

PUCRS

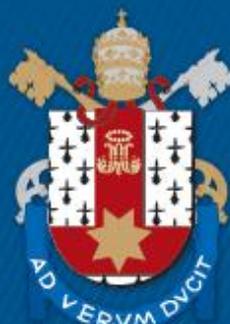
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CRISTIANO JAEGER STRADOLINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA ATRAVÉS DO PROCESSO
POLIOL**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA ATRAVÉS DO PROCESSO POLIOL

CRISTIANO JAEGER STRADOLINI
ENGENHEIRO QUÍMICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Junho, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA ATRAVÉS DO PROCESSO POLIOL

CRISTIANO JAEGER STRADOLINI

Engenheiro Químico

ORIENTADOR: PROF. DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Junho, 2018**

Ficha Catalográfica

J22s Jaeger Stradolini, Cristiano

Síntese e caracterização de nanofios de prata através do processo Poliol / Cristiano Jaeger Stradolini . – 2018.

58 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Friedrich Feil.

1. Metal. 2. Nanofios de Prata. 3. Processo Poliol. I. Friedrich Feil, Adriano. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Síntese e Caracterização de Nanofios de Prata Através do Processo Poliol

CANDIDATO: CRISTIANO JAEGER STRADOLINI

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. ADRIANO FRIEDRICH FEIL - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. DARIO EBERHARDT - PESQUISADOR - PUCRS

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

“A nanociência e nanotecnologia é tão surpreendente e poderosa que em teoria, devido ao seu alcance como ferramenta nanométrica, é possível reverter um composto tóxico para atóxico, mesmo durante o uso, alterando sua estrutura molecular, e ainda tirar alguma vantagem dessa modificação...”

(Edilson Gomes de Lima)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Eneida Jaeger Stradolini e Marco Antônio Fontoura Stradolini, que me deram o dom da vida e fizeram de mim o que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio e afeto durante toda a minha vida. Essa conquista só foi possível graças ao seu suporte incondicional.

Ao meu orientador, por todos os ensinamentos e incentivos recebidos durante todo o trabalho, e por me proporcionar a oportunidade de trabalhar neste projeto de pesquisa que venho desenvolvendo desde a bolsa de iniciação científica. Agradeço também ao Sandro, doutorando do meu grupo de pesquisa, por todo o apoio e ajuda durante todo o mestrado, principalmente nas fases iniciais da pesquisa, e ao Doutor Pedro Migowski, pelo auxílio imprescindível na fase de desenvolvimento da reação química neste trabalho e em diversas outras áreas.

Aos funcionários e diversos outros professores do PGTEMA, pelo suporte e conhecimento dado a mim durante todo o percorrer do curso de mestrado.

Por fim, muito obrigado!!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE QUADROS	14
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Métodos de Produção de Nanofios de Prata	21
3.1.1. Processo Poliol	21
3.1.2. Síntese Hidrotermal	25
3.1.3. Redução Ultrassônica.....	26
3.1.4. Fotorredução.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Reagentes e Preparação de Soluções	30
4.2. Síntese e Purificação	31
4.2.1. Etapa 1	32
4.2.2. Etapa 2	33
4.2.3. Etapa 3	34
4.2.4. Purificação	35
4.3. Caracterização.....	36
4.3.1. Limpeza do Silício.....	36
4.3.2. Deposição por Spin-coating.....	38

4.3.3. Determinação do Comprimento e Diâmetro pelo ImageJ	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Resultados Morfológicos Iniciais: Comparação Inicial x Atual	42
5.2. Resultados Morfológicos Atuais: Controle do Comprimento dos AgNWs .	43
5.2.1. Reprodutibilidade	43
5.2.2. Taxas de Infusão Variáveis.....	45
6. CONCLUSÕES	51
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. a) Esquema do processo de crescimento dos nanofios de prata (Sun *et al.*, 2003).23
- Figura 3.2. a) Processo poliol e ilustração do método SMG, b) representação teórica do aumento de distribuição pelo método SMG (Lee *et al.*, 2012).24
- Figura 3.3. a) Imagem de microscopia eletrônica pelo método SMG (barra de escala de 100 μm em todas as imagens, sendo que a barra de escala na imagem inserida no a) é 4 μm) e b) histograma dos nanofios obtidos pelo método SMG (Lee *et al.*, 2012).24
- Figura 3.4. Imagem de MEV, mostrando os nanofios de prata obtidos pelo método da síntese hidrotermal, descrito por Yang *et al.* (2010).25
- Figura 3.5. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de prata, variando-se a concentração de NaCl de 0,69 milimolar até 6,9 milimolar, a) até d) (Tsuji *et al.*, 2008).26
- Figura 3.6. a) Esquema do sistema de síntese (template de AAO, nitrato de prata contido nos poros e o feixe de fótons, b) imagens de MEV-FEG de nanofios obtidos com 4200 pulsos de laser (16 mJ/cm^2) e c) imagens de MEV-FEG de nanofios com 7800 pulsos de laser (16 mJ/cm^2) (Lin *et al.*, (2011).27
- Figura 4.1. Sistema de síntese dos nanofios de prata, sendo a) o balão de 50 mL onde ocorre a síntese, b) banho de óleo, c) agitador magnético com aquecimento, d) termopar tipo J, e) sistema PID da NOVUS, modelo N1040T e f) o visor de temperatura do sistema PID em $^{\circ}\text{C}$ (o número verde representa a temperatura de set point e o vermelho a temperatura atual do óleo).31
- Figura 4.2. Esquema de síntese pelo método SMG, onde 1^o é primeira etapa do processo, 2^o é a segunda etapa do processo e 3^o é a terceira e última etapa do processo.32
- Figura 4.3. Método do Spin Coating para deposição da solução de nanofios de prata sobre o wafer de silício (Luurstema, 1997).38
- Figura 4.4. Layout do ImageJ, onde a) é a barra de escala da imagem com a linha amarela sobreposta para a configuração da escala no programa, b) passos para a configuração da escala, através dos botões *Analyze* e *Set Scale* e c) a janela do *Set Scale* para configuração da escala através do *Known distance* (comprimento da barra de escala escrito na imagem) e *Unit of length* (unidade de medição da barra de escala).39

- Figura 4.5. Método de segmentação do ImageJ para medição dos nanofios através do botão *Straight* e *Segmented Line*, habilitando a segmentação da linha amarela e a medição de todos os fios contidos na imagem. 40
- Figura 5.1. a)--b) Imagens de MEV-FEG de nanofios de prata sintetizados nos primeiros estágios do trabalho, com o uso do brometo de potássio (KBr) e cloreto de prata (AgCl) e c)—d) imagens de nanofios de prata sintetizados pelo método atual de síntese. 42
- Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG de três sínteses de primeira etapa, sem o uso da boma de infusão..... 43
- Figura 5.3. a) Polígonos de frequência do comprimento da síntese triplicata e b) polígonos de frequência do diâmetro da síntese triplicata. 44
- Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanofios obtidos através da variação da taxa de infusão do AgNO_3 à síntese, sendo a)—c) sem bomba de infusão, d)—f) com taxa de infusão de 0,6 mL/min e g)—i) com taxa de infusão de 1,2 mL/min. 45
- Figura 5.5. a) Polígono de frequência do comprimento da primeira etapa de síntese, b) polígono de frequência do comprimento da segunda etapa de síntese, c) polígono de frequência do comprimento da terceira etapa de síntese, d) polígono de frequência do diâmetro da primeira etapa de síntese, e) polígono de frequência do diâmetro da segunda etapa de síntese e f) polígono de frequência do diâmetro da terceira etapa de síntese. 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Parâmetros de preparação dos reagentes.....	30
Tabela 5.1. Valores médios de comprimento e diâmetro da síntese triplicata.	44
Tabela 5.2. Valores médios de comprimento e diâmetro da síntese de 3 etapas. ...	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Quadro descritivo dos reagentes utilizados.....	30
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AAO	Anodic Aluminum Oxide
Ag	Prata
AgNWs	Silver nanowires – nanofios de prata
EG	Etileno glicol
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
PID	Proporcional – Integral - Derivado
PVP	Polivinilpirrolidona
RCA	Radio Corporation of America
SMG	Successive Multistep Growth

RESUMO

JAEGER STRADOLINI, Cristiano. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA ATRAVÉS DO PROCESSO POLIOL**. Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Ao decorrer dos últimos anos, metais nobres na escala nanométrica têm atraído muita atenção, devido as suas propriedades elétricas e físicas únicas. Dentre eles, a prata vem sendo alvo de diversos estudos, por possuir a maior condutividade elétrica e térmica entre todos os metais. Por conta disto, sua estrutura nanométrica unidimensional (nanofios) vem recebendo muita atenção, pelo seu potencial na fabricação de dispositivos que exijam alta condutividade elétrica e transparência óptica. Atualmente, existem diversos métodos de sínteses para a produção destes nanofios de prata, porém o mais utilizado é o processo polirol, por ser simples e de baixo custo. Diversos estudos demonstram a influência de diferentes parâmetros do processo polirol (tempo de reação, temperatura e etc.) sobre a morfologia final dos nanofios. Assim, se faz necessário um protocolo bem definido de boas práticas para a obtenção de fios longos e finos. O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um protocolo de baixo custo capaz de gerar nanofios com grandes comprimentos, através de alterações nas variáveis do processo polirol, como, por exemplo, variações no método de adição do principal reagente da síntese, o nitrato de prata. Foi estudada a sua influência na morfologia final dos nanofios. Neste trabalho, os resultados finais apresentaram que nanofios de até 40 μm de comprimento foram produzidos pelo processo polirol, demonstrando a eficácia da técnica desenvolvida e foram apresentadas as conclusões acerca dos resultados atingidos.

Palavras-Chaves: Metal. Nanofios de Prata. Processo Polirol.

ABSTRACT

JAEGER STRADOLINI, Cristiano. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOWIRES THROUGH THE POLYOL PROCESS**. Porto Alegre. 2018. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

During the past few years, nanosized noble metals have attracted much attention due to their unique electrical and physical properties. Among them, silver has been the subject of several studies, by having the highest electrical and thermal conductivity between all metals. For that reason, its one-dimensional nanometric structure (nanowires) has been receiving a lot of attention, due to its potential in the manufacture of devices that offer good electrical conduction and optical transparency. There are several methods of synthesis for the production of these silver nanowires, however the most widely used is the polyol process, due to its simplicity and low cost. Several studies show the influence of different parameters of the polyol process (reaction time, temperature and etc.) on the final morphology of the nanowires. Thus, a well-defined protocol of good practice for obtaining long and thin silver nanowires is required. The main objective of this work is the development of a low cost protocol capable of generating nanowires with great lengths by modifying the polyol process parameters. Variations were also performed in the method of addition of the main synthesis reagent, silver nitrate, and its influence on the final morphology of the silver nanowires was studied. In this work, by using the polyol process, nanowires up to 40 μm in length were reported, demonstrating the effectiveness of the developed technique and conclusions about the final results were presented.

Key-words: Metal. Silver Nanowires. Polyol Process.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, metais nobres na escala nanométrica têm atraído muita atenção, devido as suas propriedades elétricas e térmicas únicas, como excelente condutividade elétrica e térmica (Xiang *et al.*, 2016), além, também, pelas suas notáveis propriedades físicas, químicas e magnéticas (Haibo *et al.*, 2012). Em especial, nanofios metálicos unidimensionais apresentam grande potencial para diversos tipos de aplicações nos campos de armazenagem de dados (Peyser *et al.*, 2001), dispositivos ópticos (Maier *et al.*, 2001) e diagnósticos biomédicos (Beermann *et al.*, 2006).

Dentre os metais nobres, um que vem recebendo muita atenção é a prata (Ag), por possuir a maior condutividade elétrica e térmica entre todos os metais. Por conta disto, sua estrutura unidimensional (nanofio) vem atraindo muita atenção, devido ao seu potencial uso na produção de dispositivos que exijam alta transparência óptica e condutividade elétrica, como nanosensores biológicos (Alivisatos, 2004), cristais fotônicos (Hu e Chan, 2004), eletrodos transparentes e flexíveis (Hu *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2009), e também no campo da catálise (Nishihata *et al.*, 2002).

No que diz respeito à síntese dos nanofios de Ag, diversos métodos foram desenvolvidos, tais como: síntese hidrotermal (Schäf *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2010), redução ultrassônica (Xiang *et al.*, 2016; Tsuji *et al.*, 2008) fotorredução (Lin *et al.*, 2011) e o processo poliol (Sun *et al.*, 2002). Entre os meios de sínteses citados acima, o processo poliol é o método considerado ideal e o mais utilizado, devido ao seu baixo custo, simplicidade de preparo e sua potencial aplicação para a produção em grande escala de nanofios de Ag.

