridos: ZnO/Au25 (A), ZnO/Au100 (B) e ZnO/Au200 (C).

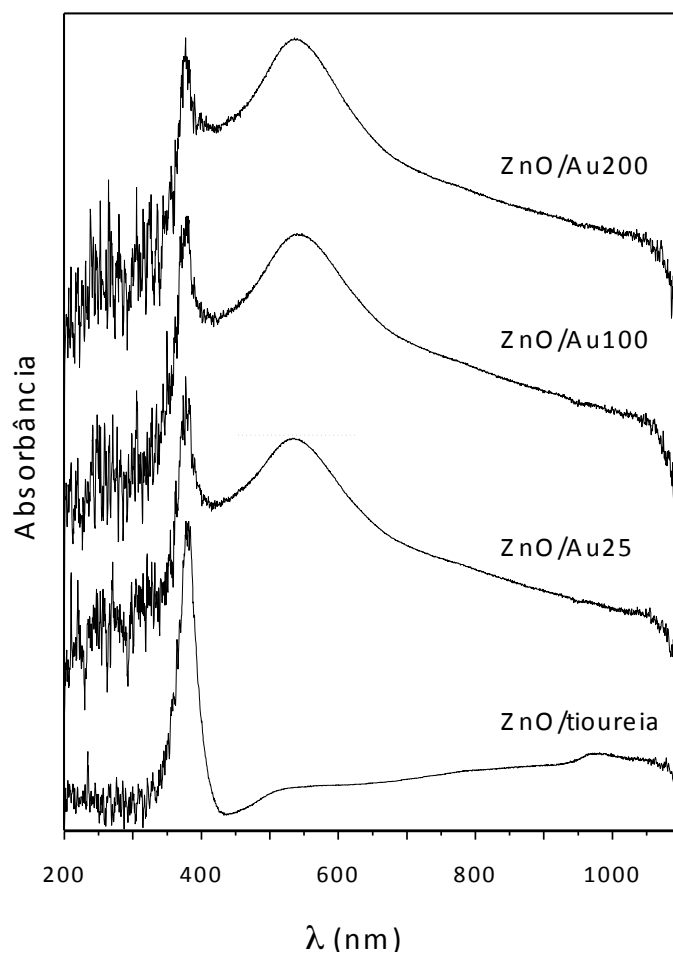


Figura 31 – Espectro de absorção no UV-vis-NIR de ZnO(t) e dos sistemas híbridos ZnO/Au.

Assim como para as nanopartículas de prata, a banda de plasmon das nanopartículas de ouro é significativamente dependente da forma e tamanho das partículas, assim como do meio circundante [131]. Neste trabalho, as posições da banda LSPR estão deslocadas para maiores comprimentos de onda quando comparadas com os espectros obtidos através das reações clássicas assistidas por citrato em solução aquosa. Por exemplo, nanopartículas de ouro passivadas com citrato altamente monodispersas

com tamanhos em volta de 8 nm apresentam posição da banda LSPR dipolar centrada em 518 nm em água [144]. Neste trabalho, as nanopartículas de ouro com tamanhos comparáveis apresentam banda LSPR por volta de 540 nm. Este deslocamento para o vermelho resulta da aproximação das nanopartículas de ouro a um material que apresenta constante dielétrica maior que a água [145]. Lembrando que ZnO tem índice de refração por volta de $n_{\text{ZnO}} \approx 2,0$ na região do visível, enquanto que a água possui um valor inferior de $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,333$. Consequentemente, esta aproximação das nanopartículas metálicas à superfície do ZnO leva ao deslocamento da banda LSPR para o vermelho.

Adicionalmente, as amostras foram caracterizadas por fotoluminescência. A Figura 32 apresenta os espectros de emissão do ZnO(t) e dos sistemas híbridos ZnO/Au quando excitados em 390 nm. Assim como observado para as amostras de ZnO contendo prata (ZnO/Ag), é observada uma progressiva diminuição da intensidade de emissão com o aumento do tamanho ou da concentração de partículas de ouro na superfície do ZnO. A presença de nanopartículas metálicas neste tipo de sistema provoca mudanças significativas na dinâmica dos portadores de carga nos semicondutores. Uma explicação para este efeito tem relacionado a transferência de portadores de cargas entre as diferentes partes de um determinado composto, o que geralmente resulta no enfraquecimento de bandas de emissão. No presente caso, as nanopartículas de ouro são capazes de extrair elétrons da banda de condução do ZnO [145,139]. Isso diminuiria a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco e, consequentemente, enfraqueceria a intensidade da banda de fotoluminescência.

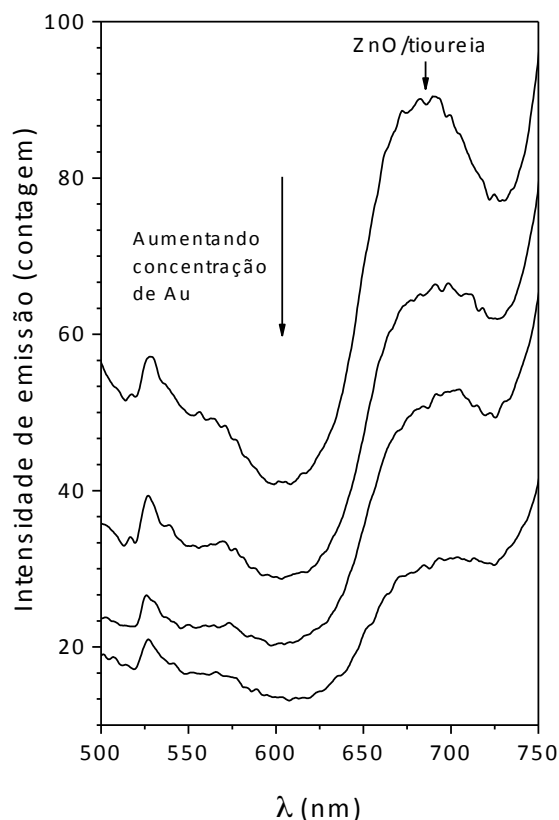


Figura 32 - Espectros de emissão de ZnO(t) e dos sistemas híbridos ZnO/Au. De cima para baixo: ZnO(t), ZnO/Au25, ZnO/Au100 e ZnO/Au200. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um comprimento de excitação de 390 nm.

