

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

BRUNA RAFAELA KÖENE

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MISTAS DE PRATA E PLATINA
ANCORADAS EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO POSTERIOR
APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

BRUNA RAFAELA KÖENE

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MISTAS DE PRATA E PLATINA ANCORADAS
EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO POSTERIOR APLICAÇÃO EM
SENSORES ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Curitiba, Sede Ecoville, como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Marcela Mohallem Oliveira.

**CURITIBA
2019**

BRUNA RAFAELA KÖENE

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MISTAS DE PRATA E PLATINA ANCORADAS
EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO POSTERIOR APLICAÇÃO EM
SENSORES ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Profa. Dra. Renata Danielle Adati
UTFPR-CT

Prof. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
UTFPR-CT

Prof. Dra. Marcela Mohallem Oliveira (orientador)
UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 11 de julho de 2019.

Dedico este trabalho à todas as mulheres na ciência e à todas aquelas que lutaram para que o nosso lugar fosse conquistado.

RESUMO

KÖENE, Bruna Rafaela. **Síntese de Nanopartículas Mistas de Prata e Platina ancoradas em Substrato de Sílica Visando Posterior Aplicação em Sensores Ópticos**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

As propriedades ópticas características de nanopartículas (NPs) metálicas são originárias do fenômeno de ressonância plasmônica, em que as frequências de oscilação dos elétrons de superfície e a frequência de oscilação da radiação incidente entram em ressonância. As NPs de prata apresentam absorção *plasmon* na região visível do espectro eletromagnético, variando o valor máximo da absorção de acordo com o tamanho, a morfologia e o meio em que se encontram. Tal característica confere uma aplicação potencial em sensores ópticos, podendo conferir maior seletividade e sensibilidade a tais dispositivos. Sistemas contendo NPs de diferentes composições tendem a exibir propriedades diferentes daquelas encontradas em NPs isoladas. Desta forma, a síntese de NPs mistas de Ag e Pt pode dar origem à um material com novas propriedades. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de NPs de Ag e Pt ancoradas em substrato de sílica para produção de materiais com aplicação potencial em dispositivos de sensores ópticos. As rotas utilizadas seguiram as etapas de funcionalização da superfície de sílica de lamínulas previamente limpas pelo agente silanizante APTES, seguido do ancoramento e redução dos cátions metálicos. Para a rota química foi utilizado NaBH_4 como agente redutor, enquanto para a rota térmica o próprio APTES foi utilizado como agente redutor mediante tratamento térmico. As reduções ocorreram pelos métodos de uma e duas etapas (redução concomitante e reduções sucessivas). As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de UV-Vis, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os espectros de UV-Vis obtidos de algumas amostras mostraram a ocorrência de duas bandas de máxima absorção próximas às regiões de absorção das NPs isoladas. Os difratogramas de raios X não apresentaram qualquer resultado relacionado a estrutura cristalina das NPs, fazendo necessária a utilização de acessório para filmes finos para análises futuras. Através das imagens de MET foi possível observar a presença de NPs com uma grande variabilidade de tamanhos e morfologias para cada rota proposta.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata. Nanopartículas de platina. Absorção *plasmon*. Sensores ópticos.

ABSTRACT

The characteristic optical properties of metallic nanoparticles (NPs) originate from the plasmonic resonance phenomenon, in which the oscillation frequencies of the surface electrons and the frequency of oscillation of the incident radiation come into resonance. Silver NPs exhibit plasmon absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum, varying the absorption maximum value according to their size, morphology and the environment in which they are found. This characteristic confers a potential application on optical sensors, which can confer greater selectivity and sensitivity to such devices. Systems containing NPs of different compositions tend to exhibit distinct properties from those found in isolated NPs. In this way, the synthesis of mixed NPs of Ag and Pt can give rise to a material with new properties. Thus, this work aimed at the synthesis and characterization of Ag and Pt NPs anchored in silica substrate for the production of materials with potential application in optical sensor devices. The routes used followed the steps of functionalization of the silica surface by the silanizing agent APTES, followed by the anchoring and reduction of the metal cations. For the chemical route, NaBH₄ was used as a reducing agent, while for the thermal route APTES itself was used as reducing agent by heat treatment. The reductions occurred using one and two-steps methods (concomitant and successive reductions). The obtained samples were characterized by the techniques of UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). At some samples, the UV-Vis spectra obtained showed the occurrence of two maximum absorption bands near of the absorption regions of pure NPs. The X-ray diffractograms did not showed any NPs-related results, making it necessary to use a accessorie for thin film fittings for future analysis. By the analysis of the images obtained by TEM technique, it was possible to confirm the presence of NPs with a great variability of sizes and shapes for which proposed synthetic route.