Nanofios de Ag uniformes foram primeiramente sintetizados com sucesso por Sun *et al.* (2002) a partir do uso de um poliol (etileno glicol), um agente protetor (polivinilpirrolidona – PVP) e sementes de platina. O poliol é o meio onde se dá o crescimento dos nanofios e o PVP é responsável pela forma unidimensional que a prata apresenta ao final do processo poliol.

Diversos estudos demonstram a influência de diferentes parâmetros do processo poliol (tempo de reação, modo de adição dos reagentes, temperatura e etc.) sobre a morfologia final dos nanofios de Ag (Lee *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2006), ou seja, o seu comprimento e diâmetro. Nanofios de Ag com alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro) são de suma importância para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e eletrodos condutores transparentes de alto rendimento. Tendo-se uma alta razão de aspecto, é necessária uma menor quantidade de material para a produção de, por exemplo, filmes finos. Fios com essa característica cobrem uma maior área superficial, assim gerando um produto com uma menor resistência de folha e maior transparência (Preston *et al.*, 2013). Dito isto, se faz necessário um protocolo bem definido de boas práticas para a obtenção de fios longos e finos.

O principal objetivo deste trabalho de mestrado é o desenvolvimento de um protocolo de baixo custo capaz de gerar nanofios com grandes comprimentos (dezenas de micrômetros) e diâmetro nanométrico, através do manejo adequado das variáveis do processo poliol. Neste trabalho, serão apresentados no capítulo 3 os métodos de produção mais comumente utilizados para a formação de nanofios de Ag, e no capítulo 4 a metodologia realizada para a obtenção de nanofios com elevados comprimentos. Como será elucidado no capítulo 3, foram seguidos os procedimentos propostos por Lee *et al.* (2012), havendo alterações no tempo de reação e procedimento de adição dos reagentes ao meio reacional, sendo este parâmetro o foco de estudo neste trabalho. Além disso, no capítulo 5, serão mostradas diversas alterações no procedimento de adição do nitrato de prata a síntese, verificando-se a sua influência sobre a morfologia final dos nanofios.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um protocolo capaz de gerar nanofios de prata com controle do comprimento e do diâmetro, através do processo poliol.

2.1. Objetivos Específicos

➤ Produzir nanofios de Ag controlando o diâmetro e comprimento através de um manejo adequado dos parâmetros reacionais, tais como: utilização de outros reagentes e método de adição dos reagentes;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há diversas rotas possíveis para a síntese de nanofios de prata, dentre as quais, as mais comumente utilizadas pelos pesquisadores são: o processo poliol, síntese hidrotermal, redução ultrassônica e fotorredução.

Estes diferentes métodos possibilitam uma vasta gama de modos de formação destas nanoestruturas, assim gerando uma larga faixa de escolha que depende da aplicação proposta.

3.1. Métodos de Produção de Nanofios de Prata

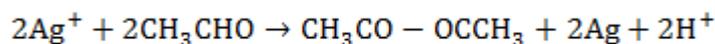
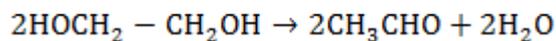
3.1.1. Processo Poliol

O processo poliol foi primeiramente descrito como uma rota inovadora para a formação de pós metálicos de metais facilmente redutíveis, tais como o cobre (Fiévet *et al.*, 1993), ouro (Silvert e Tekaia-Elhsissen, 1995) e prata (Silvert *et al.*, 1996), através da redução de um composto metálico em poliols líquidos.

Uma das grandes vantagens deste processo em relação aos demais (hidrotermal, redução ultrassônica, fotorredução, entre outros) é a sua simplicidade de preparo, e a atuação de um poliol (o mais utilizado é o etileno glicol) como solvente, agente redutor e meio de crescimento para as partículas, simultaneamente. A partir da escolha dos materiais empregados e manejo dos parâmetros de processo, tem-se um maior controle sobre a síntese (Viau *et al.*, 1996). A reação ocorre por completo em uma solução, e possui as seguintes etapas: dissolução do composto metálico no poliol; redução do metal; a nucleação deste metal e o crescimento das nanopartículas (Viau *et al.*, 1996).

Os componentes mais utilizados para a síntese de nanofios de prata através deste processo são: etileno glicol; polivinilpirrolidona (PVP); brometo de potássio (KBr); cloreto de prata (AgCl) e nitrato de prata (AgNO₃). Porém, pode-se trocar alguns destes componentes para se obter um melhor resultado, como, por exemplo, a substituição do AgCl pelo NaCl. Esta mudança faz com que não haja fontes de prata (íons Ag⁺) antes de se introduzir o AgNO₃, ou seja, isso acarreta em um crescimento mais controlado dos nanofios (Kim *et al.*, 2012). A adição de KBr no etileno glicol gera os íons Br⁻, e estes íons, juntamente com o etileno glicol, competem entre si pelos cátions de prata (Ag⁺) fornecidos pela redução do AgNO₃ no etileno glicol. Esta competição retarda o fornecimento dos cátions de prata para as sementes de prata fornecidas pelo AgCl, assim formando-se nanofios mais uniformes e com menores diâmetros (Anh Dinh *et al.*, 2013). O PVP é utilizado como agente protetor para os nanofios. Este polímero faz com que os nanofios mantenham um tamanho e forma uniformes e também com que o seu crescimento seja anisotrópico (diferentes taxas de crescimento em diferentes direções) (Sun *et al.*, 2002).

Em geral, a síntese polioliol é descrita pelas seguintes reações químicas (Zhu *et al.*, 2011):



Através da alta temperatura, acima de 150°C e com a ajuda do oxigênio, o etileno glicol é oxidado a um aldeído (Coskun *et al.*, 2011). Esta conversão para aldeído é crucial, pois é este componente que reduz os íons de Ag⁺ para átomos de Ag. Assim os átomos de prata começam a se aglomerar e formar nanopartículas, dando origem aos nanofios. O PVP possui uma interação mais forte com os átomos de prata nas facetas {1 0 0} do que nas facetas {1 1 1}, deste modo servindo como um agente que direciona o crescimento dos nanofios para uma direção específica e que previne a agregação excessiva de átomos de prata, evitando a formação de grandes partículas, como mostra a Figura 3.1.

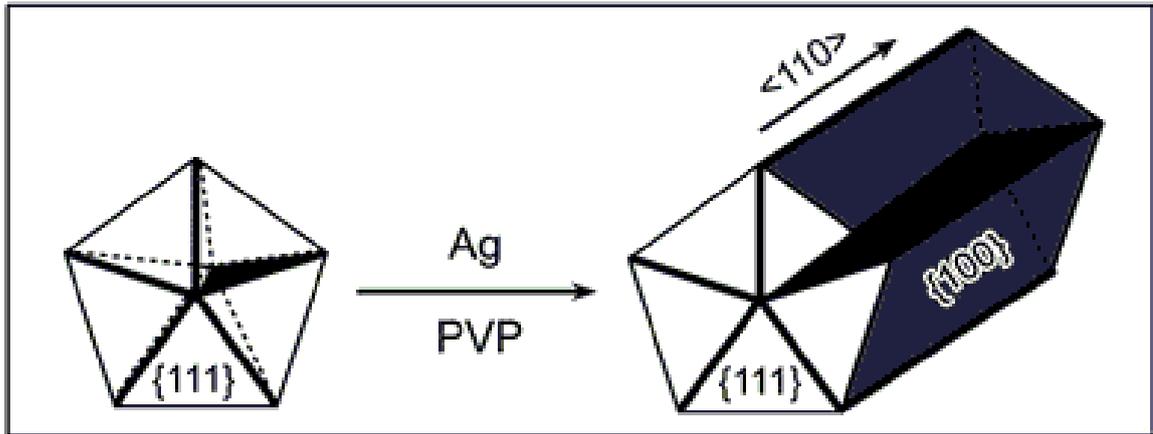


Figura 3.1. a) Esquema do processo de crescimento dos nanofios de prata (Sun *et al.*, 2003).

Por conta da inserção de átomos de oxigênio no meio reacional para que ocorra a transformação do etileno glicol em aldeído, estes átomos podem se adsorver na superfície dos nanofios durante seu crescimento, sendo necessário algum material que os retire, assim dando continuidade a síntese. Como foi descrito por Wiley *et al.* (2005), pode-se utilizar o nitrato de ferro (III), composto que reage com o oxigênio atômico adsorvido, o removendo e, assim, evitando o bloqueio da adição dos íons de prata nas facetas $\{1\ 1\ 1\}$.

Um interessante avanço no método do poliol, no que diz respeito à morfologia final dos nanofios, foi descrito por Lee *et al.* (2012), o Successive Multistep Growth (Crescimento sucessivo em múltiplas etapas – SMG). Este método se baseia na utilização dos nanofios formados em uma primeira síntese poliol como sementes em uma nova síntese para se gerar nanofios muito longos. Realizando este procedimento sete vezes, o autor conseguiu produzir nanofios de até 400-500 μm de comprimento. A Figura 3.2 apresenta o esquema de formação dos nanofios pelo método SMG.

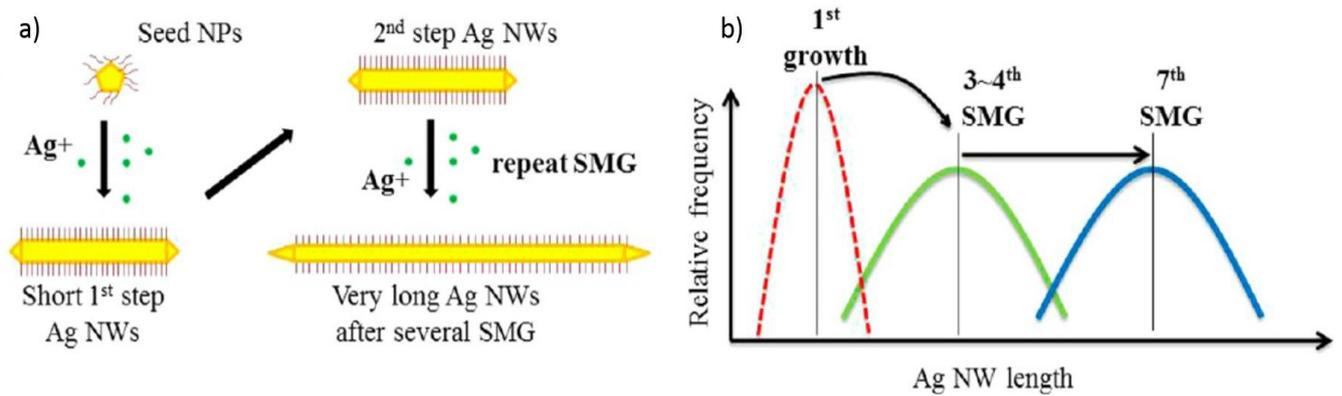


Figura 3.2. a) Processo poliol e ilustração do método SMG, b) representação teórica do aumento de distribuição pelo método SMG (Lee *et al.*, 2012).

Como mostra a Figura 3.2, os fios mais curtos formados na primeira síntese servem de sementes para o crescimento de fios maiores na segunda síntese, e os fios formados na segunda servem de sementes para o crescimento de fios maiores na terceira síntese e assim por diante. Outro ponto a se notar é o alargamento da distribuição de comprimento dos fios, como mostra a Figura 3.3. a) e b).

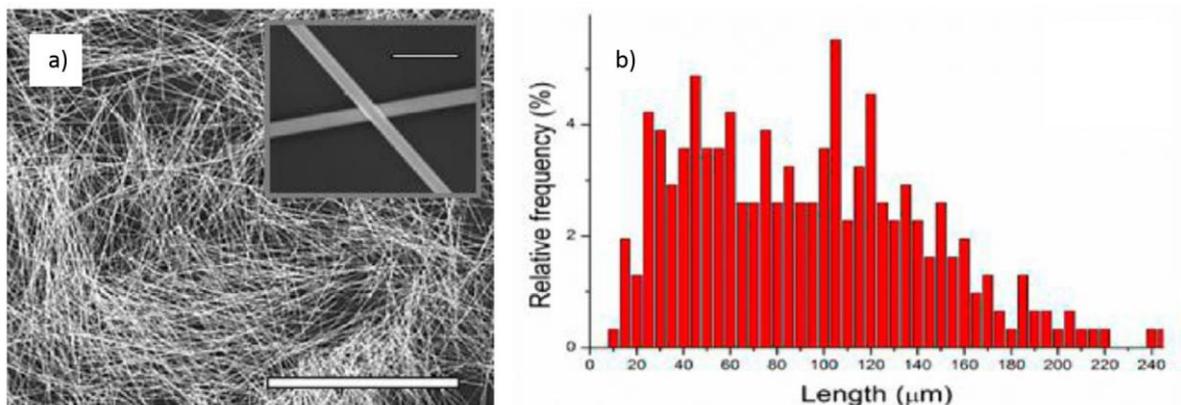


Figura 3.3. a) Imagem de microscopia eletrônica pelo método SMG (barra de escala de 100 μm em todas as imagens, sendo que a barra de escala na imagem inserida no a) é 4 μm) e b) histograma dos nanofios obtidos pelo método SMG (Lee *et al.*, 2012).