O mesmo processo de fotorredução também foi realizado sem a etapa de lavagem do material para a remoção de íons de Au^{3+} que não foram adsorvidos pelo ZnO. Os dados de MET e UV-vis-NIR, apresentados nas Figuras 33 e 34, mostraram que esta etapa é essencial para o controle do crescimento das nanopartículas de ouro. Quando as suspensões de ZnO são irradiadas com luz UV-A na presença de íons Au^{3+} livres na solução, nanopartículas de ouro crescem com forma irregular e uma grande

distribuição de tamanho, como pode ser observado nas imagens de MET. Uma estimativa dos tamanhos médios para esta amostras mostram nanopartículas com diâmetros de $24,48 \pm 7,57$ nm. Além disso, o espectro de UV-vis-NIR para esta amostra apresenta uma banda de plasmon que se estende por todo o visível, característica de uma larga distribuição de tamanhos

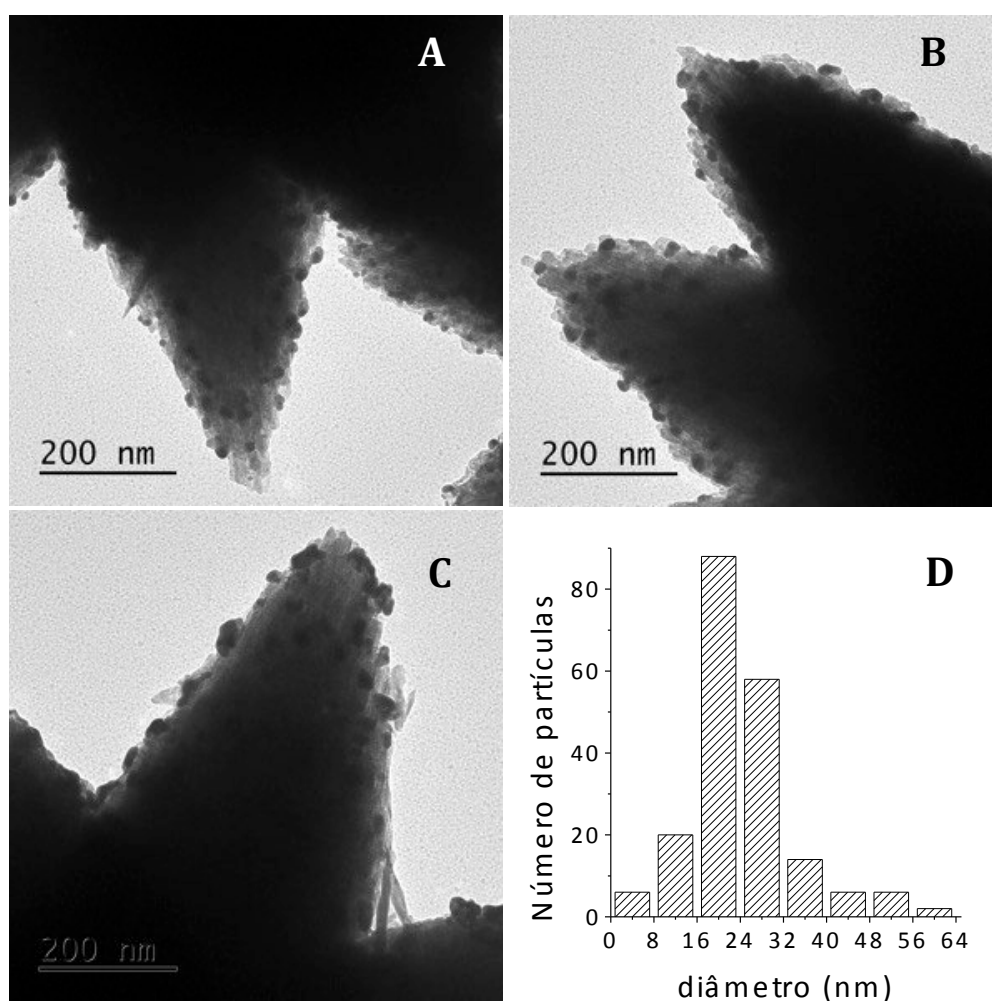


Figura 33 – Imagens de MET para a amostra ZnO/Au25(sI).

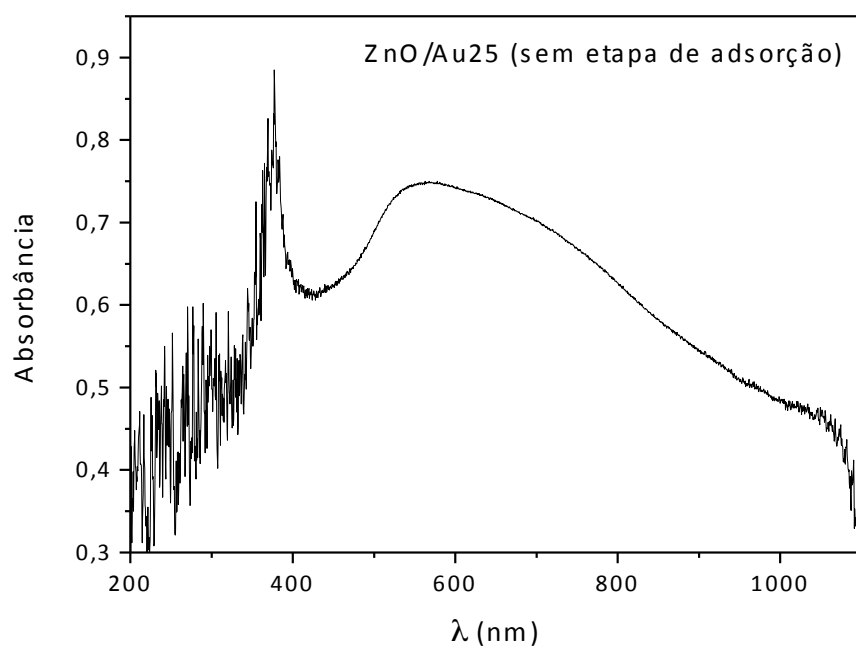


Figura 34 – Espectro de absorção no UV-vis-NIR da amostra ZnO/Au25(sl).

CAPÍTULO VI
CONSIDERAÇÕES FINAIS

- VI -

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A presença da tioureia e seus produtos de decomposição durante a precipitação de soluções aquosas de acetato de zinco em temperatura ambiente possibilitou a transformação incompleta de Zn(OH)_2 a ZnO , o que foi confirmado por análises de DRX.
- A variação de parâmetros de síntese como pH, tempo reacional e agente passivante, causa mudanças significativas na composição e morfologia das partículas. Alterando o valor do pH, na presença de tioureia, o material varia de nanocristais esféricos de ZnO , ZnS e Zn(OH)_2 (pH 8) até estrelas de ZnO/Zn(OH)_2 . Os resultados de DRX e MET apontaram que a tioureia assume papel importante para a morfologia e composição, uma vez que a mesma reação realizada com ureia ou sem adição de agentes passivantes, as partículas apresentam incompleta formação morfológica e são compostas somente por ZnO .
- Uma análise de espectros de FTIR mostrou que as partículas preparadas variam a composição de grupos funcionais na superfície do ZnO com a variação do pH. Os dados sugerem que a amostra crescida em pH 12 possuem íons SCN^- na superfície do semicondutor.

- O tratamento térmico em 150 °C por 24 h foi capaz de transformar o Zn(OH)_2 em ZnO , sem perda da emissão.
- As amostras de ZnO/Zn(OH)_2 , assim como após o tratamento térmico, apresentaram propriedades ópticas semelhantes a nanocristais: posições da banda de emissão dependentes do tamanho da partícula e, principalmente, bandas de emissão fortemente dependentes do comprimento de onda de excitação utilizado. Este último efeito pode estar presente devido a uma distribuição larga dos tamanhos das partículas, assim como interações entre a superfície de partículas vizinhas.
- A superfície da amostra preparada em pH 12, após tratamento térmico, foi facilmente decorada com nanopartículas de prata com forma aproximadamente esférica pelo método da fotorredução.
- O tamanho e distribuição das nanopartículas de prata podem ser facilmente alteradas variando a concentração do precursor de prata (AgNO_3). Adicionalmente, a presença dos íons tiocianato na superfície do ZnO impede o crescimento incontrolável de nanopartículas de prata em diferentes morfologias (como nanoesferas, nanorods e nanoplacas) e alto grau de polidispersividade.
- A presença da nanopartícula metálica na superfície do ZnO(t) propiciou uma melhoria expressiva na atividade fotocatalítica do semicondutor quando testada a reação de degradação de soluções aquosas de azul de metileno. As nanopartículas de prata funcionam como armadilhas de elétrons foto gerados oriundos do

semicondutor, dificultando a recombinação dos portadores de carga e aumentando a produção de espécies oxigenadas reativas.