Key-words: Silver nanoparticles. Platinum nanoparticles. Absorption plasmon. Optical sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cálice de Licurgo.....	11
Figura 2. Esquema representativo da oscilação plasmon para uma nanoesfera em resposta à aplicação de um campo eletromagnético.	11
Figura 3. (a) Fotografia do mapa de colorações de soluções coloidais de NPs de Ag obtido em função de variações nas concentrações do agente estabilizador (PAA) e redutor (DMAB), (b) Espectro UV-Vis de soluções coloidais de Ag preparadas variando a concentração do agente redutor.....	12
Figura 4. Esquema do processo de preparação de NPs metálicas pelas rotas química e física.....	13
Figura 5. Esquema representativo da estabilização de NPs metálicas pelos métodos (a) eletrostático, (b) estérico e (c) eletroestérico.	14
Figura 6 Diferentes estruturas <i>core-shell</i> . (a) Nanopartícula esférica <i>core-shell</i> ; (b) Nanopartícula <i>core-shell</i> hexagonal; (c) Nanopartícula <i>core-shell</i> com múltiplos núcleos; (d) Nanomatryushka; (e) Nanopartícula <i>core-shell</i> oca com núcleo móvel.	15
Figura 7 Estrutura da fibra óptica.	19
Figura 8: Estrutura da molécula de APTES.....	20
Figura 9: Hidroxilação do dióxido de silício, seguida da reação de silanização entre o APTES e os grupos silanóis da superfície.	20
Figura 10: Diferentes orientações da molécula de APTES ligada aos grupos silanóis do substrato de sílica.	21
Figura 11. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão.	23
Figura 12. Fluxograma das etapas de limpeza das lamínulas de sílica.	24
Figura 13. Fluxograma das etapas de funcionalização da superfície de sílica.....	25
Figura 14. Fluxograma das etapas utilizadas na rota química	27
Figura 15. Fluxograma das etapas utilizadas na rota térmica.	28
Figura 16. Representação da funcionalização da superfície de sílica pelo APTES. .	30
Figura 17: Amostras obtidas pela primeira rota química. Da esquerda para a direita: Q1Pt, Q1Ag, Q1Ag/Pt, Q1Pt/Ag e Q1Pt+Ag.	31
Figura 18: Amostras obtidas pela primeira rota térmica. Da esquerda para a direita: T1Pt, T1Ag, T1Ag+Pt; Abaixo: T1Ag/Pt, T1Pt/Ag.	32
Figura 19: Amostras obtidas pela segunda rota química. Da esquerda para a direita: Q2Pt, Q2Ag, Q2Ag/Pt, Q2Pt/Ag e Q2Pt+Ag.	33

Figura 20: Amostras obtidas pela segunda rota térmica. Da esquerda para a direita: T2 _{Ag} , T2 _{Pt} , T2 _{Ag/Pt} , T2 _{Pt/Ag} e T2 _{Ag+Pt}	33
Figura 21 Estrutura polimerizada de APTES por meio de reações de condensação dos grupos silanóis.	34
Figura 22 Espectros UV-Vis obtidos a partir dos quatro conjuntos de amostras.....	35
Figura 23. Espectros de UV-Vis das absorções da banda plasmon com ajuste de Gaussiana das amostras Q1 _{Pt} , Q1 _{Ag/Pt} , Q1 _{Pt/Ag} e Q1 _{Ag+Pt}	37
Figura 24. Espectros de UV-Vis das absorções da banda plasmon com ajuste de Gaussiana das amostras T1 _{Pt} , T1 _{Pt/Ag} e T1 _{Ag+Pt}	38
Figura 25. Espectros de UV-Vis das absorções da banda <i>plasmon</i> com ajuste de Gaussiana das amostras T2 _{Pt} , T2 _{Pt/Ag} e T2 _{Ag+Pt}	39
Figura 26. Difratoograma de raios X da amostra T1 _{Ag+Pt}	41
Figura 27. Difratoograma de raios X com acumulação de 5,0s por ponto da amostra T1 _{Ag+Pt}	42
Figura 28. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, do filme raspado da amostra Q2 _{Pt/Ag}	44
Figura 29. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra T2 _{Pt}	45
Figura 30. Imagem de MET da amostra T2 _{Pt/Ag} com ampliação.	46
Figura 31. Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra T2 _{Ag+Pt} .	47
Figura 32. Imagens de MET da amostra T2 _{Ag+Pt} evidenciando as estruturas de formato diferenciado.....	48
Figura 33. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, evidenciando a formação de estruturas diferenciadas, referente às amostras Q2 _{Pt/Ag} (em cima) e T2 _{Ag+Pt}	49
Figura 34. Imagem de MET da amostra T2 _{Ag+Pt} , com destaque para as estruturas diferenciadas.....	50
Figura 35. Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, de variadas amostras com foco na presença de uma estrutura relacionada com a pirólise incompleta do APTES.	51
Figura 36. Histogramas das distribuições de tamanhos das NPs presentes nas imagens de MET das quatro amostras analisadas.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

\vec{E}	Campo eletromagnético
e^-	Elétron
Ag	Prata
AgNO ₃	Nitrato de Prata
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
Au	Ouro
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
Cu	Cobre
DMAB	Dimetilaminoborano
DRX	Difração de raios X
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
h	Hora
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ PtCl ₆	Ácido hexacloroplatínico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
L	Litro
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
min	Minuto
mL	Mililitro
mM	Milimolar
NaBH ₄	Borohidreto de Sódio
nm	Nanômetros
NPs	Nanopartículas
P.A.	Para Análise
PAA	Poliacrilato
Pt	Platina
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS	8
	2.1 Objetivo Geral	8
	2.2 Objetivos específicos	8
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
	3.1 Química de Materiais e Nanotecnologia	9
	3.2 Nanopartículas metálicas e suas Propriedades Ópticas	10
	3.3 Sensores ópticos	18
	3.4 Funcionalização da superfície de sílica	19
4	METODOLOGIA	24
	4.1 Limpeza das Lâminas de Vidro	24
	4.3 Deposição e Redução dos Cátions Metálicos	25
	4.3.1 Rota Química	26
	4.3.2 Rota Térmica	26
	4.4 Caracterização das Amostras	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
	5.1 Considerações gerais	30
	5.2 Espectroscopia UV-Vis	34
	5.2 Difractometria de Raios X	40
	5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	43
6	CONCLUSÃO	53

1 INTRODUÇÃO

A Química de Materiais representa uma das mais amplas e importantes áreas de conhecimento atualmente, envolvendo diversos tipos de materiais para aplicações tecnológicas. Esta área de estudo é responsável por esclarecer a relação entre a estrutura dos materiais e suas propriedades, atuando diretamente na síntese, caracterização, estudo das propriedades e aplicação dos materiais com função potencial de utilização (ZARBIN, 2007).