Como na primeira síntese já há uma certa distribuição inerente ao processo poliol e como são adicionados novos íons Ag^+ nas sínteses consecutivas, isto acarreta no crescimento de fios muito longos, que cresceram a partir dos fios preexistentes e também no crescimento de novos fios que foram gerados a partir das sementes formadas pelos íons adicionados ao meio reacional.

O autor concluiu também que o crescimento do diâmetro foi suprimido pelo método SMG, devido ao seu valor constante, de aproximadamente 150 nm, durante a realização de todas as etapas. Ou seja, deduziu-se que o crescimento dos nanofios pelo método SMG se dá preferencialmente na longitudinal.

3.1.2. Síntese Hidrotermal

Esta síntese usa a solubilidade de substâncias inorgânicas em água a elevadas temperaturas e pressões, para então a formação destes nano materiais a partir da dissolução da solução precursora metálica (solução de prata) em água (Schäf *et al.*, 2002). Esta síntese ocorre dentro de uma autoclave a temperaturas e pressões controladas, ou seja, estes parâmetros, tempo de reação e pH, são os mais importantes no processo (Schäf *et al.*, 2002). Há também a síntese chamada de solvotermal. Esta síntese é extremamente similar a hidrotermal, tendo como principal diferença o uso de solventes orgânicos na reação química e produção dos nanofios (Schäf *et al.*, 2002). Há diversas formas de se produzirem nanofios a partir da síntese hidrotermal, algumas rotas descritas na literatura são através do controle e variação dos principais parâmetros de processo (pH, temperatura, pressão, entre outros) e redução de uma solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3) pelo uso de um composto capaz de reduzi-lo, como, por exemplo, através do citrato de sódio, assim gerando nanofios longos (comprimentos de até 6 μm) e com pequenos diâmetros (diâmetro médio de 53 ± 4 nm), como mostra a Figura 3.4. (Yang *et al.*, 2010).

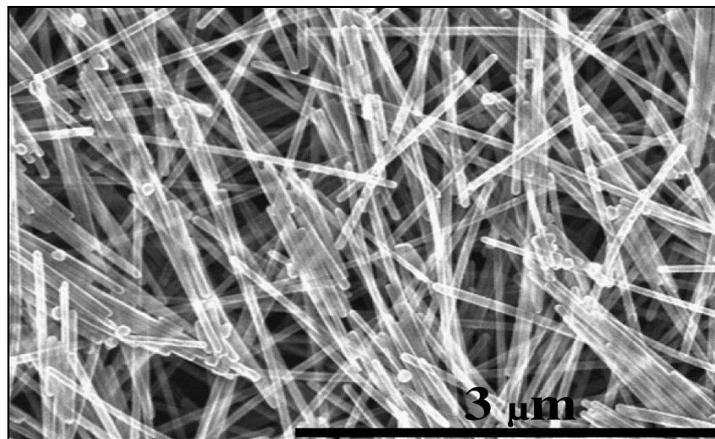


Figura 3.4. Imagem de MEV, mostrando os nanofios de prata obtidos pelo método da síntese hidrotermal, descrito por Yang *et al.* (2010).

3.1.3. Redução Ultrassônica

A redução ultrassônica, como o nome sugere, se utiliza de ondas ultrassônicas para gerar altas pressões no meio reacional, criando ondas de choque e fenômenos microfluídicos que acarretam na forte colisão e agregação dos átomos de prata, assim formando gradualmente os nanofios (Xiang *et al.*, 2016).

Este método, de acordo com Xiang *et al.* (2016), a partir da cavitação acústica, acelera e controla a reação química, ou seja, as ondas ultrassônicas interagem com a energia sonora dos íons Ag^+ , cuja energia e frequência característica desempenharão o papel da temperatura de decomposição, dispersão e cisalhamento no processo de preparação. Devido ao uso dessas ondas, este método consegue gerar nanofios de forma rápida e em grandes quantidades, como foi descrito por Tsuji *et al.* (2008) (Figura 3.5.).

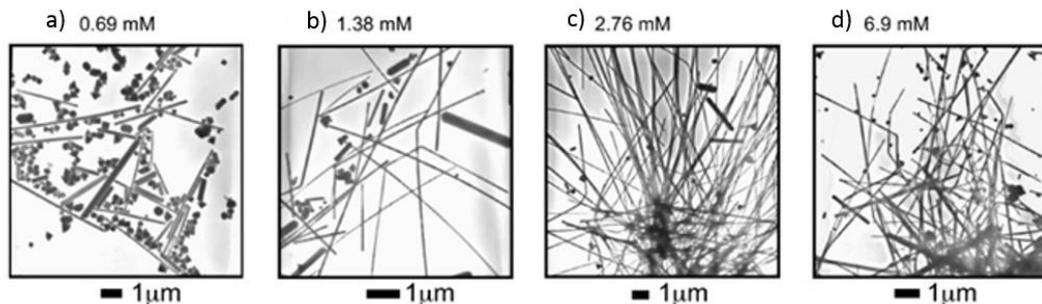


Figura 3.5. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de prata, variando-se a concentração de NaCl de 0,69 milimolar até 6,9 milimolar, a) até d) (Tsuji *et al.*, 2008).

A partir do uso de micro-ondas em um processo poliol modificado (uso de sementes de platina e ânions de cloro), conseguiu-se formar nanoestruturas de prata em 3 minutos com um comprimento médio de 3 μm e diâmetro médio de 100 nm. A Figura 3.5. apresenta o uso de diferentes concentrações molares de cloro na formação dos nanofios, cuja finalidade, segundo o autor, é de aumentar a taxa de deposição de prata sobre as sementes de platina, assim gerando mais nanofios.

3.1.4. Fotorredução

A síntese por fotorredução em uma solução aquosa metálica (normalmente AgNO_3), gera nanopartículas em locais pré-definidos, a partir da redução do metal contido nesta solução por um feixe de fótons provenientes de um laser (Lin *et al.*, 2011). Estes locais pré-definidos normalmente são substratos de óxidos metálicos, como, por exemplo, óxido anódico de alumínio (Anodic Aluminum Oxide – AAO). Este material possui uma elevada porosidade, onde a solução metálica é vertida e se infiltra pelos poros e, a partir de um feixe de fótons, se reduz para formar os nanofios de prata. Após a sua síntese, o substrato sofre um “etching”, ou seja, é degradado para liberar os nanofios de seus poros (Lin *et al.*, 2011). Na Figura 3.6. é apresentado um esquema do sistema de síntese e os nanofios obtidos. A profundidade e diâmetro dos poros do AAO são de 60 μm e 200 nm respectivamente.

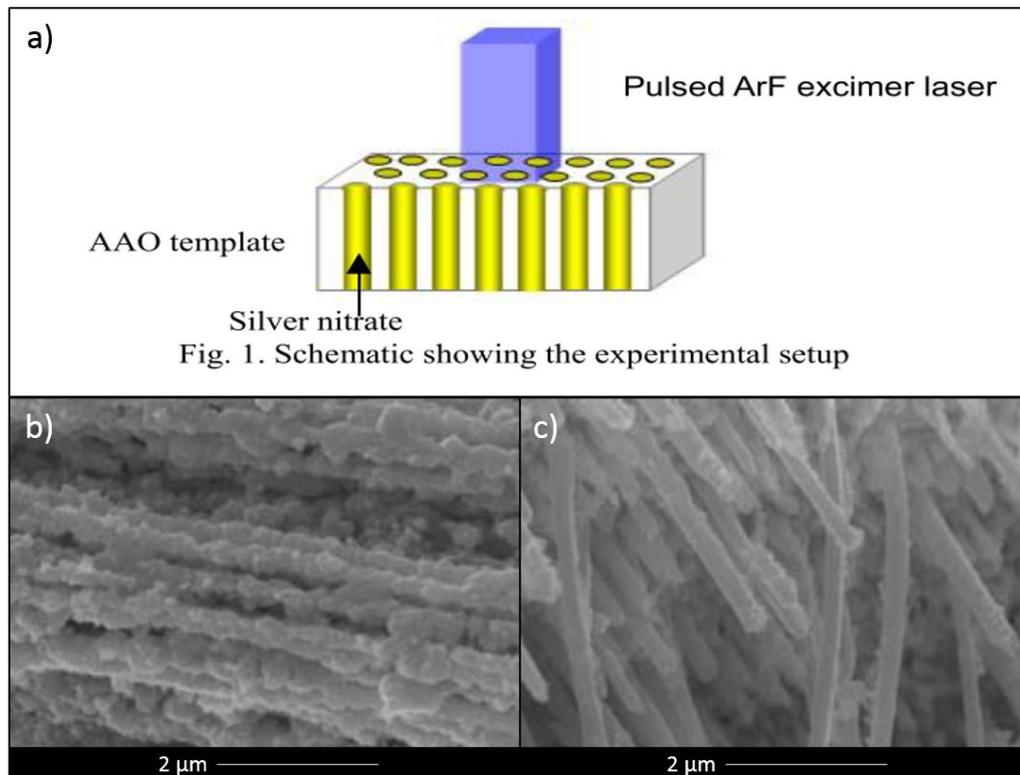


Figura 3.6. a) Esquema do sistema de síntese (template de AAO, nitrato de prata contido nos poros e o feixe de fótons, b) imagens de MEV-FEG de nanofios obtidos com 4200 pulsos de laser (16 mJ/cm^2) e c) imagens de MEV-FEG de nanofios com 7800 pulsos de laser (16 mJ/cm^2) (Lin *et al.*, (2011).

Este processo depende de certos fatores para o seu controle, tais como comprimento de onda do feixe de luz, concentração da solução metálica, tempo de deposição e os dos reagentes utilizados. Como foi mostrado na Figura 3.6. a), b) e c), variou-se o número de pulsos de laser, mantendo-se a mesma energia, e foi constatado que com uma maior quantidade de pulsos, os nanofios apresentaram uma melhora na sua morfologia superficial. Em suma, a partir do ajuste das condições de síntese, podemos variar o tamanho do produto final, assim como a sua forma e densidade (Lin *et al.*, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Aplicações de Nanoestruturas para Desenvolvimento de Energia Sustentável (GANDES), o qual faço parte, da PUCRS, e os experimentos de sínteses foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Nanoestruturados (LASINE - TECNOPUC).

A rota de síntese escolhida para a formação dos nanofios de prata foi pelo processo poliol, devido a sua simplicidade, baixo custo e possível utilização desta rota em uma síntese de grande escala.

Os nanofios foram sintetizados seguindo os procedimentos propostos por Lee *et al.* (2012), com alterações no tempo de reação e procedimento de adição dos reagentes no meio reacional.

Nos tópicos abaixo serão descritos os reagentes utilizados e os passos necessários para a realização do processo poliol, lavagem do produto final e caracterização dos nanofios, sendo que na caracterização dos nanofios não é necessária a metalização da amostra, visto que a mesma já possui propriedades condutoras.

4.1. Reagentes e Preparação de Soluções

No Quadro 4.1. estão descritos os reagentes utilizados, bem como suas fórmulas químicas, pureza, empresa onde os mesmos foram adquiridos e número de lote.

Quadro 4.1. Quadro descritivo dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza	Fornecedor	Lote
Etileno glicol (EG)	C ₂ H ₆ O ₂	99,9%	J. T. Baker	M46C86
Nitrato de prata	AgNO ₃	99,8%	Sigma-Aldrich	SZBF3060V
Polivinilpirrolidona (PVP-55.000) *	(C ₆ H ₉ NO) _n	-	Sigma-Aldrich	MKBX4422V
Cloreto de sódio	NaCl	99,5%	Química Moderna	01038
Nitrato de ferro	Fe(NO ₃) ₃	98,0-100,0%	Synth	176524

* 55.000 representa o peso molecular do PVP.