- A atividade bactericida do ZnO(t) puro e do nanocompósito híbrido ZnO(t)/Ag0.05 foi estudada para as bactérias gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 43300, ATCC 25923 e ATCC 33591) e bactérias gram-negativas *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853). Os valores de concentração inibitória mínima para as partículas que continham nanopartículas de prata tiveram uma melhoria de 16 vezes na atividade bactericida.
- Nanopartículas de ouro foram facilmente preparadas *in situ* na superfície do ZnO através de uma reação de fotorredução assistida por luz UV-A. A concentração do precursor de ouro e etapas de remoção de íons Au^{3+} livres são capazes de controlar a forma e tamanhos das partículas.

CAPÍTULO VII
TRABALHOS FUTUROS

- VII -

TRABALHOS FUTUROS

Para a finalização do artigo que divulgará os resultados dos sistemas híbridos baseados em ZnO e nanopartículas de ouro, pretende-se realizar os seguintes estudos:

- Aprofundar a caracterização das amostras ZnO/Au com medidas de DRX (para avaliar as fases cristalográficas presentes nas amostras), EDS (do inglês *Energy dispersive x-ray*) ou fluorescência de raios X (para avaliar a composição final das amostras) e BET (para avaliar mudanças na área superficial após a adição das partículas de ouro).
- Aplicar o material para detecção de moléculas orgânicas, tais como fármacos ou pesticidas, através de SERS. Neste caso, espera-se que a presença da partícula plasmônica aumente significativamente o sinal dos espectros de Raman.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- VIII -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOU, X.; WANG, L. "Controllable fabrication and photocatalysis of ZnO/Au nanohybrids via regenerative ion exchange and reduction cycles", *RSC Advances*, v. 4, (100), pp. 56945–56951, 2014.
- [2] HE, W.; KIM, H.-K.; WAMER, W.G.; et al. "Photogenerated Charge Carriers and Reactive Oxygen Species in ZnO/Au Hybrid Nanostructures with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity", *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, (2), pp. 750–757, 2014.
- [3] RUMYANTSEVA, A.; KOSTCHEEV, S.; ADAM, P.-M.; et al. "Nonresonant Surface-Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots with Au and Ag Nanoparticles", *ACS Nano*, v. 7, (4), pp. 3420–3426, 2013.
- [4] CHO, J.; LIN, Q.; YANG, S.; et al. "Sulfur-doped zinc oxide (ZnO) Nanostars: Synthesis and simulation of growth mechanism", *Nano Research*, v. 5, (1), pp. 20–26, 2011.
- [5] XU, L.; HU, Y.-L.; PELLIGRA, C.; et al. "ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity", *Chemistry of Materials*, v. 21, (13), pp. 2875–2885, 2009.

- [6] RAULA, M.; RASHID, M.H.; PAIRA, T.K.; et al. "Ascorbate-Assisted Growth of Hierarchical ZnO Nanostructures: Sphere, Spindle, and Flower and Their Catalytic Properties", *Langmuir*, v. 26, (11), pp. 8769–8782, 2010.
- [7] QIU, Z.; GONG, H.; YANG, X.; et al. "Phosphorus Concentration Dependent Microstructure and Optical Property of ZnO Nanowires Grown by High-Pressure Pulsed Laser Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, (8), pp. 4371–4378, 2015.
- [8] SHI, Z.; WALKER, A.V. "Chemical Bath Deposition of ZnO on Functionalized Self-Assembled Monolayers: Selective Deposition and Control of Deposit Morphology", *Langmuir*, v. 31, (4), pp. 1421–1428, 2015.
- [9] BAI, X.; LI, L.; LIU, H.; et al. "Solvothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles and Anti-Infection Application in Vivo", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (2), pp. 1308–1317, 2015.
- [10] PARK, S.-H.; PARK, J.-W.; YANG, S.-M.; et al. "Effect of Electric Bias on the Deposition Behavior of ZnO Nanostructures in the Chemical Vapor Deposition Process", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, (44), pp. 25047–25052, 2015.
- [11] XU, L.; LI, X.; ZHAN, Z.; et al. "Catalyst-Free, Selective Growth of ZnO Nanowires on SiO₂ by Chemical Vapor Deposition for Transfer-Free Fabrication of UV Photodetectors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (36), pp. 20264–20271, 2015.

- [12] TANG, J.; CHAI, J.; HUANG, J.; et al. "ZnO Nanorods with Low Intrinsic Defects and High Optical Performance Grown by Facile Microwave-Assisted Solution Method", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (8), pp. 4737–4743, 2015.
- [13] HONG, J.-I.; CHOI, J.; JANG, S.S.; et al. "Magnetism in Dopant-Free ZnO Nanoplates", *Nano Letters*, v. 12, (2), pp. 576–581, 2012.
- [14] SHINDE, V.R.; GUJAR, T.P.; LOKHANDE, C.D. "Enhanced response of porous ZnO nanobeads towards LPG: Effect of Pd sensitization", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 123, (2), pp. 701–706, 2007.
- [15] KURIAKOSE, S.; CHOUDHARY, V.; SATPATI, B.; et al. "Facile synthesis of Ag–ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, (33), pp. 17560–17568, 2014.
- [16] DENG, Q.; DUAN, X.; NG, D.H.L.; et al. "Ag Nanoparticle Decorated Nanoporous ZnO Microrods and Their Enhanced Photocatalytic Activities", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, (11), pp. 6030–6037, 2012.
- [17] ZU, L.; QIN, Y.; YANG, J. "In situ synergistic crystallization-induced synthesis of novel Au nanostar-encrusted ZnO mesocrystals with high-quality heterojunctions for high-performance gas sensors", *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, (19), pp. 10209–10218, 2015.

- [18] IBRAHIM, A.A.; DAR, G.N.; ZAIDI, S.A.; et al. "Growth and properties of Ag-doped ZnO nanoflowers for highly sensitive phenyl hydrazine chemical sensor application", *Talanta*, v. 93, pp. 257–263, 2012.
- [19] IFTEKHAR UDDIN, A.S.M.; PHAN, D.-T.; CHUNG, G.-S. "Low temperature acetylene gas sensor based on Ag nanoparticles-loaded ZnO-reduced graphene oxide hybrid", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 207, Part A, pp. 362–369, 2015.
- [20] LI, X.; ZHOU, X.; GUO, H.; et al. "Design of Au@ZnO Yolk–Shell Nanospheres with Enhanced Gas Sensing Properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, (21), pp. 18661–18667, 2014.
- [21] LIU, Y.; WEI, S.; GAO, W. "Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium", *Journal of Hazardous Materials*, v. 287, pp. 59–68, 2015.
- [22] CHEN, H.M.; CHEN, C.K.; TSENG, M.L.; et al. "Plasmonic ZnO/Ag Embedded Structures as Collecting Layers for Photogenerating Electrons in Solar Hydrogen Generation Photoelectrodes", *Small*, v. 9, (17), pp. 2926–2936, 2013.
- [23] PEH, C.K.N.; KE, L.; HO, G.W. "Modification of ZnO nanorods through Au nanoparticles surface coating for dye-sensitized solar cells applications", *Materials Letters*, v. 64, (12), pp. 1372–1375, 2010.