Dentro da Química de Materiais, a Nanociência e a Nanotecnologia são os ramos que estudam materiais que apresentam suas partículas com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, geralmente compreendida na faixa de 0,1 a 100 nm (OLIVEIRA, 2005). O interesse nesta tecnologia baseia-se na diferença entre as propriedades apresentadas pelos materiais em escala nanométrica e seu sólido *bulk*, ou seja, seu sólido estendido. (RAO, CHEETHAN, 2001). Essas novas propriedades estão intimamente relacionadas com as características de suas partículas, ou seja, suas propriedades físicas e químicas dependem tanto do tamanho quanto da morfologia das nanopartículas (NPs) (MELO, et al., 2012). Tais propriedades se manifestam apenas quando as partículas do material se encontram abaixo de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico, o qual, frequentemente, é diferente para cada material, assim como para cada propriedade em um mesmo material (ZARBIN, 2007).

Devido às propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas, as NPs metálicas podem ser aplicadas nas mais diversas áreas tecnológicas como, por exemplo, na construção de sensores, na microeletrônica, catálise, materiais com ação bactericida, células fotovoltaicas, entre outras (MELO, et al., 2012). As propriedades ópticas apresentadas pelas NPs metálicas são decorrentes da alta razão superfície/volume, que dá origem às oscilações plásmons superficiais, um efeito eletrodinâmico resultado da oscilação dos elétrons de condução do metal em resposta à uma excitação óptica de um campo eletromagnético externo (OLIVEIRA, 2005). Deste modo, apenas metais que possuem elétrons livres apresentam a banda *plasmon* com absorção no espectro visível, originando cores, como Au, Ag, Cu e metais alcalinos (LIZ-MARZÁN, 2004).

O comprimento de onda de absorção da banda *plasmon* em NPs metálicas tem forte dependência do tamanho médio das NPs, da forma e do meio em que se encontram, sendo possível avaliar qualitativamente essas características através da espectroscopia UV-Vis, a partir dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda *plasmon* (OLIVEIRA 2005), sendo esta portanto uma técnica simples, rápida e eficiente na determinação de parâmetros importantes tanto para a caracterização quanto para a aplicação de tais nanomateriais.

A metodologia para a síntese de NPs metálicas utilizada neste trabalho já foi previamente estudada em outros trabalhos do Grupo de Química de Nanomateriais – GQNano, da UTFPR, destacando os trabalhos de Pereira (2017), Meinol (2016), Klimpovuz (2018), Teixeira (2017) e Pereira (2016). Heidemann e colaboradores (2016) testaram a eficácia do método aplicado a fibras ópticas de sensores, sendo relatado que o sinal do sensor modificado com rede de Bragg foi intensificado com a deposição de NPs de ouro na superfície de sílica da fibra, reduzindo a concentração limite de analito detectável.

Sendo assim, o presente trabalho visou a síntese de NPs bimetálicas de prata e platina ancoradas em substrato de sílica, via rotas química e térmica, com o objetivo de, posteriormente, aplicar tais materiais na construção de sensores e dispositivos baseados em fibras ópticas. Em ambas as rotas sintéticas foram utilizadas as metodologias de corredução (com uma única etapa de redução) e reduções sucessivas (um cátion metálico é reduzido em seguida da redução do outro cátion metálico em etapa posterior). Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia UV-Vis, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas de prata e platina, ancoradas em substrato de sílica com o intuito de futuramente aperfeiçoar as propriedades de sensores e dispositivos baseados em propriedades ópticas.

2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar filmes de nanopartículas bimetálicas de prata e platina em substrato de sílica utilizando as rotas química e térmica, através dos métodos de corredução e reduções sucessivas;
2. Caracterizar as amostras obtidas através de técnicas físico-químicas de análise, sendo elas: espectroscopia no UV-Vis, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
3. Comparar os resultados obtidos por meio das duas rotas sintéticas distintas;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Química de Materiais e Nanotecnologia

A Química de Materiais é o ramo da Química dedicada ao estudo da síntese, caracterização, compreensão de propriedades e aplicação de materiais, estabelecendo uma relação entre as propriedades macroscópicas e as características de nível atômico/moleculares dos materiais, com o objetivo de desenvolver novas tecnologias, além de aprimorar as já existentes. Pode-se chamar de material toda matéria que apresente uma ou mais propriedades que lhe confirmam alguma função específica. Com um ritmo de crescimento acelerado, este ramo de conhecimento tem uma incontestável relevância no desenvolvimento social, sendo uma das áreas diretamente relacionadas com materiais de maior importância na atualidade (ZARBIN, 2007).