Para a realização da síntese, é necessário que todos os reagentes sólidos sejam previamente solubilizados em EG, para que haja a máxima interação entre eles durante a reação química. A Tabela 4.1. apresenta os valores de massa dos reagentes sólidos, volume de EG necessário para a diluição, tempo de agitação magnética e concentração molar da solução preparada.

Tabela 4.1. Parâmetros de preparação dos reagentes.

Reagente	Massa (g)	Tempo de Agitação (min)	Volume de EG (mL)	Concentração Molar (mol/L)
Nitrato de prata	0,4200	40	10	0,2472
Cloreto de sódio	0,1285	60	10	0,2199
Nitrato de ferro	0,0810	10	10	0,0335
PVP (55.000)	0,4200	1 dia	10	0,3784

Nota-se o elevado período de tempo requerido para a solubilização do PVP, e isto se deve a sua grande massa molar. Outra observação também é no cálculo da sua concentração molar, pois foi utilizado o valor da unidade de repetição do PVP. Todos os reagentes foram preparados em frascos âmbar, sem aquecimento e durante o período de preaquecimento do EG, etapa que será descrita mais adiante neste capítulo.

4.2. Síntese e Purificação

A síntese dos nanofios de Ag foi realizada pelo processo poliol e em conjunto com o método do SMG, já elucidado na fundamentação teórica. Foram realizadas 3 etapas ao longo de todo o processo, denominadas etapa 1, etapa 2 e etapa 3, sendo que estas foram executadas em 3 balões de 50 mL (Figura 4.1.a)) em banho de óleo (Figura 4.1.b)) a 160°C com o uso de um agitador magnético (Figura 4.1.c)) durante todo o processo. O controle da temperatura do sistema foi realizado por um termopar tipo J (Figura 4.1.d)) e um sistema PID da NOVUS, modelo N1040T (Figura 4.1.e)) com visor de temperatura em °C (o número verde representa a temperatura de set point e o vermelho a temperatura atual do banho de óleo – Figura 4.1.f)). A adição controlada do AgNO_3 foi realizada por uma bomba de infusão da INSIGHT (utilizou-se taxas de infusão de 0,6 mL/min e 1,2 mL/min). Cada etapa posterior a primeira é uma nova síntese, com a adição de uma fração do produto final da síntese anterior, sem purificação.



Figura 4.1. Sistema de síntese dos nanofios de prata, sendo a) o balão de 50 mL onde ocorre a síntese, b) banho de óleo, c) agitador magnético com aquecimento, d) termopar tipo J, e) sistema PID da NOVUS, modelo N1040T e f) o visor de temperatura do sistema PID em °C (o número verde representa a temperatura de set point e o vermelho a temperatura atual do óleo).

Abaixo segue um esquema representativo do processo de síntese pelo método SMG (Figura 4.2.), apresentando de forma esquemática os procedimentos realizados.

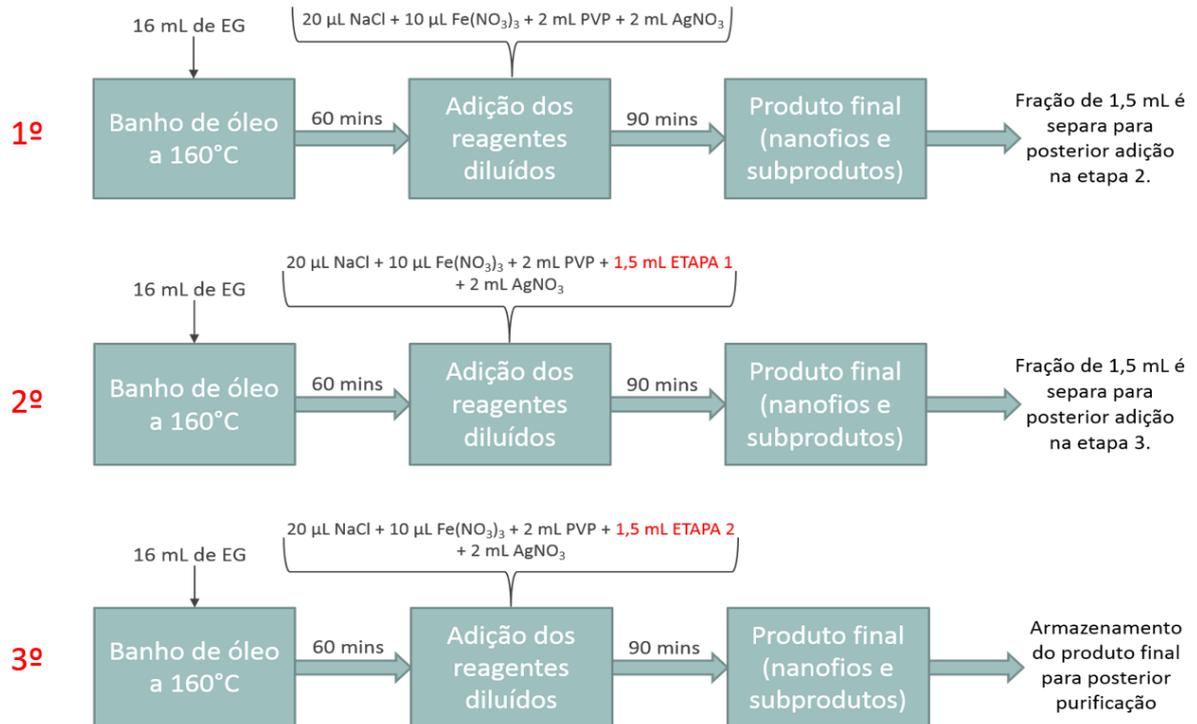


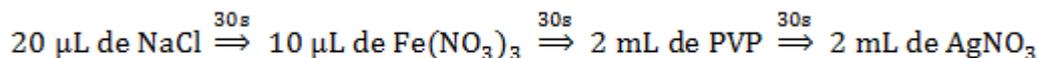
Figura 4.2. Esquema de síntese pelo método SMG, onde 1º é primeira etapa do processo, 2º é a segunda etapa do processo e 3º é a terceira e última etapa do processo.

4.2.1. Etapa 1

A seguir é descrito o procedimento experimental da etapa 1 pelo método SMG.

1. Primeiramente, o óleo é preaquecido até a temperatura de 160°C e, após o mesmo atingir a temperatura desejada, é posto um balão de 50 mL contendo 16 mL de EG no banho, onde é mantido por 60 min (período de preaquecimento do EG), aberto e em contato com o ar, para que haja a formação do aldeído, composto que reduz a prata.

2. Ao término do pré-aquecimento, adiciona-se ao balão as soluções previamente preparadas na seguinte ordem:



São utilizadas pipetas automáticas de 1-10 μL , 10-100 μL e 100-1000 μL para a adição das soluções de $\text{Fe(NO}_3)_3$, NaCl e AgNO_3 respectivamente, e uma seringa agulha de 3 mL para a adição do PVP. Utilizou-se também outro método de adição para o nitrato de prata, como já mencionado anteriormente, através do uso de uma bomba de infusão. Taxas de infusão de 0,6 mL/min e 1,2 mL/min foram utilizadas. Somente no volume de 2 mL de AgNO_3 é realizada a adição tanto pela pipeta automática quanto pela bomba de infusão. Não há alteração alguma nos procedimentos de síntese ao utilizar-se a bomba de infusão. As diferenças nos resultados através do uso das pipetas automáticas e da bomba de infusão para a adição do AgNO_3 serão discutidas no capítulo de resultados e discussões. A seguir, fecha-se a boca do balão com uma tampa adequada e este foi mantido a 160°C durante 90 min, tempo de síntese.

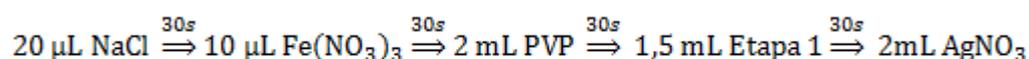
3. Ao término da síntese, retira-se o balão do banho de óleo para posterior resfriamento em água corrente, para cessar por completo a reação. Uma fração de 1,5 mL dos 20 mL totais (volume alcançado por conta da adição da prata e PVP a reação) foi separada e armazenada, pois esta será utilizada na etapa 2. Os 18,5 mL restantes foram purificados. A etapa de purificação será descrita na seção 4.2.4.

4.2.2. Etapa 2

A seguir o procedimento experimental da etapa 2, similar a etapa 1. Nesta nova etapa foram utilizadas as mesmas soluções preparadas anteriormente, excluindo o AgNO_3 , que foi preparado novamente. O tempo de agitação do AgNO_3 se deu durante o preaquecimento da etapa 2. É necessário preparar novamente a

solução de prata, pois esta pode se reduzir enquanto está armazenada para ser utilizada na próxima etapa.

1. Assim como na etapa 1, um balão contendo 16 mL de EG é posto no banho de óleo apenas quando o mesmo alcança a temperatura de 160°C, onde o balão é mantido por 60 min (preaquecimento).
2. Finalizado o preaquecimento, adicionam-se os reagentes e a fração da etapa 1 na seguinte ordem:



Mesmo procedimento de adição já descrito, sendo que a fração de 1,5 mL é adicionada apenas por pipeta automática de 100-1000 μL . Então fechou-se a boca do balão com uma tampa adequada e o mesmo foi mantido a 160°C durante mais 90 min, tempo de síntese.

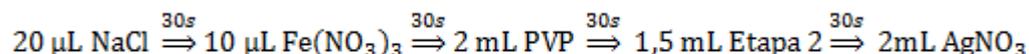
3. Encerrando-se a síntese, resfria-se o balão em água corrente e uma fração de 1,5 mL dos 21,5 mL totais (volume alcançado por conta da adição da prata, fração da etapa 1 e PVP a reação) foi separada e armazenada, pois será utilizada na etapa 3. Os 20 mL restantes foram purificados.

4.2.3. Etapa 3

A seguir o passo a passo para a execução da etapa 3, similar as etapas 1 e 2, sendo utilizadas as mesmas soluções previamente preparadas. Solução do AgNO_3 foi preparada novamente e agitada durante o preaquecimento da etapa 3.

1. Assim como nas etapas 1 e 2, um balão contendo 16 mL de EG é posto no banho de óleo apenas quando o mesmo alcança a temperatura de 160°C, onde o balão é mantido por 60 min (preaquecimento).

- Finalizado o preaquecimento, adicionam-se os reagentes e a fração da etapa 2 na seguinte ordem:



Mesmo procedimento de adição já descrito, sendo que a fração de 1,5 mL da etapa 2 é adicionada, também, por pipeta automática de 100-1000 μL . Então fechou-se a boca do balão com uma tampa adequada e o mesmo foi mantido a 160°C durante mais 90 min, tempo de síntese.

- Encerrando-se a síntese, resfria-se o balão em água corrente e todo o conteúdo do mesmo (última etapa) é armazenado, para posterior purificação.

4.2.4. Purificação

A purificação, ou lavagem dos nanofios é de suma importância para posterior caracterização e aplicação, pois nela são retirados os resíduos de EG e PVP e traços de $\text{Fe(NO}_3)_3$ que permaneceram no produto final, assim como também a retirada de nanoestruturas com diferentes morfologias.

Cada amostra das etapas 1, 2 e 3 foi purificada da mesma forma. Primeiramente, a amostra de nanoestruturas (volume final variável de 18,5 a 21,5 mL, dependendo de qual etapa a amostra pertence) é vertida em um tubo de centrifugação tipo falcon de 50 mL, completando-o com acetona até a marca de 40 mL. A acetona é necessária para a remoção de quaisquer traços de EG e PVP que ainda estiverem presentes ao final da síntese. Em seguida, com o auxílio de um vortex, agita-se vigorosamente o falcon para a máxima interação da acetona com a amostra, e, então, centrifuga-se o tubo a 3600 rpm durante 20 minutos.

A seguir, o sobrenadante é removido e adiciona-se etanol até a marca de 20 mL sobre o precipitado, cuja função é a remoção de nanoestruturas com morfologias indesejáveis (nanoesferas e nanofios com pequenos comprimentos). Novamente com o auxílio do vortex, são desprendidas as nanoestruturas que

estavam no fundo do falcon e, em seguida, utiliza-se um banho ultrassônico para a máxima dispersão dos nanomateriais durante 20 minutos. Então o tubo com o material disperso é novamente centrifugado a 3600 rpm durante 15 minutos. Retira-se novamente o sobrenadante, adiciona-se o mesmo solvente e o procedimento descrito para o etanol é repetido por mais 2 vezes, para a máxima remoção das formas geométricas indesejáveis. É possível observar se a amostra contém principalmente nanofios pela coloração do sobrenadante na etapa do etanol, pois quanto mais amarelado estiver o sobrenadante, devido ao efeito plasmônico da prata em solução, maior é a presença de nanopartículas em suspensão no sobrenadante (esferas e etc.), conseqüentemente quanto mais transparente estiver o sobrenadante, maior é a presença de nanofios, visto que estes precipitam-se ao fundo do tubo de centrifugação.