- [24] THANKAPPAN, A.; DIVYA, S.; AUGUSTINE, A.K.; et al. "Highly efficient betanin dye based ZnO and ZnO/Au Schottky barrier solar cell", *Thin Solid Films*, v. 583, pp. 102–107, 2015.
- [25] MANNA, J.; GOSWAMI, S.; SHILPA, N.; et al. "Biomimetic Method To Assemble Nanostructured Ag@ZnO on Cotton Fabrics: Application as Self-Cleaning Flexible Materials with Visible-Light Photocatalysis and Antibacterial Activities", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (15), pp. 8076–8082, 2015.
- [26] LI, Z.; ZHANG, F.; MENG, A.; et al. "ZnO/Ag micro/nanospheres with enhanced photocatalytic and antibacterial properties synthesized by a novel continuous synthesis method", *RSC Advances*, v. 5, (1), pp. 612–620, 2014.
- [27] KOSSUT, J. "Quantum Dots: Squeeze or stretch?", *Nature Materials*, v. 8, (1), pp. 8–9, 2009.
- [28] SHIRASAKI, Y.; SUPRAN, G.J.; BAWENDI, M.G.; et al. "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies", *Nature Photonics*, v. 7, (1), pp. 13–23, 2013.
- [29] MATTOUSSI, H.; PALUI, G.; NA, H.B. "Luminescent quantum dots as platforms for probing in vitro and in vivo biological processes", *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, (2), pp. 138–166, 2012.

- [30] KUMAR, S.; ASOKAN, K.; SINGH, R.K.; et al. "Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations", *RSC Advances*, v. 4, (107), pp. 62123–62131, 2014.
- [31] HSU, J.W.P.; TIAN, Z.R.; SIMMONS, N.C.; et al. "Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods", *Nano Letters*, v. 5, (1), pp. 83–86, 2005.
- [32] MAO, Z.; SONG, W.; XUE, X.; et al. "Multiphonon Resonant Raman Scattering and Photoinduced Charge-Transfer Effects at ZnO–Molecule Interfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, (51), pp. 26908–26918, 2012.
- [33] CHANG, Y.-M.; SHIEH, J.; CHU, P.-Y.; et al. "Enhanced Free Exciton and Direct Band-Edge Emissions at Room Temperature in Ultrathin ZnO Films Grown on Si Nanopillars by Atomic Layer Deposition", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, (11), pp. 4415–4419, 2011.
- [34] FANG, K.-M.; WANG, Z.-Z.; ZHANG, M.; et al. "Gelatin-assisted hydrothermal synthesis of single crystalline zinc oxide nanostars and their photocatalytic properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 402, pp. 68–74, 2013.
- [35] ZHANG, J.; SUN; YIN; et al. "Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route", *Chemistry of Materials*, v. 14, (10), pp. 4172–4177, 2002.

- [36] MASUDA, Y.; KINOSHITA, N.; KOUMOTO, K. "Morphology control of ZnO crystalline particles in aqueous solution", *Electrochimica Acta*, v. 53, (1), pp. 171–174, 2007.
- [37] CHO, S.; JUNG, S.-H.; LEE, K.-H. "Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, (33), pp. 12769–12776, 2008.
- [38] SINGH, S.; BARICK, K.C.; BAHADUR, D. "Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens", *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, (10), pp. 3325–3333, 2013.
- [39] HAPIUK, D.; MASENELLI, B.; MASENELLI-VARLOT, K.; et al. "Oriented Attachment of ZnO Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, (19), pp. 10220–10227, 2013.
- [40] LI, Z.; XU, F.; SUN, X.; et al. "Oriented Attachment in Vapor: Formation of ZnO Three-Dimensional Structures by Intergrowth of ZnO Microcrystals", *Crystal Growth & Design*, v. 8, (3), pp. 805–807, 2008.
- [41] ZHANG, Y.; LU, F.; WANG, Z.; et al. "Aggregation of ZnO Nanorods into Films by Oriented Attachment", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, (12), pp. 4519–4523, 2007.

- [42] LIU, Y.; WANG, D.; PENG, Q.; et al. "Directly Assembling Ligand-Free ZnO Nanocrystals into Three-Dimensional Mesoporous Structures by Oriented Attachment", *Inorganic Chemistry*, v. 50, (12), pp. 5841–5847, 2011.
- [43] ZHANG, J.; HUANG, F.; LIN, Z. "Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment", *Nanoscale*, v. 2, (1), pp. 18–34, 2010.
- [44] PACHOLSKI, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, (7), pp. 1188–1191, 2002.
- [45] HU, P.; ZHANG, X.; HAN, N.; et al. "Solution-Controlled Self-Assembly of ZnO Nanorods into Hollow Microspheres", *Crystal Growth & Design*, v. 11, (5), pp. 1520–1526, 2011.
- [46] JIANG, R.; LI, B.; FANG, C.; et al. "Metal/Semiconductor Hybrid Nanostructures for Plasmon-Enhanced Applications", *Advanced Materials*, v. 26, (31), pp. 5274–5309, 2014.
- [47] LU, Y.; YU, H.; CHEN, S.; et al. "Integrating Plasmonic Nanoparticles with TiO₂ Photonic Crystal for Enhancement of Visible-Light-Driven Photocatalysis", *Environmental Science & Technology*, v. 46, (3), pp. 1724–1730, 2012.
- [48] WODKA, D.; BIELAŃSKA, E.; SOCHA, R.P.; et al. "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified by Silver Nanoparticles", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 2, (7), pp. 1945–1953, 2010.

- [49] HEIGHT, M.J.; PRATSINIS, S.E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; et al. "Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, (3–4), pp. 305–312, 2006.
- [50] YUN, J.; HWANG, S.H.; JANG, J. "Fabrication of Au@Ag Core/Shell Nanoparticles Decorated TiO₂ Hollow Structure for Efficient Light-Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (3), pp. 2055–2063, 2015.
- [51] WANG, J.; LEE, Y.-J.; CHADHA, A.S.; et al. "Effect of Plasmonic Au Nanoparticles on Inverted Organic Solar Cell Performance", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, (1), pp. 85–91, 2013.
- [52] STANDRIDGE, S.D.; SCHATZ, G.C.; HUPP, J.T. "Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO₂", *Langmuir*, v. 25, (5), pp. 2596–2600, 2009.
- [53] TAN, E.-Z.; YIN, P.-G.; YOU, T.; et al. "Three Dimensional Design of Large-Scale TiO₂ Nanorods Scaffold Decorated by Silver Nanoparticles as SERS Sensor for Ultrasensitive Malachite Green Detection", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, (7), pp. 3432–3437, 2012.
- [54] ASSAUD, L.; BRAZEAU, N.; BARR, M.K.S.; et al. "Atomic Layer Deposition of Pd Nanoparticles on TiO₂ Nanotubes for Ethanol Electrooxidation: Synthesis and Electrochemical Properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (44), pp. 24533–24542, 2015.