Nas últimas décadas, uma nova classe de materiais tem sido objeto de estudo devido às suas propriedades particulares, os nanomateriais. Apresentando um tamanho geralmente entre 0,1 e 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões, os nanomateriais possuem propriedades distintas do seu sólido *bulk* devido à alta relação superfície/volume e ao efeito de confinamento quântico. A alta relação superfície/volume desses materiais faz com que o número de átomos presentes na superfície do sólido cristalino seja comparável ao número de átomos localizados no seu interior. Dessa maneira, as propriedades desses materiais tornam-se dominadas pela estrutura de defeitos da superfície. O efeito de confinamento quântico relaciona-se diretamente com as propriedades ópticas e eletrônicas desses nanomateriais, e este pode ser explicado pelo modelo quântico de partícula na caixa, onde o tamanho da caixa é dado pelas dimensões do sólido cristalino. Em materiais semicondutores, quando ocorre a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ocorre a formação de um “buraco” na BV, o qual pode ser tratado como um portador de carga positiva. A partir daí, elétrons e buracos estão sujeitos a atração Coulombica, formando um par elétron-buraco o qual é chamado de exciton. Em resposta a um campo elétrico externo, no caso de sólidos estendidos o exciton

desloca-se por todo o retículo cristalino do material. Quando o comprimento de onda de de Broglie do éxciton apresenta valores muito próximos do tamanho da partícula, como é o caso dos nanomateriais, ocorre o efeito quântico, onde o éxciton fica confinado às dimensões reduzidas do material (caixa) e, conseqüentemente, ocorre a estruturação das bandas em níveis eletrônicos discretos, onde o decréscimo do tamanho das partículas acarreta no aumento do espaço entre estes níveis. (ZARBIN, 1997, OLIVEIRA, 2005).

Essas propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc) dependem fortemente do tamanho das partículas do material e apenas se manifestam abaixo de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico. Para diferentes propriedades em um mesmo material existem tamanhos críticos diferentes. (OLIVEIRA, 2005, ZARBIN, 2007). Além do tamanho das partículas, a forma e o meio em que estão inseridas também irão afetar as propriedades do material (MELO et al., 2012). A Nanotecnologia é a ciência que, a partir do controle de tamanho e forma, tem como objetivo modular as propriedades da matéria para uma determinada aplicação (OLIVEIRA, 2005).

3.2 Nanopartículas metálicas e suas Propriedades Ópticas

Dentre os nanomateriais de grande interesse pode-se destacar as nanopartículas (NPs) metálicas que, devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas, possuem diversas aplicações, como na construção de sensores, na microeletrônica, catálise, células fotovoltaicas, materiais com ação bactericida, entre outras (MELO, et al., 2012). O uso das NPs metálicas é antigo, como evidencia o famoso exemplo do “Cálice de Licurgo” (Figura 1), objeto da Roma Antiga exposto no Museu Britânico, datado do século IV d.C. Na luz refletida, o cálice apresenta uma coloração opaca e esverdeada e, sob luz transmitida, a coloração se torna avermelhada e translúcida. Uma análise detalhada do material revelou que o efeito dicróico observado está relacionado com a presença de finas partículas de ouro e prata com tamanho médio de 70 nm dispersas na estrutura do vidro, as quais eram utilizadas como pigmentos, mesmo sem conhecimento da sua morfologia e de suas propriedades ópticas (FREESTONE, et al., 2007).

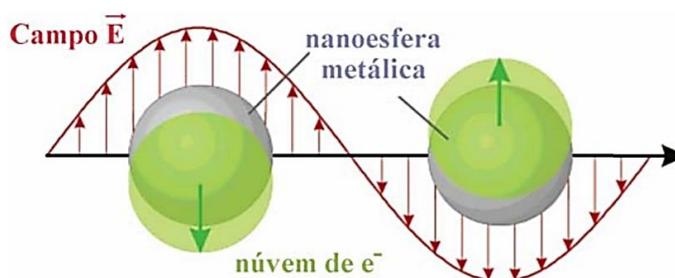
Figura 1. Cálice de Licurgo.



FONTE: FRESSTONE et al, 2007.

Essa propriedade óptica característica das NPs metálicas é uma consequência do tamanho reduzido das partículas, como já discutido anteriormente, as quais originam soluções coloidais e filmes sólidos fortemente coloridos, com absorções bem definidas no espectro visível. A origem dessas absorções está relacionada com a chamada ressonância *plasmon* de superfície (SPR – *surface plasmon resonance*), um efeito eletrodinâmico em que ocorre a oscilação coletiva dos elétrons de condução das NPs em resposta às interações com o campo eletromagnético (OLIVEIRA, 2005, LINK, EL-SAYED, 1999). A Figura 2 esquematiza o efeito da oscilação coletivas dos elétrons de superfície de uma nanoesfera em resposta à aplicação de um campo eletromagnético.

Figura 2. Esquema representativo da oscilação plasmon para uma nanoesfera em resposta à aplicação de um campo eletromagnético.