4.3. Caracterização

Tendo finalizada a etapa de limpeza das amostras, é necessária a sua deposição, pelo método do spin-coating, sobre uma superfície adequada para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), microscópio localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) na PUCRS. Wafers de silício foram os materiais utilizados para as deposições das amostras de cada etapa, porém é necessário realizar uma rigorosa lavagem, assim removendo resíduos de sua superfície. Após a obtenção das imagens de MEV-FEG dos nanofios de prata, realiza-se a medição dos comprimentos e diâmetros de cada nanofio pelo software ImageJ.

4.3.1. Limpeza do Silício

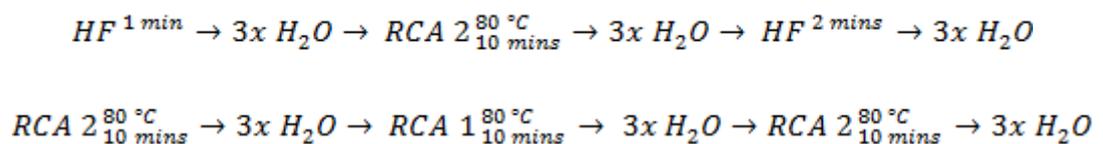
Para a execução da limpeza, realiza-se o RCA clean, um conjunto padrão de etapas de limpeza de wafers de silício. Primeiramente, são necessárias três soluções distintas: ácido fluorídrico (HF) diluído em água deionizada, RCA 1 (peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônio e água deionizada - DI) e RCA 2 (ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio e água deionizada).

Para a preparação da solução de HF, 150 mL de água DI são adicionadas em um recipiente de plástico de 300 mL, em seguida 24 mL de HF são adicionados ao recipiente.

Para o RCA 1, 100 mL de água DI são adicionadas em um béquer de 200 mL, em seguida adiciona-se ao recipiente 20 mL de H₂O₂ e 20 mL de NH₄OH. Esta solução é responsável pela remoção de resíduos orgânicos sobre a superfície dos wafers de silício. Para o RCA 2, 100 mL de água DI são adicionadas em um béquer de 200 mL, em seguida adiciona-se 20 mL de HCl, e por fim 20 mL de H₂O₂. Esta, por sua vez, tem como função a remoção de resíduos inorgânicos presentes na superfície do silício.

Os wafers de silício foram cortados em pequenos quadrados com cerca de 2 cm de aresta, e posicionados em um suporte de plástico para posterior lavagem.

Para a limpeza dos silícios, segue-se o esquema abaixo:



Mergulha-se o suporte na solução de HF durante 1 minuto, e em seguida, enxagua-se com água DI, mergulhando-o 3 vezes. Logo depois, o silício é submergido na solução de RCA 2, que está mantida a 80 °C em um agitador magnético com aquecimento, durante 10 minutos, e então lava-se novamente com água DI. O suporte é imergido mais uma vez em HF durante 2 minutos e lavado com água DI. Realiza-se mais uma lavagem com RCA 2, lava-se o silício e uma nova lavagem com RCA 1, mantido a 80 °C, é executada durante 10 minutos. Os wafers são novamente lavados com água DI, passam por mais uma etapa de RCA 2 e, finalmente, recebem uma última lavagem com água DI.

4.3.2. Deposição por Spin-coating

Para a deposição dos nanofios sobre o substrato de silício, primeiramente é necessário diluir em 10 vezes cada amostra. Em um eppendorf de 1 mL, 100 μL da amostra (quantidade retirada do tubo de centrifugação, descrito no procedimento de purificação) é diluída em 900 μL de etanol.

Finalizado este passo, é realizada a deposição pelo método do spin-coating, onde há uma pequena plataforma que mantém o wafer de silício fixo, por sucção de uma bomba a vácuo. O equipamento é fechado e inicia-se a rotação do silício a 800 rpm. Deposita-se a amostra, com o uso de uma pipeta automática de 100-1000 μL , através de um orifício localizado no centro da tampa do equipamento. Para se obter o máximo de uniformidade de nanofios sobre a superfície, foi estipulado um volume de 300 μL de amostra para cada substrato de silício. Nota-se que o substrato de silício não é aquecido para a evaporação do etanol. A Figura 4.3 apresenta um esquema do método spin-coating para cobrir o wafer de silício de forma uniforme com a solução de nanofios de prata.

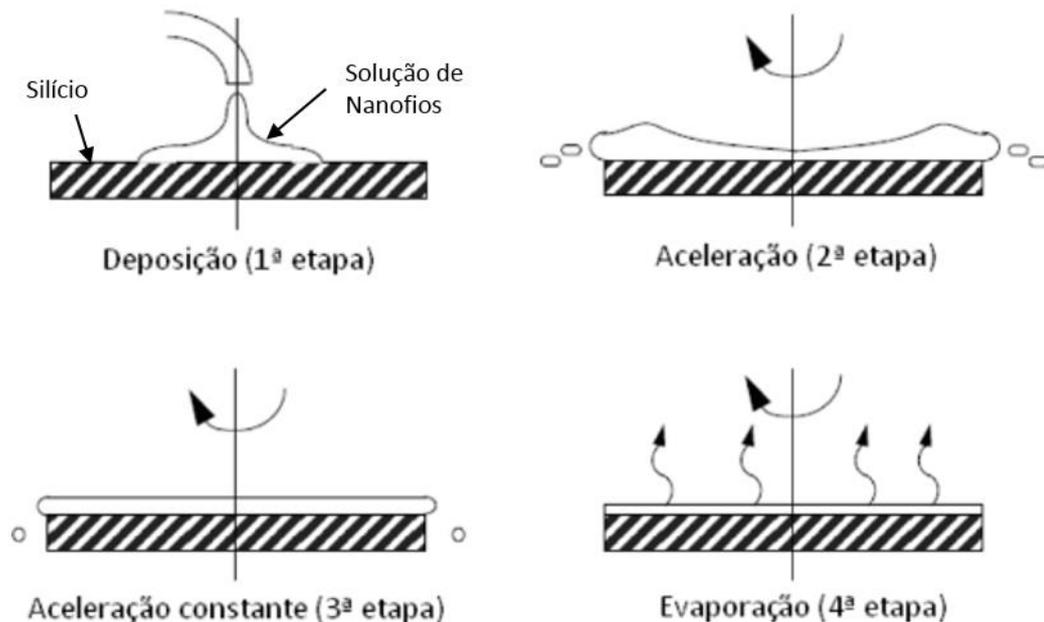


Figura 4.3. Método do Spin Coating para deposição da solução de nanofios de prata sobre o wafer de silício (Luurstema, 1997).

Finalmente, os wafers são colados com fita carbono em stubs de metal para posterior caracterização por MEV-FEG.

4.3.3. Determinação do Comprimento e Diâmetro pelo ImageJ

Após a obtenção das imagens dos nanofios, utiliza-se o ImageJ, programa de processamento de imagens baseado na linguagem Java, para a obtenção dos valores de comprimento e diâmetro médio de cada etapa.

Primeiramente, abra-se a imagem no programa e clica-se no botão *Straight* (botão com o desenho de uma linha, Figura 4.4. b)) e traça-se uma linha reta amarela por cima da barra de escala da imagem (Figura 4.4. a)). Em seguida, configura-se a escala da imagem no programa, através do botão *Analyze* e *Set Scale* (Figura 4.4. b)) e por fim, na janela que abrir (Figura 4.4. c)), na opção *Known distance* digitar o valor da barra de escala da imagem, e na opção *Unit of length* digitar a unidade de medição (μm , cm, mm etc.) e clicar em *Ok*.

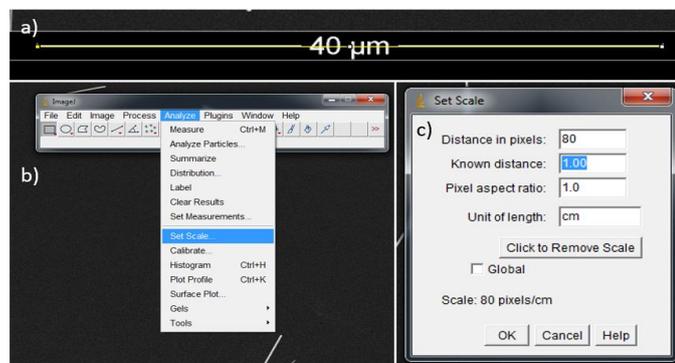


Figura 4.4. Layout do ImageJ, onde a) é a barra de escala da imagem com a linha amarela sobreposta para a configuração da escala no programa, b) passos para a configuração da escala, através dos botões *Analyze* e *Set Scale* e c) a janela do *Set Scale* para configuração da escala através do *Known distance* (comprimento da barra de escala escrito na imagem) e *Unit of length* (unidade de medição da barra de escala).

A seguir, clica-se com o botão direito do mouse sobre o botão *Straight*, e seleciona-se a opção *Segmented Line*. Esta opção é muito importante, pois habilita o usuário a traçar linhas retas e/ou segmentadas sobre os fios dobrados, assim tornando a medição de todos os fios possíveis. Após, clica-se em uma das

extremidades do fio e posicione o cursor do mouse até o local de dobradura do fio, clica-se novamente neste local e mova o cursor até a outra extremidade do fio (Figura 4.5.) e, por fim, pressione a tecla *M*, para que o valor de comprimento desta linha seja salvo em uma planilha criada pelo próprio programa. Se o fio for retilíneo, basta apenas clicar em uma extremidade do mesmo, mover o cursor até a outra ponta do fio e pressionar a tecla *M*, para salvar o valor de comprimento na planilha.

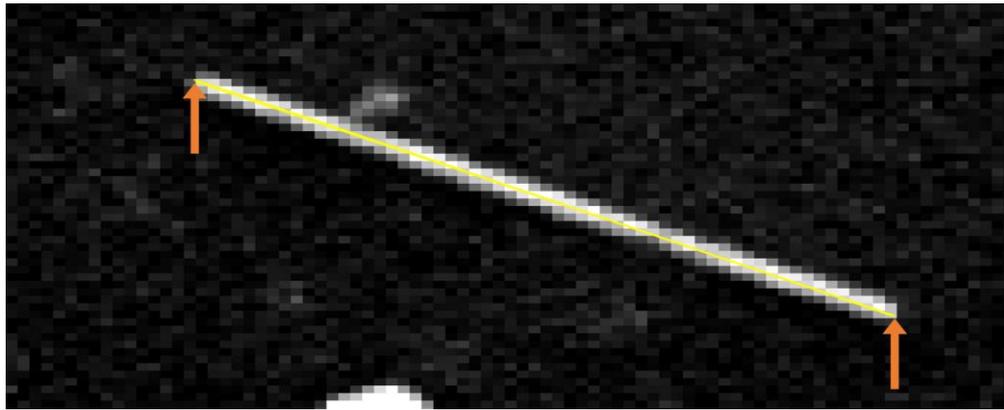


Figura 4.5. Método de segmentação do ImageJ para medição dos nanofios através do botão *Straight* e *Segmented Line*, habilitando a segmentação da linha amarela e a medição de todos os fios contidos na imagem.

Este procedimento é aplicado para uma média mínima de 200 a 300 fios das imagens de microscopia, assim possibilitando a obtenção dos valores médios de comprimento e diâmetro de cada etapa do processo poliol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A morfologia dos nanofios de prata sintetizados pelo método do SMG possui características que condizem com o que é proposto, grande crescimento dos nanofios a partir do uso de sucessivas etapas pelo processo poliol. Realizou-se uma comparação entre os nanofios produzidos nos estágios iniciais deste trabalho e os nanofios produzidos recentemente (sem o uso da bomba de infusão para adicionar o AgNO_3 e síntese apenas de primeira etapa), onde utilizaram-se os reagentes já descritos na metodologia, seção 4.1., e detalhes podem ser observados na Figura 5.1. O método de síntese empregado nas primeiras tentativas de produção de nanofios de prata neste trabalho se baseou na utilização do cloreto de prata (AgCl) no lugar do NaCl (fornecedores das sementes de prata ao meio reacional) e sem o uso da bomba de infusão. É importante ressaltar que neste método inicial, o etileno glicol utilizado foi o da Química Moderna e não utilizou-se o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), diferentemente do método de síntese recente, onde se utilizam o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, o NaCl no lugar do AgCl e o EG da J. T. BAKER.