- [55] KURIAKOSE, S.; CHOUDHARY, V.; SATPATI, B.; et al. "Facile synthesis of Ag–ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, (33), pp. 17560–17568, 2014.
- [56] REN, C.; YANG, B.; WU, M.; et al. "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance", *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, (1–3), pp. 123–129, 2010.
- [57] CHEN, Y.; ZENG, D.; ZHANG, K.; et al. "Au–ZnO hybrid nanoflowers, nanomultipods and nanopyramids: one-pot reaction synthesis and photocatalytic properties", *Nanoscale*, v. 6, (2), pp. 874–881, 2013.
- [58] LI, P.; WEI, Z.; WU, T.; et al. "Au–ZnO Hybrid Nanopyramids and Their Photocatalytic Properties", *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, (15), pp. 5660–5663, 2011.
- [59] ZHANG, Y.; XU, J.; XU, P.; et al. "Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance", *Nanotechnology*, v. 21, (28), pp. 285501, 2010.
- [60] CHIOU, J.W.; RAY, S.C.; TSAI, H.M.; et al. "Correlation between Electronic Structures and Photocatalytic Activities of Nanocrystalline-(Au, Ag, and Pt) Particles on the Surface of ZnO Nanorods", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, (6), pp. 2650–2655, 2011.

- [61] GUIN, D.; MANORAMA, S.V.; LATHA, J.N.L.; et al. "Photoreduction of Silver on Bare and Colloidal TiO₂ Nanoparticles/Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Tested for Antibacterial Outcome", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, (36), pp. 13393–13397, 2007.
- [62] YUYANG, S.; LONG, J.; TIAN, Z.; et al. "Synthesis of Au–ZnO hybrid nanostructure arrays and their enhanced photocatalytic activity", *New Journal of Chemistry*, v. 39, (4), pp. 2943–2948, 2015.
- [63] MAHANTI, M.; BASAK, D. "Highly enhanced UV emission due to surface plasmon resonance in Ag–ZnO nanorods", *Chemical Physics Letters*, v. 542, pp. 110–116, 2012.
- [64] CHEN, H.M.; CHEN, C.K.; CHEN, C.-J.; et al. "Plasmon Inducing Effects for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting: X-ray Absorption Approach to Electronic Structures", *ACS Nano*, v. 6, (8), pp. 7362–7372, 2012.
- [65] BO, Z.; EATON, T.R.; GALLAGHER, J.R.; et al. "Size-Selective Synthesis and Stabilization of Small Silver Nanoparticles on TiO₂ Partially Masked by SiO₂", *Chemistry of Materials*, v. 27, (4), pp. 1269–1277, 2015.
- [66] XU, J.; WHITE, T.; LI, P.; et al. "Biphasic Pd–Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation", *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, (30), pp. 10398–10406, 2010.

- [67] STEWART, I.E.; YE, S.; CHEN, Z.; et al. "Synthesis of Cu–Ag, Cu–Au, and Cu–Pt Core–Shell Nanowires and Their Use in Transparent Conducting Films", *Chemistry of Materials*, v. 27, (22), pp. 7788–7794, 2015.
- [68] JIMENEZ DE ABERASTURI, D.; MONTENEGRO, J.-M.; RUIZ DE LARRAMENDI, I.; et al. "Optical Sensing of Small Ions with Colloidal Nanoparticles", *Chemistry of Materials*, v. 24, (5), pp. 738–745, 2012.
- [69] YANG, M.; ALVAREZ-PUEBLA, R.; KIM, H.-S.; et al. "SERS-Active Gold Lace Nanoshells with Built-in Hotspots", *Nano Letters*, v. 10, (10), pp. 4013–4019, 2010.
- [70] MIESZAWSKA, A.J.; MULDER, W.J.M.; FAYAD, Z.A.; et al. "Multifunctional Gold Nanoparticles for Diagnosis and Therapy of Disease", *Molecular Pharmaceutics*, v. 10, (3), pp. 831–847, 2013.
- [71] LI, M.; NORIEGA-TREVINO, M.E.; NINO-MARTINEZ, N.; et al. "Synergistic Bactericidal Activity of Ag-TiO₂ Nanoparticles in Both Light and Dark Conditions", *Environmental Science & Technology*, v. 45, (20), pp. 8989–8995, 2011.
- [72] WOOD, R.W. "XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum", *Philosophical Magazine Series 6*, v. 4, (21), pp. 396–402, 1902.
- [73] SCHASFOORT, R.B.M.; TUDOS, A.J., Eds. "*Handbook of Surface Plasmon Resonance*", Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2008.

- [74] OTTO, A. "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", *Zeitschrift für Physik*, v. 216, (4), pp. 398–410, 1968.
- [75] KRETSCHMANN, E.; RAETHER, H. "Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light", *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 23, (12), pp. 2135–2136, 1968.
- [76] MAYER, K.M.; HAFNER, J.H. "Localized Surface Plasmon Resonance Sensors", *Chemical Reviews*, v. 111, (6), pp. 3828–3857, 2011.
- [77] PETRYAYEVA, E.; KRULL, U.J. "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review", *Analytica Chimica Acta*, v. 706, (1), pp. 8–24, 2011.
- [78] CHEN, Y.; MING, H. "Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor", *Photonic Sensors*, v. 2, (1), pp. 37–49, 2012.
- [79] KUBO, S.; DIAZ, A.; TANG, Y.; et al. "Tunability of the Refractive Index of Gold Nanoparticle Dispersions", *Nano Letters*, v. 7, (11), pp. 3418–3423, 2007.
- [80] MOCK, J.J.; SMITH, D.R.; SCHULTZ, S. "Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles", *Nano Letters*, v. 3, (4), pp. 485–491, 2003.

- [81] KATAGI, Y.; KAZUMA, E.; TATSUMA, T. "Photoelectrochemical synthesis, optical properties and plasmon-induced charge separation behaviour of gold nanodumbbells on TiO_2 ", *Nanoscale*, v. 6, (23), pp. 14543–14548, 2014.
- [82] EBNER, J.; TRÜGLER, A.; HOHENESTER, U. "Optical excitations of hybrid metal-semiconductor nanoparticles", *The European Physical Journal B*, v. 88, (1), pp. 1–8, 2015.
- [83] ZHANG, W.; GOVOROV, A.O.; BRYANT, G.W. "Semiconductor-Metal Nanoparticle Molecules: Hybrid Excitons and the Nonlinear Fano Effect", *Physical Review Letters*, v. 97, (14), pp. 146804, 2006.
- [84] GOVOROV, A.O.; BRYANT, G.W.; ZHANG, W.; et al. "Exciton–Plasmon Interaction and Hybrid Excitons in Semiconductor–Metal Nanoparticle Assemblies", *Nano Letters*, v. 6, (5), pp. 984–994, 2006.
- [85] DULKEITH, E.; RINGLER, M.; KLAR, T.A.; et al. "Gold Nanoparticles Quench Fluorescence by Phase Induced Radiative Rate Suppression", *Nano Letters*, v. 5, (4), pp. 585–589, 2005.
- [86] HSU, Y.-K.; FU, S.-Y.; CHEN, M.-H.; et al. "Facile Synthesis of Pt Nanoparticles/ZnO Nanorod Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting", *Electrochimica Acta*, v. 120, pp. 1–5, 2014.
- [87] SINGH, N.K.; MEDWAL, R.; ANNAPOORNI, S. "Au–ZnO hybrid nanostructures prepared by electro-exploding wire technique: Raman