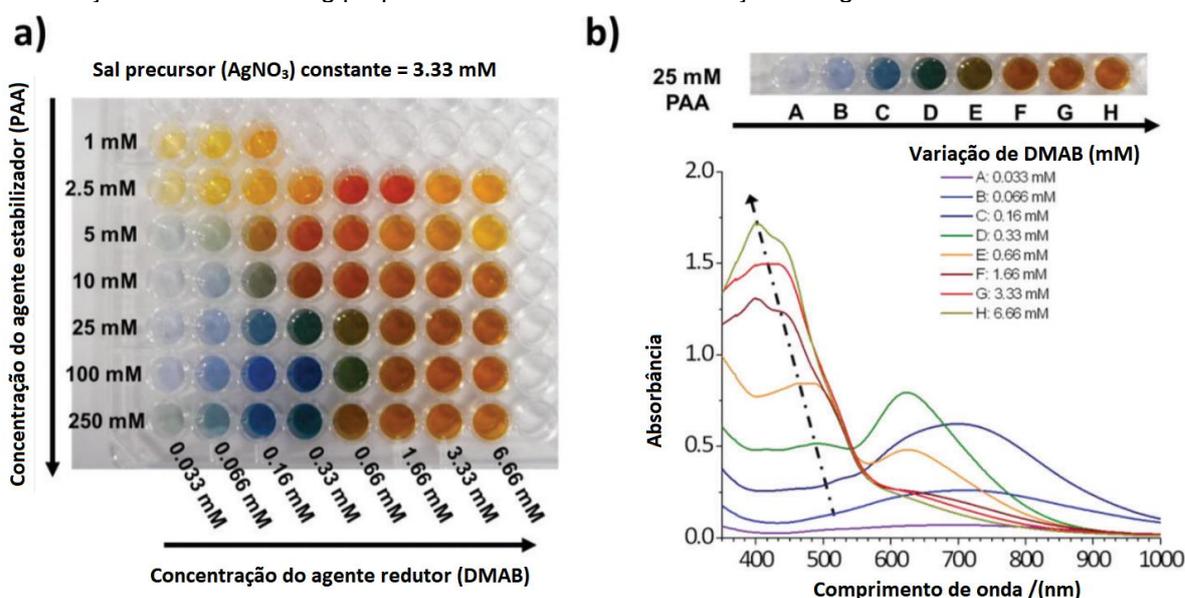


FONTE: OLIVEIRA, 2005.

Este fenômeno de ressonância *plasmon* está presente em metais como Au, Ag e Cu por possuírem elétrons livres de condução em sua superfície, sendo que os valores de máxima absorção são fortemente influenciados pelas características das

NPs metálicas, como: tamanho, forma, composição, meio em que estão inseridas, dentre outras (ZARBIN, 2007, LIZ-MARZÁN, 2004). A Figura 3 (a) mostra dispersões de NPs de prata, sendo possível verificar a forte influência que a variação das condições de síntese exerce sobre as cores das soluções e, conseqüentemente, sobre as absorções plasmônicas.

Figura 3. (a) Fotografia do mapa de colorações de soluções coloidais de NPs de Ag obtido em função de variações nas concentrações do agente estabilizador (PAA) e redutor (DMAB), (b) Espectro UV-Vis de soluções coloidais de Ag preparadas variando a concentração do agente redutor.



FONTE: Adaptado de RIVERO et al., 2013.

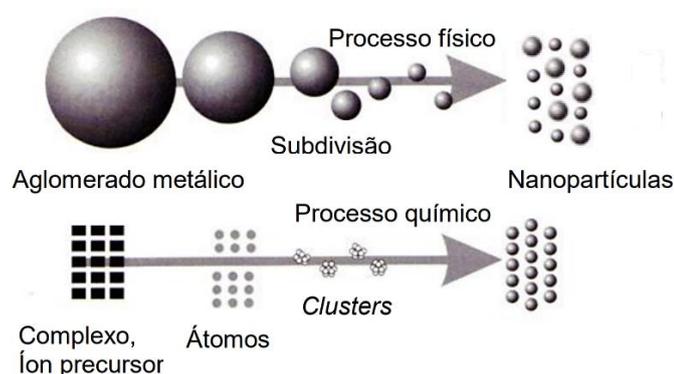
As NPs de prata são largamente utilizadas nas mais diversas áreas tecnológicas devido às suas propriedades peculiares, tomando cada vez mais espaço nas indústrias têxteis, farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos como agente bactericida, na construção de sensores ópticos e até mesmo na medicina como agente anticancerígeno (ZHANG, 2016). Com relação às propriedades ópticas, as NPs esféricas de prata apresentam o valor máximo de absorção da banda *plasmon* geralmente compreendidas entre 400 e 670 nm no espectro visível (OLIVEIRA, 2005).

A platina por sua vez é conhecida pela sua alta estabilidade química e pela sua elevada atividade catalítica, exercendo um importante papel nos mais diversos processos industriais. Na escala nanométrica, suas estruturas têm sido cada vez mais objeto de estudo, com aplicações potenciais na síntese do ácido nítrico, na

hidrogenação de alquenos, em eletrocatalisadores para oxidação de álcoois, dentre outras aplicações (CASTRO, 2009).

A obtenção de NPs metálicas pode ser feita por métodos físicos e químicos. Os métodos físicos utilizam o sólido *bulk* e o transformam em materiais com tamanho em escala nanométrica, porém não resultam em um grande controle do tamanho das NPs formadas (SCHULZ, 2005). Já os métodos químicos são utilizados com maior frequência e têm como princípio a redução dos íons metálicos em solução por meio da utilização de agentes redutores como, por exemplo, hidrogênio molecular, álcoois, hidrazina, borohidreto de sódio, citrato de sódio, dentre outros, seguido da etapa de agregação controlada dos átomos (nucleação) e crescimento, até a formação das NPs (ROCHA, 2008). A Figura 4 mostra um esquema simplificado dos métodos físicos e químicos para obtenção de NPs metálicas.

Figura 4. Esquema do processo de preparação de NPs metálicas pelas rotas química e física.