Em relação aos nanofios produzidos recentemente, conforme descrito na seção 4.2. da metodologia, realizou-se também três sínteses de primeira etapa sem o uso da bomba de infusão para a adição do AgNO_3 , para verificar a reprodutibilidade da síntese (valores médios de comprimento e diâmetro, assim também como polígonos de frequência, para verificar sua distribuição). Finalmente, realizou-se uma comparação entre a adição direta do AgNO_3 à síntese, sem quaisquer tipo de controle, e a adição controlada do mesmo a partir do uso de uma bomba de infusão. A adição controlada da prata foi realizada utilizando-se duas diferentes taxas de infusão: 0,6 mL/min e 1,2 mL/min.

5.1. Resultados Morfológicos Iniciais: Comparação Inicial x Atual

A Figura 5.1. a) e b) abaixo apresentam as imagens de morfologia obtidas por MEV-FEG dos nanofios sintetizados nos primeiros estágios do trabalho, sendo esta utilizando-se o AgCl como fornecedor de sementes e EG da Química Moderna. A Figura 5.1. c) e d) apresentam as imagens de morfologia de nanofios produzidos pelo método que utiliza o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como agente estabilizante e o NaCl como fornecedor de sementes.

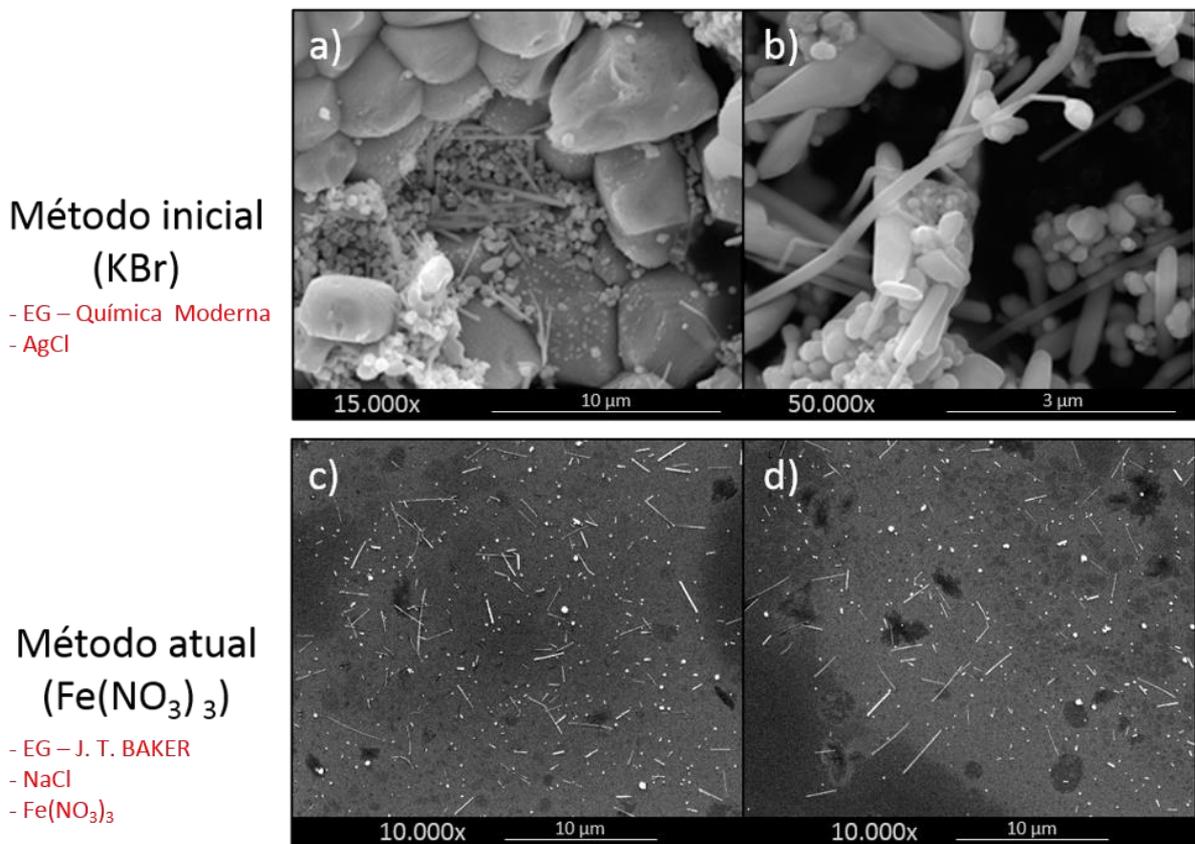


Figura 5.1. a)--b) Imagens de MEV-FEG de nanofios de prata sintetizados nos primeiros estágios do trabalho, com o uso do brometo de potássio (KBr) e cloreto de prata (AgCl) e c)—d) imagens de nanofios de prata sintetizados pelo método atual de síntese.

A partir da análise da Figura 5.1., nota-se uma grande diferença na morfologia obtida entre o método de produção de nanofios nos estágios iniciais do trabalho e o método de síntese utilizado atualmente. Esta grande diferença pode ser explicada principalmente por três motivos: pela pureza do solvente utilizado (EG), pela adição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à síntese e pela troca do AgCl pelo NaCl.

Com o uso de um solvente menos puro e com a utilização do AgCl, não é possível gerar nanofios uniformes, com utilidade prática. A prata em excesso fornecida pelo AgCl se aglomera rapidamente, formando grandes “clusters” de prata. Este efeito é potencializado com a utilização de um solvente menos puro e pela falta de um agente estabilizante.

Dada a inviabilidade do método antigo, foi realizada uma pesquisa intensa na literatura, assim criando-se o método de produção atual. Para aprimorar os nanofios obtidos, foi utilizado um solvente de alta pureza (EG da J. T. BAKER) e, no lugar do AgCl, foi utilizado o NaCl e, adicionalmente, foi utilizado o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como agente estabilizante. Com o NaCl, não há mais nenhum tipo de fonte adicional de prata no meio reacional, tendo apenas o AgNO_3 para realizar esta função, sendo assim possível um maior controle sobre a síntese. O $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ atua diretamente sobre a faceta $\{1\ 1\ 1\}$ da estrutura cristalina da prata, removendo qualquer oxigênio atômico residual na sua superfície, gerando-se nanofios mais uniformes, como já citado na seção 3.1.1. do capítulo de fundamentação teórica.

5.2. Resultados Morfológicos Atuais: Controle do Comprimento dos AgNWs

5.2.1. Reprodutibilidade

Na Figura 5.2. abaixo são apresentadas imagens de uma triplicata, três diferentes sínteses nas mesmas condições de produção (apenas primeira etapa e sem o uso da bomba de infusão).

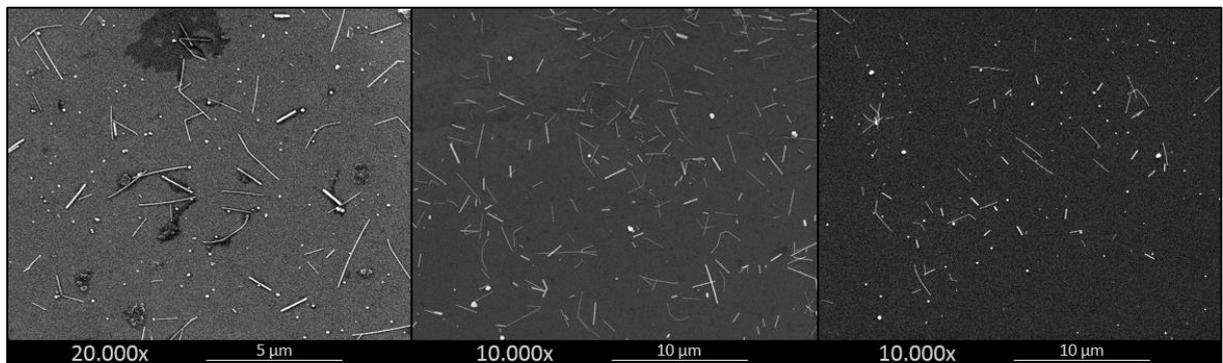


Figura 5.2. Imagens de MEV-FEG de três sínteses de primeira etapa, sem o uso da boma de infusão

Na Tabela 5.1. abaixo são apresentados os valores médios de comprimento e diâmetro de três diferentes sínteses nas mesmas condições de produção, verificando-se a reprodutibilidade do método atual.

Tabela 5.1. Valores médios de comprimento e diâmetro da síntese triplicata.

Síntese 1		Síntese 2		Síntese 3	
Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)	Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)	Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)
1.3083 \pm 0.8326	0.0417 \pm 0.0121	1.5834 \pm 0.7484	0.0635 \pm 0.0183	1.6614 \pm 0.9385	0.0671 \pm 0.0190

A partir da análise da Figura 5.2. e da Tabela 5.1. verifica-se a reprodutibilidade do método atual, com pequenas variações tanto nos comprimentos obtidos como nos diâmetros, observando-se também a pequena variação no desvio padrão de cada síntese. A Figura 5.3. abaixo apresenta os polígonos de frequência de cada síntese da triplicata.

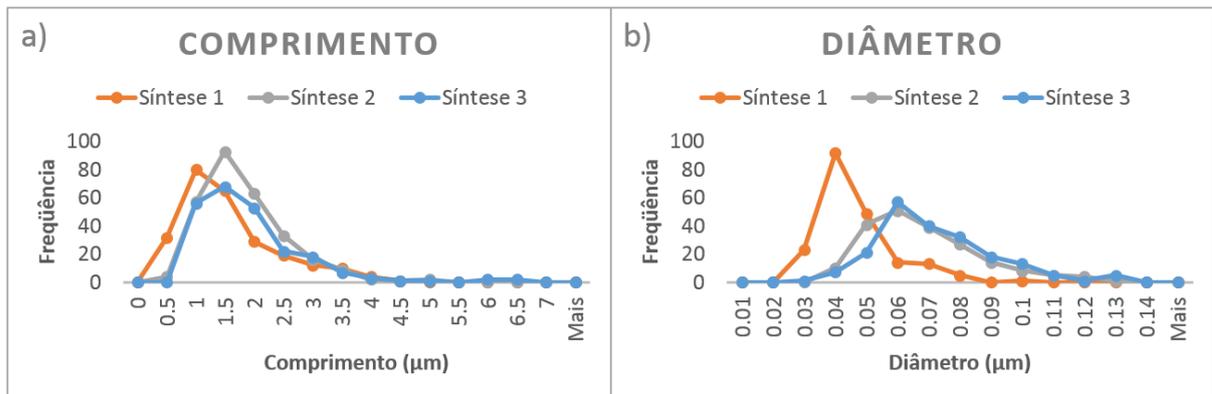


Figura 5.3. a) Polígonos de frequência do comprimento da síntese triplicata e b) polígonos de frequência do diâmetro da síntese triplicata.

Observa-se pelos polígonos de frequência que as distribuições de comprimento e diâmetro da triplicata apresentaram comportamentos similares, ou seja, histogramas unimodais ou simétricos. Os dados centralizaram ao redor das médias, valores já apresentados na Tabela 5.1. Deste modo, foi utilizado este procedimento da primeira etapa para avaliação do crescimento dos nanofios via método SMG.

5.2.2. Taxas de Infusão Variáveis

Foi estudado, também, o efeito de diferentes taxas de infusão de AgNO_3 na morfologia final dos nanofios de prata, sendo essas: 0,6 mL/min e 1,2 mL/min.

Na Figura 5.4. abaixo são apresentados os valores de taxas de infusão utilizados em cada etapa de síntese.