- signal enhancement and photoluminescence emission quenching", *Journal of Materials Science*, v. 49, (24), pp. 8386–8393, 2014.
- [88] RAVINDRANATH, R.; ROY, P.; PERIASAMY, A.P.; et al. "Effects of deposited ions on the photocatalytic activity of TiO₂–Au nanospheres", *RSC Advances*, v. 4, (100), pp. 57290–57296, 2014.
- [89] LEE, J.; SHIM, H.S.; LEE, M.; et al. "Size-Controlled Electron Transfer and Photocatalytic Activity of ZnO–Au Nanoparticle Composites", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, (22), pp. 2840–2845, 2011.
- [90] KANDJANI, A.E.; MOHAMMADTAHERI, M.; THAKKAR, A.; et al. "Zinc oxide/silver nanoarrays as reusable SERS substrates with controllable “hot-spots” for highly reproducible molecular sensing", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 436, pp. 251–257, 2014.
- [91] SINHA, G.; DEPERO, L.E.; ALESSANDRI, I. "Recyclable SERS Substrates Based on Au-Coated ZnO Nanorods", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, (7), pp. 2557–2563, 2011.
- [92] PICCIOLINI, S.; CASTAGNETTI, N.; VANNA, R.; et al. "Branched gold nanoparticles on ZnO 3D architecture as biomedical SERS sensors", *RSC Advances*, v. 5, (113), pp. 93644–93651, 2015.
- [93] MACIAS-MONTERO, M.; PELÁEZ, R.J.; RICO, V.J.; et al. "Laser Treatment of Ag@ZnO Nanorods as Long-Life-Span SERS Surfaces", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (4), pp. 2331–2339, 2015.

- [94] CHENG, C.; YAN, B.; WONG, S.M.; et al. "Fabrication and SERS performance of silver-nanoparticle-decorated Si/ZnO nanotrees in ordered arrays", *ACS applied materials & interfaces*, v. 2, (7), pp. 1824–1828, 2010.
- [95] XIE, Y.; YANG, S.; MAO, Z.; et al. "In Situ Fabrication of 3D Ag@ZnO Nanostructures for Microfluidic Surface-Enhanced Raman Scattering Systems", *ACS Nano*, v. 8, (12), pp. 12175–12184, 2014.
- [96] ELAVARASAN, T.; CHHINA, S.K.; PARAMESWARAN (ASH), M.; et al. "Resazurin reduction based colorimetric antibiogram in microfluidic plastic chip", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 176, pp. 174–180, 2013.
- [97] SELVAKUMAR, S.; KUMAR, S.M.R.; RAJARAJAN, K.; et al. "Growth and Characterization of a Novel Organometallic Nonlinear Optical Crystal: Bis(Thiourea) Cadmium Formate", *Crystal Growth & Design*, v. 6, (11), pp. 2607–2610, 2006.
- [98] ZENG, X.; PRAMANA, S.S.; BATBYAL, S.K.; et al. "Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, (18), pp. 6763, 2013.
- [99] WANG, Y.; LI, Y.; ZHOU, Z.; et al. "Evolution of the zinc compound nanostructures in zinc acetate single-source solution", *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, (10), pp. 5193–5202, 2011.

- [100] MOEZZI, A.; CORTIE, M.; MCDONAGH, A. "Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles", *Dalton Transactions*, v. 40, (18), pp. 4871–4878, 2011.
- [101] MCBRIDE, R.A.; KELLY, J.M.; MCCORMACK, D.E. "Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts", *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, (5), pp. 1196–1201, 2003.
- [102] WANG, M.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; et al. "From Zn(OH)₂ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation", *CrystEngComm*, v. 13, (20), pp. 6024–6026, 2011.
- [103] NICHOLAS, N.J.; FRANKS, G.V.; DUCKER, W.A. "The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide", *CrystEngComm*, v. 14, (4), pp. 1232–1240, 2012.
- [104] SUBRAMANIAN, N.; GHAFERI, A.A. "A green synthetic route for zinc oxide nanoarchitectures using l-lysine", *Materials Letters*, v. 92, pp. 361–364, 2013.
- [105] BAHI, A. "*Organic Chemistry For Competitive Examination*", New Delhi: S. Chand; 2006.
- [106] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. "Synthesis and analysis of CuS with different morphologies using cyclic microwave irradiation", *Journal of Materials Science*, v. 42, (22), pp. 9316–9323, 2007.

- [107] RAMAMURTHI, K.; MADHURAMBAL, G.; RAVINDRAN, B.; et al. "The growth and characterization of a metal organic crystal, potassium thiourea thiocyanide", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 104, (3), pp. 943–947, 2011.
- [108] LONG, T.; YIN, S.; TAKABATAKE, K.; et al. "Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution", *Nanoscale Research Letters*, v. 4, (3), pp. 247–253, 2008.
- [109] DUVERNAY, F.; CHIAVASSA, T.; BORGET, F.; et al. "Carbodiimide Production from Cyanamide by UV Irradiation and Thermal Reaction on Amorphous Water Ice", *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, (4), pp. 603–608, 2005.
- [110] TIMCHENKO, V.P.; NOVOZHILOV, A.L.; SLEPY SHEVA, O.A. "Kinetics of Thermal Decomposition of Thiourea", *Russian Journal of General Chemistry*, v. 74, (7), pp. 1046–1050, 2004.
- [111] UENO, S.; FUJIHARA, S. "Controlled synthesis of star-shaped zinc oxide particles at low temperatures and their quantum size effect", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, pp. 338–345, 2012.
- [112] NICHOLAS, N.J.; FRANKS, G.V.; DUCKER, W.A. "The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide", *CrystEngComm*, v. 14, (4), pp. 1232–1240, 2012.

- [113] VIVAS, M.G.; CURY, J.F.; SCHIAVON, M.A.; et al. "Two-Photon Absorption of ZnS Quantum Dots: Interpreting the Nonlinear Spectrum", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, (16), pp. 8530–8535, 2013.
- [114] ZHOU, H.; ALVES, H.; HOFMANN, D.M.; et al. "Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure", *Applied Physics Letters*, v. 80, (2), pp. 210–212, 2002.
- [115] SUN, D.; SUE, H.-J.; MIYATAKE, N. "Optical Properties of ZnO Quantum Dots in Epoxy with Controlled Dispersion", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, (41), pp. 16002–16010, 2008.
- [116] TANG, X.; CHOO, E.S.G.; LI, L.; et al. "Synthesis of ZnO Nanoparticles with Tunable Emission Colors and Their Cell Labeling Applications", *Chemistry of Materials*, v. 22, (11), pp. 3383–3388, 2010.
- [117] THOMAS, P.; ABRAHAM, K.E. "Excitation wavelength dependent visible photoluminescence of CdO nanomorphotypes", *Journal of Luminescence*, v. 158, pp. 422–427, 2015.
- [118] ZHANG, H.; XU, X.; JI, H.-F. "Excitation-wavelength-dependent photoluminescence of a pyromellitic diimide nanowire network", *Chemical Communications*, v. 46, (11), pp. 1917–1919, 2010.
- [119] ZOU, B.S.; VOLKOV, V.V.; WANG, Z.L. "Optical Properties of Amorphous ZnO, CdO, and PbO Nanoclusters in Solution", *Chemistry of Materials*, v. 11, (11), pp. 3037–3043, 1999.