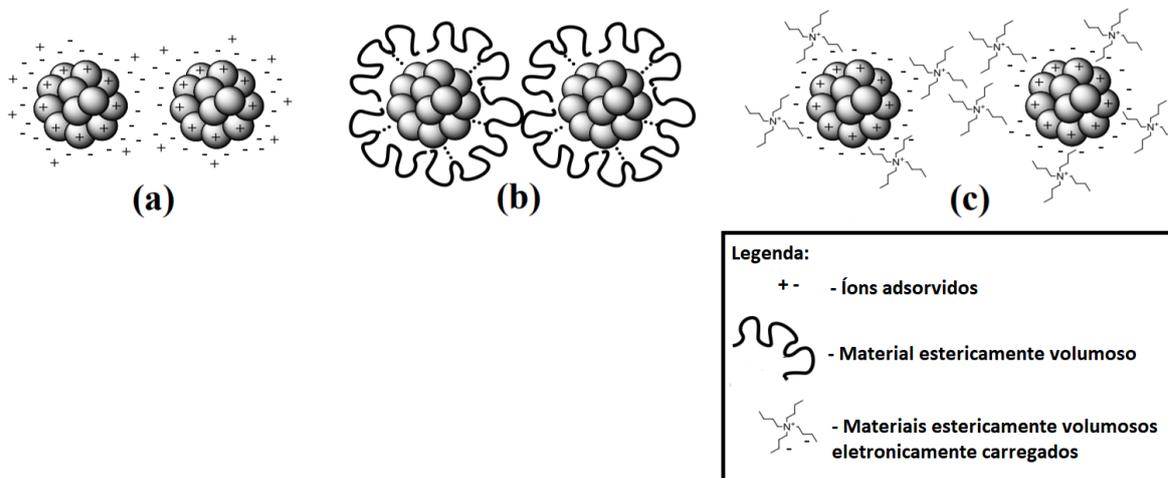


FONTE: Adaptado de SANTOS, 2012.

A síntese de NPs metálicas em soluções coloidais necessita de uma etapa de estabilização, tanto para o controle da taxa de redução dos íons metálicos quanto para o controle no processo de agregação dos átomos, evitando o crescimento descontrolado e consequente perda das características de nanomaterial. A etapa de estabilização pode ser feita a partir de dois métodos: estabilização eletrostática e estérica. No método de estabilização eletrostática (Figura 5a), íons são adsorvidos na superfície metálica, provocando uma força de repulsão Coulômbica entre as NPs. Já no método de estabilização estérica (Figura 5b), as NPs são envolvidas por uma camada de material volumoso, como moléculas de cadeias longas ou polímeros, impedindo a aproximação das mesmas (SANTOS, 2012, ROCHA, 2008). Existem

ainda estabilizantes que combinam os efeitos eletrostáticos e estéricos, promovendo uma estabilização eletroestérica (Figura 5c) (SANTOS, 2012).

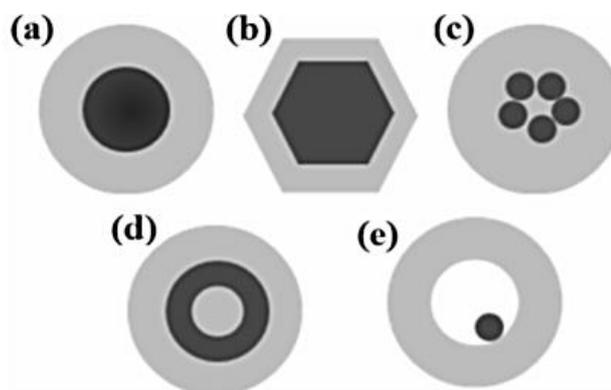
Figura 5. Esquema representativo da estabilização de NPs metálicas pelos métodos (a) eletrostático, (b) estérico e (c) eletroestérico.



FONTE: Adaptado de SANTOS, 2012.

O estudo de sistemas contendo NPs bimetálicas teve início há aproximadamente duas décadas e, desde então, tem despertado grande interesse científico e tecnológico devido às novas propriedades apresentadas por esses materiais, diferentes daquelas encontradas em sistemas contendo NPs monometálicas (WU, LAI, 2004). A preparação de NPs bimetálicas pode ser feita por meio de uma única etapa de redução (corredução), onde os sais metálicos precursores são reduzidos simultaneamente, ou por meio de duas etapas de redução (redução sucessiva), quando um sal metálico é reduzido em seguida do outro, podendo formar uma estrutura do tipo *core-shell* (caroço-casca), com o primeiro metal reduzido formando o centro e o segundo metal depositado na superfície (TOSHIMA, YONEZAWA, 1998). Além do formato esférico (Figura 6a), as estruturas nanométricas *core-shell* podem exibir uma grande diversidade de formas, tais como hexágonos (Figura 6b); com múltiplas NPs no caroço (Figura 6c); com uma estrutura chamada de *nanomatryoshka*, em referência às bonecas russas que se arranjam umas dentro das outras, apresentando uma camada concêntrica interna (Figura 6d); estrutura com o núcleo móvel dentro de uma casca oca (Figura 6e) (CHAUDHURI, PARIJA, 2011).

Figura 6 Diferentes estruturas *core-shell*. (a) Nanopartícula esférica *core-shell*; (b) Nanopartícula *core-shell* hexagonal; (c) Nanopartícula *core-shell* com múltiplos núcleos; (d) Nanomatyushka; (e) Nanopartícula *core-shell* oca com núcleo móvel.



FONTE: Adaptado de CHAUDHURI, PARIÁ, 2011, p. 2374.

Poucos estudos envolvendo a síntese de NPs bimetálicas de Ag e Pt foram relatados na literatura até o momento, sendo Torigoe e colaboradores (1993) os pioneiros no estudo desses sistemas. Nesse trabalho, os autores obtiveram soluções coloidais de NPs de ligas de Ag-Pt pela redução de $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ em etileno glicol e NaBH_4 . O tamanho médio das NPs obtidas variou de 3,3 a 4,6 nm, conforme o aumento da concentração do sal metálico utilizado (TORIGOE, NAKAJIMA, ESUMI, 1993).