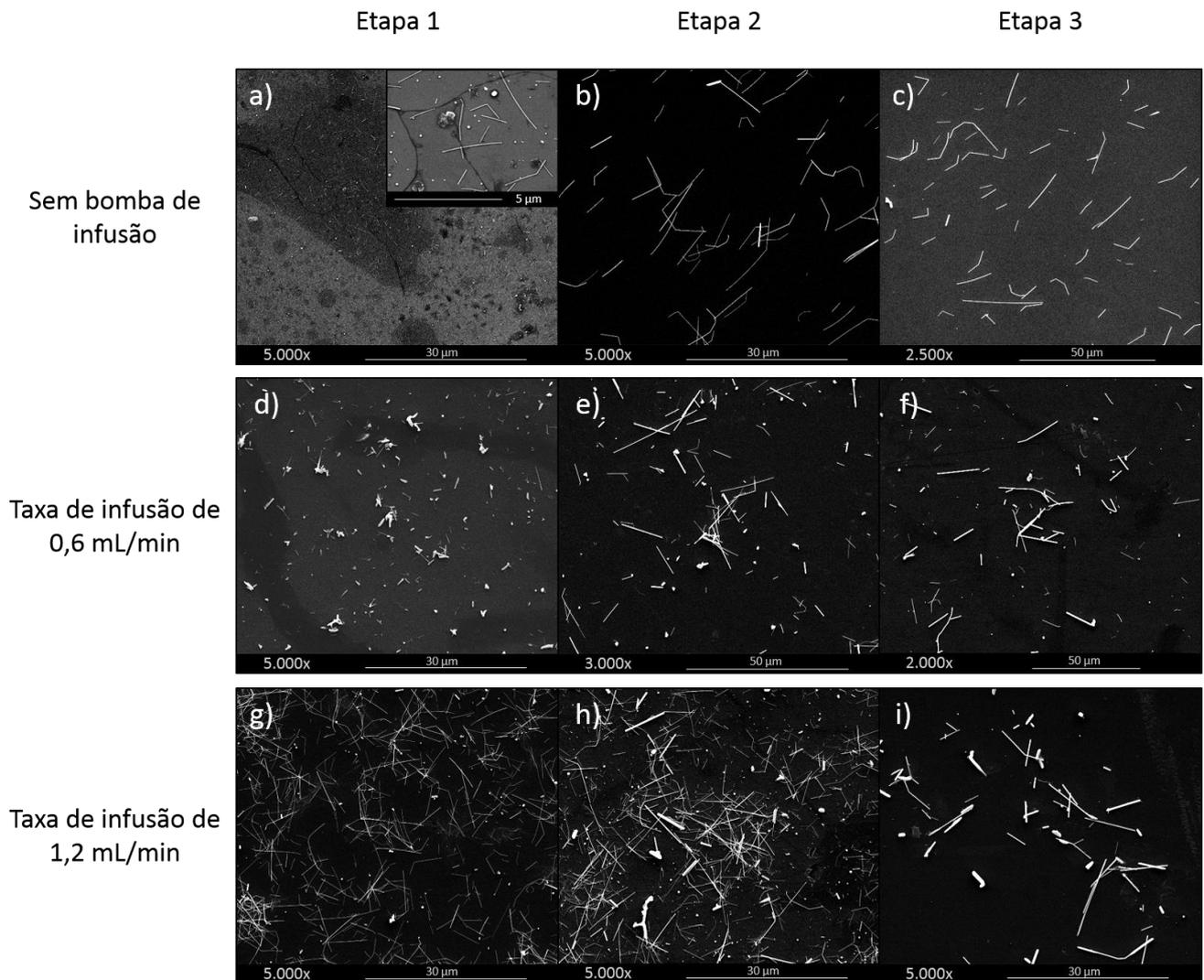


Figura 5.4. Imagens de MEV-FEG de nanofios obtidos através da variação da taxa de infusão do AgNO_3 à síntese, sendo a)–c) sem bomba de infusão, d)–f) com taxa de infusão de 0,6 mL/min e g)–i) com taxa de infusão de 1,2 mL/min.

Na Figura 5.4. a), é possível verificar a presença de diversas nanopartículas esféricas e de nanofios curtos, resultados que representam o que se esperaria encontrar em uma síntese de uma etapa. Já na segunda etapa (Figura 5.4. b), e e h)), é observada a presença de uma menor quantidade de nanoesferas e maior número de nanofios com comprimentos superiores à da etapa 1, pois as nanopartículas presentes na etapa 1, assim como os fios curtos, foram as sementes adicionadas a etapa 2, culminando neste grande crescimento dos fios. A terceira etapa segue a mesma tendência (Figura 5.4. c), f), e i)). Tendo-se como sementes os fios maiores da etapa 2, os nanofios resultantes alcançaram comprimentos superiores a da etapa anterior. Esta tendência de decréscimo do número de nanopartículas é vista em todos os resultados obtidos, independente se a síntese foi realizada com ou sem o uso da bomba de infusão. Isso ilustra o sucesso do método SMG, que é justamente se utilizar dessas nanopartículas residuais que permanecem ao final de cada etapa para, assim, fazê-las gerarem novos nanofios nas etapas posteriores, em conjunto com os nanofios já crescidos (Figura 5.4. a) até i)).

Como pode ser observado na Figura 5.4. e Tabela 5.2, os nanofios, de fato, cresceram conforme realizaram-se sucessivas etapas, comprovando o funcionamento da técnica. No entanto, notou-se também, em conjunto com o aumento do comprimento, um aumento no valor do diâmetro, provavelmente devido as modificações realizadas no método de síntese descrito por Lee *et al.* (2012), para o qual o método SMG foi originalmente desenvolvido. O fator determinante para este crescimento no diâmetro foi a concentração molar da solução de nitrato de prata utilizada na síntese (0,2472 M), superior a concentração utilizada por Lee (0,094 M).

Quando os cátions de prata adentram ao meio reacional, e sabendo que sua concentração molar já é mais elevada, isto faz com que a sua concentração no meio também se eleve rapidamente em um curto período de tempo, fazendo com que haja um crescimento adicional dos diâmetros das sementes de prata. Este efeito é mais perceptível nas próximas etapas, visto que uma parcela da síntese anterior é usada, assim ampliando o efeito do crescimento do diâmetro.

É importante ressaltar que a quantidade de prata utilizada neste trabalho é mais elevada se comparada com o trabalho realizado por Lee, pois almejamos

produzir uma quantidade maior de nanofios. Visto que o método SMG foi adaptado para a nossa síntese, é esperado encontrarmos variações nos resultados morfológicos reportados por ele (fios de até 400 μm com uma média de 100 μm) com os obtidos em nosso trabalho.

A Tabela 5.2. abaixo apresenta os valores médios de comprimento e diâmetro da síntese de 3 etapas obtidos através do software ImageJ.

Tabela 5.2. Valores médios de comprimento e diâmetro da síntese de 3 etapas.

Método de adição	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3	
	Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)	Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)	Comprimento médio (μm)	Diâmetro médio (μm)
Sem bomba	1,3083 $\pm 0,8326$	0,0417 $\pm 0,0121$	8,0507 $\pm 3,6957$	0,1096 $\pm 0,0302$	10,7689 $\pm 5,1357$	0,2617 $\pm 0,0652$
Taxa de 0,6 mL/min	1,4815 $\pm 0,9048$	0,1212 $\pm 0,0504$	7,1611 $\pm 4,7410$	0,1466 $\pm 0,0636$	10,1651 $\pm 7,0082$	0,4387 $\pm 0,2004$
Taxa de 1,2 mL/min	4,0644 $\pm 2,7683$	0,07726 $\pm 0,0174$	4,7336 $\pm 2,9841$	0,0899 $\pm 0,0295$	6,2868 $\pm 3,9739$	0,2361 $\pm 0,09526$

Outro fator a ser considerado é o alto valor do desvio padrão das amostras, que ilustra um aumento na distribuição de comprimento. Ao se analisar os valores de desvio padrão apresentados na Tabela 5.2., é possível perceber que na segunda etapa, de fato, houve um aumento da distribuição de comprimento, comparando-se com a primeira. A terceira etapa também segue a mesma tendência, tendo um valor ainda maior de desvio padrão. Este comportamento ilustra bem o que ocorre na prática: fios pequenos e nanopartículas das etapas anteriores crescem e formam fios nas etapas seguintes, em conjunto com os fios já relativamente crescidos da primeira etapa, ocasionando nesta grande distribuição de comprimento. A partir da realização destas 3 etapas, observou-se nanofios de até 40 μm de comprimento (Figura 5.5. c)), demonstrando a eficácia da técnica SMG.

Para facilitar a visualização, um polígono de frequência foi montado para cada síntese, sem e com o uso da bomba de infusão, assim possibilitando uma análise mais apurada das diferenças que as taxas de infusão da prata geram nas distribuições de diâmetro e comprimento dos nanofios.

Na primeira etapa, tanto com o uso da bomba de infusão quanto sem, os dados de comprimento e diâmetro apresentaram distribuições semelhantes, não fugindo do conceito de um polígono de frequência simétrico.

Entretanto, com o passar das etapas, as distribuições dos dados de cada síntese foi se alterando significativamente, como apresenta a Figura 5.5.

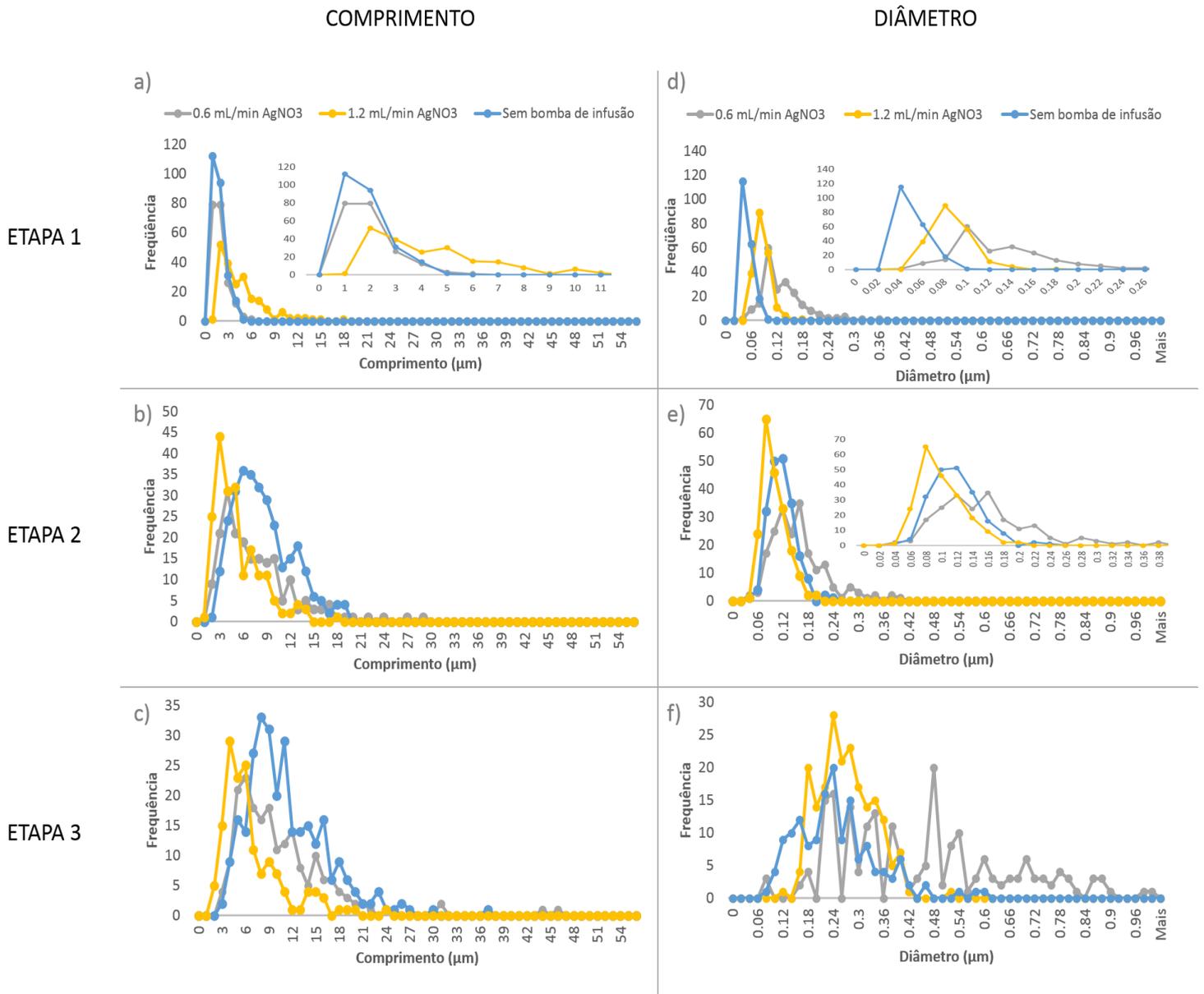


Figura 5.5. a) Polígono de frequência do comprimento da primeira etapa de síntese, b) polígono de frequência do comprimento da segunda etapa de síntese, c) polígono de frequência do comprimento da terceira etapa de síntese, d) polígono de frequência do diâmetro da primeira etapa de síntese, e) polígono de frequência do diâmetro da segunda etapa de síntese e f) polígono de frequência do diâmetro da terceira etapa de síntese.