- [120] IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; DEEPTHY, A.; et al. "Excitation wavelength dependent fluorescence behaviour of nano colloids of ZnO", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, (18), pp. 5670, 2007.
- [121] SOWRI BABU, K.; RAMACHANDRA REDDY, A.; SUJATHA, C.; et al. "Effects of precursor, temperature, surface area and excitation wavelength on photoluminescence of ZnO/mesoporous silica nanocomposite", *Ceramics International*, v. 39, (3), pp. 3055–3064, 2013.
- [122] YU, B.; XU, X.; ZHUANG, S.; et al. "Excitation-dependent photoluminescence of ZnO microrods with MgO surface coating", *Materials Letters*, v. 82, pp. 145–147, 2012.
- [123] ANDRADE, G.R.S.; NASCIMENTO, C.C.; NEVES, E.C.; et al. "One-step preparation of CdS nanocrystals supported on thiolated silica-gel matrix and evaluation of photocatalytic performance", *Journal of Hazardous Materials*, v. 203–204, pp. 151–157, 2012.
- [124] LAKOWICZ, J.R.; GRZYCZYNSKI, I.; GRZYCZYNSKI, Z.; et al. "Luminescence Spectral Properties of CdS Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, (36), pp. 7613–7620, 1999.
- [125] WENG, H.-Y.; LEE, K.-M.; CHEN, Y.-S.; et al. "Conformational dynamics and excitation wavelength dependent photoluminescence of decameric organic nanoparticles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, (39), pp. 16935–16940, 2013.

- [126] CUSHING, S.K.; LI, M.; HUANG, F.; et al. "Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene Oxide", *ACS Nano*, v. 8, (1), pp. 1002–1013, 2014.
- [127] LIQIANG, J.; YICHUN, Q.; BAIQI, W.; et al. "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, (12), pp. 1773–1787, 2006.
- [128] HUANG, T.; XU, X.-H.N. "Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy", *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, (44), pp. 9867–9876, 2010.
- [129] GONZÁLEZ, A.L.; NOGUEZ, C.; BERÁNEK, J.; et al. "Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, (17), pp. 9128–9136, 2014.
- [130] BASTÚS, N.G.; MERKOÇI, F.; PIELLA, J.; et al. "Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties", *Chemistry of Materials*, v. 26, (9), pp. 2836–2846, 2014.
- [131] AGUIRRE, M.E.; RODRÍGUEZ, H.B.; SAN ROMÁN, E.; et al. "Ag@ZnO Core–Shell Nanoparticles Formed by the Timely Reduction of Ag⁺ Ions and Zinc Acetate Hydrolysis in N,N-Dimethylformamide: Mechanism of

Growth and Photocatalytic Properties", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, (50), pp. 24967–24974, 2011.

- [132] ANŽLOVAR, A.; KOGEJ, K.; OREL, Z.C.; et al. "Impact of Inorganic Hydroxides on ZnO Nanoparticle Formation and Morphology", *Crystal Growth & Design*, v. 14, (9), pp. 4262–4269, 2014.
- [133] WU, Z.; XU, C.; WU, Y.; et al. "ZnO nanorods/Ag nanoparticles heterostructures with tunable Ag contents: A facile solution-phase synthesis and applications in photocatalysis", *CrystEngComm*, v. 15, (30), pp. 5994–6002, 2013.
- [134] NAKAMOTO, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
- [135] LIPPERT, W. "Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry", *Journal of Chemical Documentation*, v. 10, (3), pp. 174–180, 1970.
- [136] YAO, Y.; ZHAO, C.; ZHAO, M.; et al. "Electrocatalytic degradation of methylene blue on PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes prepared by pulse electrodeposition", *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, pp. 726–734, 2013.
- [137] QI, J.; LI, X.; ZHENG, H.; et al. "Simultaneous removal of methylene blue and copper(II) ions by photoelectron catalytic oxidation using stannic oxide

- modified iron(III) oxide composite electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, v. 293, pp. 105–111, 2015.
- [138] ZAIED, M.; PEULON, S.; BELLAKHAL, N.; et al. "Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, (3-4), pp. 441–450, 2011.
- [139] UDAWATTE, N.; LEE, M.; KIM, J.; et al. "Well-Defined Au/ZnO Nanoparticle Composites Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activities", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 3, (11), pp. 4531–4538, 2011.
- [140] RAGHUPATHI, K.R.; KODALI, R.T.; MANNA, A.C. "Size-Dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles", *Langmuir*, v. 27, (7), pp. 4020–4028, 2011.
- [141] LAKSHMEESHA, T.R.; SATEESH, M.K.; PRASAD, B.D.; et al. "Reactivity of Crystalline ZnO Superstructures against Fungi and Bacterial Pathogens: Synthesized Using Nerium oleander Leaf Extract", *Crystal Growth & Design*, v. 14, (8), pp. 4068–4079, 2014.
- [142] ZHANG, L.; JIANG, Y.; DING, Y.; et al. "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)", *Journal of Nanoparticle Research*, v. 9, (3), pp. 479–489, 2006.

- [143] BAI, X.; LI, L.; LIU, H.; et al. "Solvothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles and Anti-Infection Application in Vivo", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, (2), pp. 1308–1317, 2015.

- [144] BASTÚS, N.G.; COMENGE, J.; PUNTES, V. "Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening", *Langmuir*, v. 27, (17), pp. 11098–11105, 2011.

- [145] YIN, H.; YU, K.; SONG, C.; et al. "Synthesis of Au-Decorated V₂O₅@ZnO Heteronanostructures and Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity", *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, (17), pp. 14851–14860, 2014.