Diferentemente das NPs de prata, as NPs de platina não apresentam absorção da banda *plasmon* na região visível do espectro por não possuírem elétrons livres na banda de condução (LIZ-MARZÁN, 2001). Todavia, a síntese de materiais compostos por nanopartículas bimetálicas de Ag-Pt pode ser de grande interesse, visto que as propriedades desses materiais tendem a sofrer fortes mudanças provenientes das alterações na sua composição, podendo influenciar diretamente na absorção da banda *plasmon* e na estabilidade do sistema como um todo, resultando em um material de propriedades únicas (VERMA, et al., 2018).

Após estabelecerem uma rota sintética para obtenção de sistemas de NPs bimetálicas de Au/Pd, Au/Pt e Pt/Pd (WU, et al., 2001), Wu e Lai (2004) empregaram a mesma metodologia para o sistema Ag/Pt, onde soluções micelares com diferentes frações molares de íons PtCl_6^{2-} e Ag^+ foram preparadas por meio da adição de soluções aquosas de H_2PtCl_6 e AgNO_3 em solução de AOT/isooctano e, em seguida, utilizaram soluções micelares de hidrazina em AOT/isooctano como agente redutor. Os autores relataram que a solução coloidal formada contendo maior teor de Ag

apresentou menor estabilidade quando comparada com as soluções coloidais que continham maior teor de Pt, o que deixou evidente o efeito de estabilidade que a Pt exerceu sobre as NPs bimetálicas formadas. Ainda no mesmo estudo, os espectros de UV-Vis obtidos apresentaram um máximo da banda *plasmon* localizado entre os máximos das soluções coloidais de NPs de Ag e Pt puras, onde foi possível estabelecer uma relação clara entre o deslocamento do sinal para comprimentos de onda menores e o aumento da fração molar de Pt, confirmando a obtenção de ligas homogêneas de NPs bimetálicas de Ag e Pt (WU, LAI, 2004).

Chen e colaboradores (2007) relataram a preparação e caracterização de NPs esféricas *core-shell* de Ag e Pt através do método de reduções sucessivas. Para isso, os autores obtiveram uma solução coloidal de NPs de Ag através da redução de AgNO_3 com citrato de sódio e borohidreto de sódio. Após formadas as NPs de Ag, ocorreu a deposição de Pt sobre as sementes de Ag através da adição de uma solução de K_2PtCl_4 seguida de redução por citrato de sódio. Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, os autores puderam observar a relação entre a espessura da casca de Pt formada em função da proporção Ag/Pt utilizada, onde cascas mais espessas foram formadas nas amostras com menor proporção Ag/Pt. Os autores atribuem o resultado observado à duas razões: 1) Maior deposição por reação de redução; e 2) Ocorrência de substituição galvânica onde, devido à uma reação redox, a prata presente no núcleo é oxidada pelos íons PtCl_4^{2-} , já que existe uma diferença de potencial de redução entre Ag e Pt, diminuindo o diâmetro do núcleo e aumentando a espessura da casca pela redução da platina (CHEN, et al., 2007).

Gao e colaboradores (2007) conduziram um estudo para investigar as propriedades ópticas de NPs bimetálicas de Ag-Pt com estruturas de interior oco. A síntese dessas nanoestruturas foi feita a partir de reduções sucessivas, na qual, primeiramente, obteve-se NPs de prata pela redução de AgNO_3 com excesso de hidrazina na presença de polivinilpirrodina sob forte agitação. Em seguida, diferentes volumes de soluções de H_2PtCl_6 foram adicionadas às soluções contendo as NPs de prata, originando soluções coloidais com colorações que mudaram do amarelo para vermelho, rosa, azul e preto. Devido ao efeito de substituição galvânica já citado anteriormente, a prata presente no núcleo da estrutura é oxidada para Ag^+ , porém os íons ficam aprisionados na longa cadeia polimérica de PVP, permitindo que a prata sofra uma corredução com os íons PtCl_6^{2-} na superfície da estrutura. Diferentemente do que foi relatado no estudo de Wu et al., ao caracterizar as amostras obtidas, Gao

e colaboradores obtiveram espectros de UV-Vis apresentando desvios da banda de absorção *plasmon* para valores de maior comprimento de onda conforme o aumento de volume adicionado da solução de H_2PtCl_6 . Os autores relacionaram tais desvios com as características da estrutura das nanopartículas formadas, as quais apresentam um maior espaço vazio e pela formação de buracos nas paredes da estrutura (GAO, et al., 2007).

Além dos estudos já mencionados, pode-se destacar trabalhos em que as nanopartículas obtidas apresentaram formatos diferentes do formato esférico usual. Por meio de uma reação de redução de uma única etapa, Liu e colaboradores (2014) obtiveram nanopartículas bimetálicas de Ag-Pt em formato de estrelas (LIU, et al., 2014). Fu e colaboradores (2014) sintetizaram NPs de ligas de Pt-Ag com estrutura octaédrica via redução de uma etapa por solução aquosa de formaldeído e polialilamina hidroclorada (PAH) (FU, et al., 2014). No trabalho de Lin e colaboradores (2015), os autores obtiveram estruturas nanométricas tubulares dendríticas de Pt-Ag (nanoflorestas) suportadas em substrato de silício por meio de reações de substituição galvânica de duas etapas (LIN, et al., 2015).