Como pode ser observado na Figura 5.5. a) e d), as distribuições tanto do comprimento quanto do diâmetro na etapa 1 de cada método de adição não apresentaram grandes diferenças entre si. Isto se deve justamente por ser a primeira etapa, onde o esperado são fios curtos (média de comprimento de 1,3-4 μm , Tabela 5.2.) e com diâmetros menores (média de diâmetro de 0,04-0,12 μm , Tabela 5.2.).

Entretanto, a partir da segunda etapa, nota-se uma grande mudança na distribuição da morfologia dos nanofios (Figura 5.5. b), c), e) e f)) e principalmente nas distribuições de comprimento e diâmetro das etapas 2 e 3 no método de síntese sem o uso da bomba de infusão.

Como o AgNO_3 foi adicionado de forma direta, sem nenhum tipo de controle, muitas nanopartículas foram geradas logo após a sua adição. Isto pode ser verificado na Figura 5.4. a), onde, em conjunto com os fios, há diversas nanopartículas de Ag na amostra. Esta tendência de aumento de distribuição verifica-se também para uma taxa de infusão mais elevada (1,2 mL/min). Como a prata é adicionada rapidamente, e ainda levando em consideração sua alta concentração molar original, a concentração no meio reacional aumenta rapidamente, gerando diversas nanopartículas nos primeiros segundos de síntese. Muitas dessas partículas, em conjunto com os cátions dispersos no meio reacional, formam os nanofios de prata. Entretanto, como a fonte de prata, no caso os cátions, é limitada, muitas dessas partículas acabam não crescendo, assim gerando uma amostra final com uma elevada concentração de nanopartículas, como apresentou a Figura 5.4. d) e g).

Estas partículas residuais tendem a diminuir a sua frequência (Figura 5.4. e), f), h), e i)) conforme realizam-se mais etapas, pois as mesmas, em conjunto com os fios já crescidos, são utilizadas como sementes para o crescimento de novos fios, assim explicando o seu grande aumento na distribuição de comprimento e diâmetro.

Entretanto, nota-se que no método de adição sem a bomba de infusão, sua distribuição de comprimento é maior que a dos demais, devido, como explicado anteriormente, ao seu elevado número de nanopartículas e de fios que cresceram

com diferentes taxas de comprimento por conta da rápida taxa de adição da prata ao final da etapa 1. Os métodos de adição com taxas de infusão de 0,6 mL/min e 1,2 mL/min também apresentam um comportamento semelhante, porém não tão notório como verificado no método sem bomba, pois como foi maior o controle de adição dos cátions à síntese, sua concentração não se elevou tanto, assim gerando menos nanopartículas. Além disso, nota-se também um aumento na distribuição de diâmetro nas etapas 2 e 3 para os métodos sem a bomba infusão e com elevadas taxas de infusão. Isto se dá justamente, como já foi explicado, pelo grande número de nanopartículas residuais na etapa 1.

6. CONCLUSÕES

Em suma, foi apresentada a importância do manuseio adequado dos parâmetros de processo, como foi elucidado na comparação entre o método nos primeiros estágios do trabalho e o método atual. Com a troca do AgCl pelo NaCl, com a utilização de um solvente com maior pureza e com a adição do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, um agente estabilizante, foi possível a síntese de nanofios com uma distribuição uniforme. Averiguou-se também a reprodutibilidade do processo desenvolvido, a partir da análise dos valores médios de comprimento e diâmetro obtidos de uma síntese triplicata. A triplicata apresentou valores relativamente constantes destes dois parâmetros (comprimentos médios obtidos variaram de 1,3 a 1,67 μm e diâmetros médios obtidos variaram de 0,41 a 0,67 nm), verificando-se, assim, a reprodutibilidade do processo utilizado.

Estudou-se, também, o processo poliol em conjunto com o método SMG, que se mostrou eficiente a partir da análise das imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas. Os nanofios produzidos apresentaram maiores valores de comprimento (observou-se nanofios com até 40 μm , com um valor médio de 10-11 μm , na terceira etapa) conforme mais etapas eram realizadas, confirmando a eficácia do método. Outro ponto a ser notado é o grande aumento na distribuição de comprimento conforme mais etapas eram realizadas (etapas 2 e 3), sendo esta característica inerente ao método utilizado.

Observou-se também que, a partir de modificações no método de adição do principal reagente da síntese, o nitrato de prata, é possível gerar fios com diversos tipos de morfologia. Entretanto, nas sínteses com taxas de infusão de 0,6 mL/min e 1,2 mL/min ou sem o controle de adição da prata, observou-se, também, além do grande aumento de comprimento, um aumento no diâmetro (até 0,2-0,44 μm) dos

nanofios. Como já mencionado no capítulo de resultados e discussões, as variações dos nossos resultados em comparação com os resultados encontrados por Lee se dá pelo fato do método SMG ter sido adaptado para o nosso processo polirol já existente. Ou seja, tendo em vista a grande gama de parâmetros modificáveis no processo polirol e método SMG e a sua simplicidade de preparo, é possível criar, a partir de um estudo mais aprofundado de cada parâmetro de síntese, nanofios com elevados comprimentos e pequenos diâmetros.

Te

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a melhoria do processo de síntese desenvolvido, é necessário um estudo mais aprofundado dos parâmetros que influenciam no processo poliol em conjunto com o método SMG, tais como:

- Estudo da influência da temperatura de síntese na morfologia final dos nanofios;
- Influência do tempo de reação no processo poliol;
- Influência da massa molar do PVP no processo poliol;
- E influência da velocidade de agitação durante o processo poliol.

Mesmo fazendo-se necessário estes estudos citados acima, os nanofios já sintetizados também abrem novas rotas de pesquisas para futuros trabalhos, tais como:

- Aplicações em células solares;
- E aplicações em dispositivos optoeletrônicos;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKTER, T.; Kim, S. K. Reversibly stretchable transparent conductive coatings of spray-deposited silver nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 1855-1859, 2012.

ALIVISATOS, P. The use of nanocrystals in biological detection. **Nature Biotechnology**, v. 22, p. 47-52, 2004.

ANH DINH, D.; Nam Hui, K.; San Hui, K.; Singh, J.; Kumar, P.; Zhou, W. Silver nanowires: a promising transparent conducting electrode material for optoelectronic and electronic applications. **Reviews in Advanced Sciences and Engineering**, v. 2, p. 324–345, 2013.

BEERMANN, J.; Bozhevolnyi, S. I.; Coello, V. Modeling of nonlinear microscopy of localized field enhancements in random metal nanostructures. **Physical Review B**, v. 73, p. 1-10, 2006.

CHEN, C.-C.; Dou, L.; Zhu, R.; Chung, C.-H.; Song, T.-B.; Zheng, Y. B.; Hawks, S.; Weiss, P. S.; Yang, Y. Visibly transparent polymer solar cells produced by solution processing. **ACS Nano**, v. 6, p. 7185–7190, 2012.

CHEN, C.; Wang, L.; Jiang, G.; Zhou, J.; Chen, X.; Yu, H.; Yang, Q. Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process. **Nanotechnology**, v. 17, p. 466, 2006.

CHEN, Z.; Cotterell, B.; Wang, W. The fracture of brittle thin films on compliant substrates in flexible displays. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 69, p. 597-603, 2002.

COSKUN, S.; Askoy, B.; Unalan, H. E. Polyol synthesis of silver nanowires: an extensive parametric study. **Crystal Growth and Design**, v. 11, p. 4963-4969, 2011.

FIÉVET, F.; Fievet-Vincent, F.; Lagier, J.-P.; Dumont, B.; Figlarz, M. Controlled nucleation and growth of micrometer-size copper particles prepared by the polyol process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, p. 627-632, 1993.

GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1529-1598, 2007.

HU, X.; Chan, C. T. Photonic crystals with silver nanowires as near-infrared superlens. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 1520, 2004.

HU, Z.-A.; Wang, Y.-X.; Xie, Y.-L.; Yang, Y.-Y.; Zhang, Z.-Y.; Wu, H.-Y. Ag nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capacitor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 341-344, 2010.

HU, L.; Choi, J. W.; Yang, Y.; Jeong, S.; La Mantia, F.; Cui, L.-F.; Cui, Y. Highly conductive paper for energy-storage devices. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, p. 21490-21494, 2009.

KIM, T.; Canlier, A.; Kim, G. H.; Choi, J.; Park, M.; Han, S. M. Electrostatic spray deposition of highly transparent silver nanowire electrode on flexible substrate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 788-794, 2012.

LEE, J. H.; Lee, P.; Lee, D.; Lee, S. S.; Ko, S. H. Large-scale synthesis and characterization of very long silver nanowires via successive multistep growth. **Crystal Growth and Design**, v. 12, p. 5598-5605, 2012.

LIN, Y.-H.; Chen, K.-T.; Ho, J.-R. Rapid fabrication of silver nanowires through photoreduction of silver nitrate from an anodic-aluminum-oxide template. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, 2011.

LUURSTEMA, G. A. **Spin Coating for Rectangular Substrates**. Berkeley. 1997. Pg. 39. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade da Califórnia, Estados Unidos da América.

MAIER, S. A.; Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S.; Requicha, A. A. G.; Atwater, H. A. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices. **Advanced Materials**, v. 13, p. 1501-1505, 2001.

MAO, H.; Feng, J.; Ma, X.; Wu, C.; Zhao, X. One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1-15, 2012.

MEIJERING, E.; Jacob, M.; Sarria, J.-C. F.; Steiner, P.; Hirling, H.; Unser, M. Design and validation of a tool for neurite tracing and analysis in fluorescence microscopy images. **Cryometry Part A**, v. 58A, p. 167-176, 2004.

NARRO, M. L.; Yang, F.; Kraft, R.; Wenk, C.; Efrat, A.; Restifo, L. L. NeuronMetrics: software for semi-automated processing of cultured neuron images. **Brain Research**, v. 1138, p. 57-75, 2007.

NISHIHATA, Y.; Mizuki, J.; Akao, T.; Tanaka, H.; Uenishi, M.; Kimura, M.; Okamoto, T.; Hamada, N. Self-generation of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. **Nature**, v. 418, p. 164-167, 2002.

PENG, H.; Ruan, Z.; Long, F.; Simpson, J. H.; Myers, E. W. V3D enables real-time 3D visualization and quantitative analysis of large-scale biological image data sets. **Nature Biotechnology**, v. 28, p. 348-353, 2010.

PRESTON, C.; Xu, Y.; Han, X.; Munday, J. N.; Hu, L. Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films. **Nano Research**, v. 6, p. 461–468, 2013.

PEYSER, L. A.; Vinson, A. E.; Bartko, A. P.; Dickson, R. M. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters. **Science**, v. 291, p. 103-103, 2001.

SCHÄF, O.; Ghobarkar, H.; Knauth, P. **Nanostructured materials: selected synthesis methods, properties and applications**. In: HARRY, L. T. Electronic materials: science & technology. Cham - Switzerland: Springer, 2002, v. 8, p. 23-41.

SILVERT, P.-Y.; Tekaia-Elhsissen, K. Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process. **Solid State Ionics**, v. 82, p. 53-60, 1995.

SILVERT, P.-Y.; Herrera-Urbina, R.; Duvauchelle, N.; Vijayakrishnan, V.; Elhsissen, K. T. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1- Syntheses and characterization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 573-577, 1996.

SMITH, M. B.; Li, H.; Shen, T.; Huang, X.; Yusuf, E. Segmentation and tracking cytoskeletal filaments using open active contours. **Cytoskeleton**, v. 67, p. 693-705, 2010.

SUN, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4736-4745, 2002.

SUN, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence. **Nano Letters**, v. 3, p. 955-960, 2003.

TSUJI, M.; Matsumoto, K.; Jiang, P.; Matsuo, R.; Tang, X.-L.; Kamarudin, K. S. N. Roles of Pt seeds and chloride anions in the preparation of silver nanorods and nanowires by microwave-polyol method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, p. 266-277, 2008.

VIAU, G.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, p. 259-270, 1996.

WILEY, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species. **Langmuir**, v. 21, p. 8077-8080, 2005.

XIANG, X.-Z.; Gong, W.-Y.; Kuang, M.-S.; Wang, L. Progress in application and preparation of silver nanowires. **Rare Metals**, v. 35, p. 289-298, 2016.

XU, J.; Hu, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. A simple approach to the synthesis of silver nanowires by hydrothermal process in the presence of gemini surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 689–693, 2006.

YANG, Z.; Qian, H.; Chen, H.; Anker, J. N. One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, p. 285–291, 2010.

ZHU, J.-J.; Kan, C.-X.; Wan, J.-G.; Han, M.; Wang, G.-H. High-yield synthesis of uniform Ag nanowires with high aspect ratios by introducing the long-chain PVP in an improved polyol process. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 7 páginas, 2011.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br