CAPÍTULO IX

Anexos

- IX -
ANEXOS

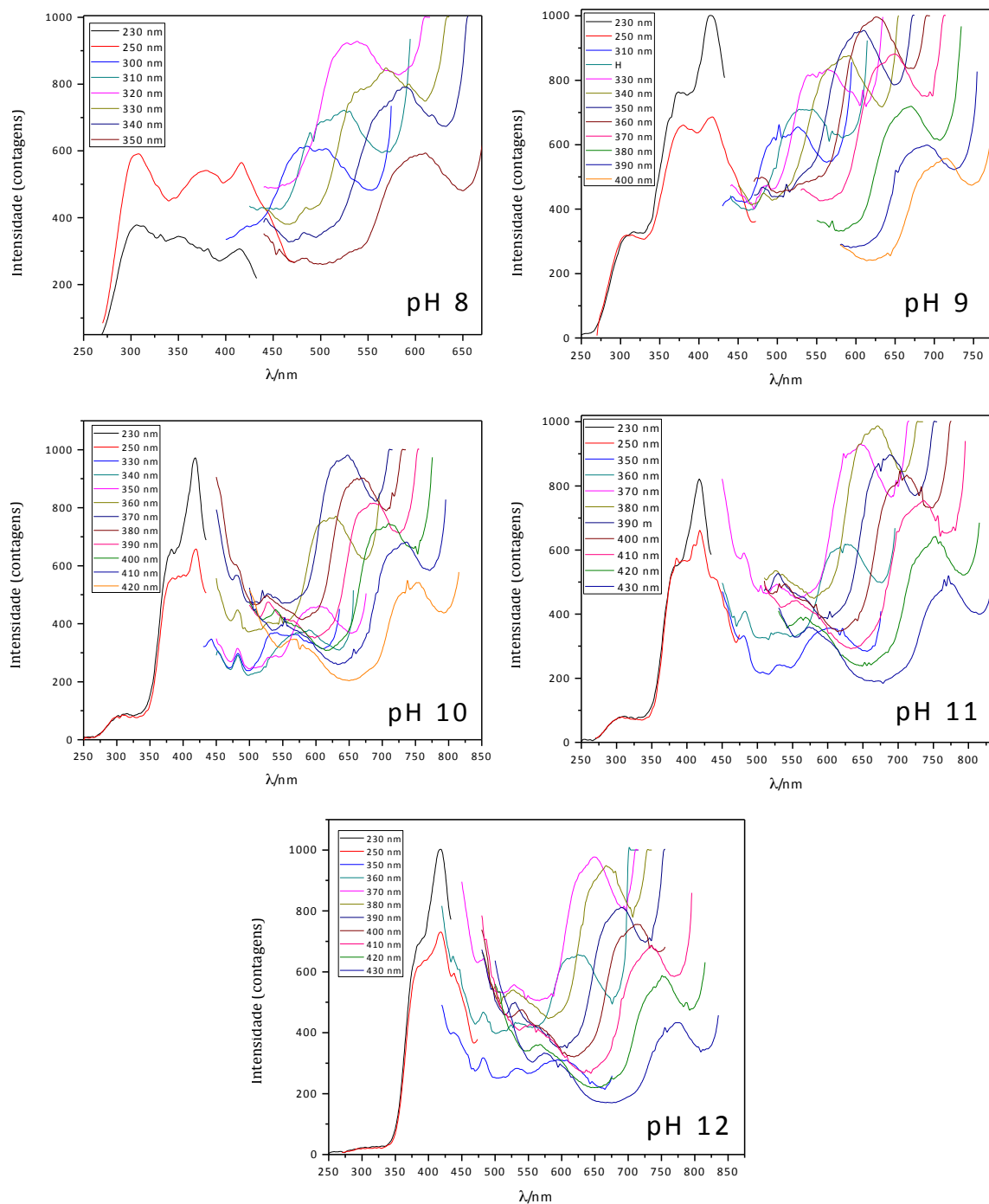


Figura A1: Espectros de emissão para as amostras preparadas em diferentes valores de pH.

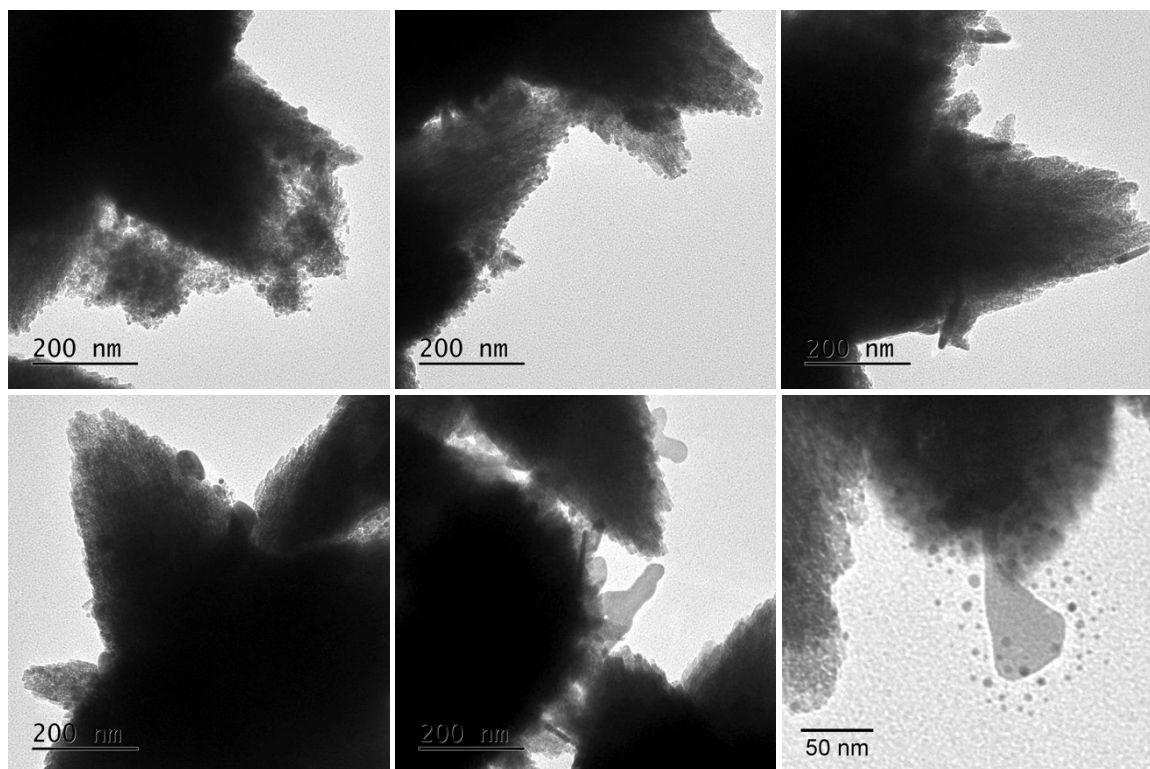


Figura A2: Imagens de MET do nanocompósito híbrido ZnO(sp)/Ag0.2.

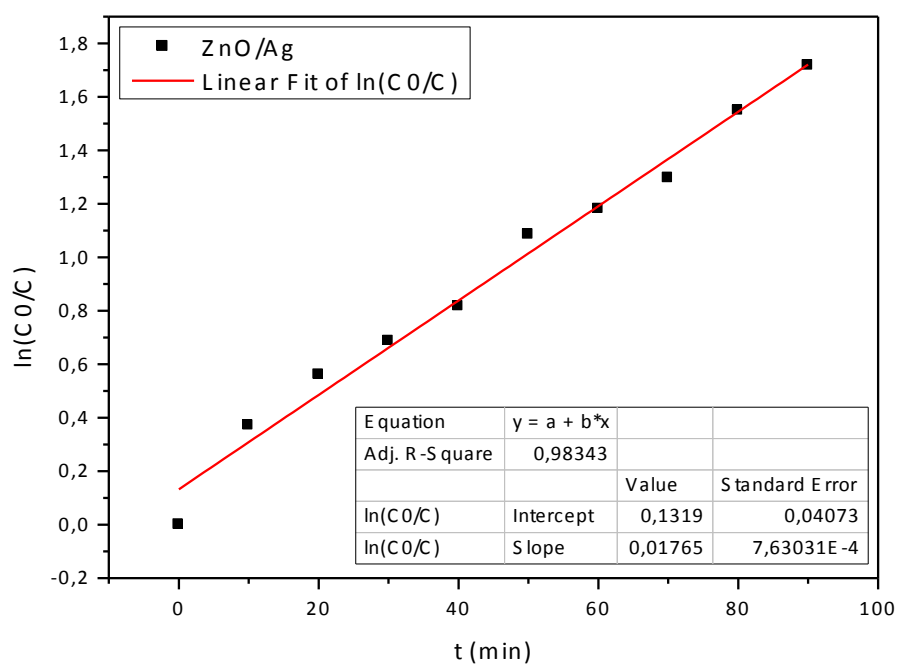


Figura A 3 – Ajuste de cinética de pseudo-primeira ordem para os dados de fotocatalise do corante AM na presença de ZnO/Ag0.05.