Partindo do princípio de que a sensibilidade da posição e intensidade da máxima absorção da banda *plasmon* das NPs metálicas são fortemente afetadas pelo índice de refração em que estão inseridas, é possível aplicar as NPs metálicas na construção de sensores ópticos, buscando uma melhora na sensibilidade e seletividade desses dispositivos (RIVERO, 2017, MENEGOTTO, 2011). Nesse contexto, Karthikeyan e Murugavelu (2012) monitoraram os efeitos da adição de uma solução de adenina à uma solução coloidal de NPs bimetálicas de Ag e Pt. Por meio da análise dos espectros de UV-Vis obtidos ao longo de 24 horas, observaram que o máximo de absorção da banda *plasmon* deslocou de 430 nm (NPs puras) para 448 nm imediatamente após a adição da solução de adenina, chegando a uma máxima absorção no comprimento de onda de 630 nm após o período de 24 horas. Dessa forma, os autores concluíram que as NPs bimetálicas de Ag-Pt podem ser úteis no desenvolvimento de sensores ópticos os quais podem ser aplicados, por exemplo, no campo de biomedicina para detecção de bases de DNA (KARTHIKEYAN, MURUGAVELU, 2012).

Dao e colaboradores (2013) conduziram um estudo com estruturas *core-shell* de NPs de Pt-Ag visando a aplicação em sensores ópticos. Para isso, os autores sintetizaram estruturas com diferentes espessuras da casca de Ag ao redor do núcleo

de Pt e, a partir dos espectros de UV-Vis, observaram que cascas mais espessas de Ag apresentaram absorção mais intensa na região de 400 nm e, conforme a espessura da casca diminui, a absorção da banda *plasmon* deixa de ser observada na região do espectro visível. Através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), os autores puderam compreender melhor as propriedades eletrônicas desses materiais que, neste caso, a casca de Ag ganha densidade eletrônica do núcleo de Pt. Segundo os autores, o entendimento desse fenômeno de transferência eletrônica pode ser utilizado para manipular as propriedades desses materiais, sendo possível a obtenção de sistemas com maior resistência à oxidação. Com relação ao uso das estruturas *core-shell* de NPs de Pt-Ag no campo de sensoriamento óptico, os autores afirmam ser possível a construção de sensores confiáveis, altamente sensíveis, resistentes à oxidação e com propriedades plasmônicas controláveis (DAO, et al., 2013).

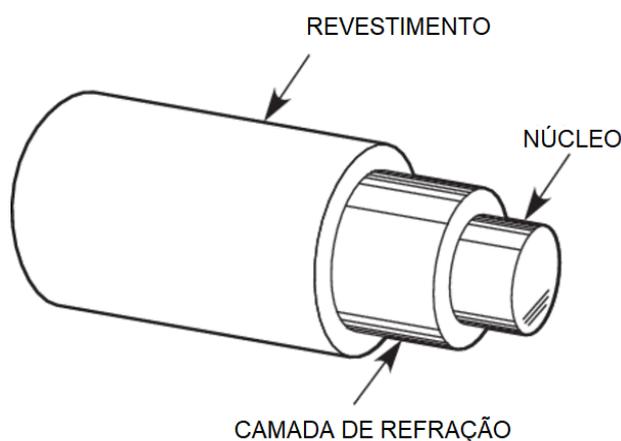
3.3 Sensores ópticos

Sensores baseados em fibras ópticas têm atraído a atenção da comunidade científica graças às vantagens de possuírem portabilidade por serem compactos e leves, minimamente invasivos, serem imunes a interferências eletromagnéticas e a possibilidade de processamento de vários sinais simultaneamente (GRATTAN, SUN, 2000). Graças à possibilidade de aplicação de filmes finos em diversas configurações de fibra óptica, este campo tem mostrado um grande crescimento. O uso de filmes finos contendo NPs metálicas é de grande interesse uma vez que estas apresentam fortes bandas de absorção no espectro visível, resultado das ressonâncias *plasmon* de superfície, como já discutido anteriormente. Essas bandas são úteis nas aplicações de sensoriamento uma vez que são fortemente influenciadas pelas variações do índice de refração do meio circundante das NPs. Desta forma, diversos dispositivos baseados em fibra óptica têm sido fabricados para monitoramento de compostos biológicos, químicos e físicos (RIVERO, GOICOCHEA, ARREGUI, 2017).

O funcionamento dos sensores baseados em fibras ópticas é dado pela exposição da fibra no ambiente de detecção seguida pela amplificação do sinal obtido. Desta forma, alterações químicas e físicas no ambiente podem ser transmitidas pela

fibra (PEREIRA, 2016). A estrutura da fibra óptica está ilustrada no esquema da Figura 7, a qual é constituída por um núcleo de sílica no qual o sinal é transmitido no núcleo, sendo confinado pela existência da camada de refração e pelo revestimento externo. A proposta deste trabalho vem de encontro com essa ideia, uma vez que as NPs de Ag e Pt podem auxiliar na melhoria desses sensores com aumento na sua seletividade e sensibilidade. Para isso, este trabalho visa a aplicação das NPs na camada de refração da fibra óptica, a qual é constituída de sílica.

Figura 7 Estrutura da fibra óptica.

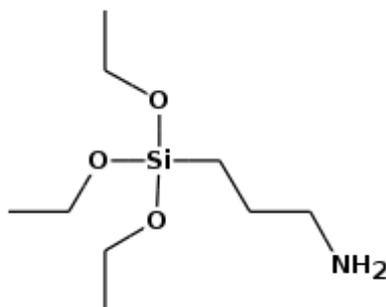


FONTE: Adaptado de FIBER OPTIC BASICS, 2019.

3.4 Funcionalização da superfície de sílica

Para reproduzir a composição da fibra óptica, este trabalho focou na síntese de NPs de Ag e Pt em substrato de sílica. Para isso, é necessário que ocorra um ancoramento das NPs na superfície de sílica, o que pode ser feito com o uso dos alcoxissilanos como agentes de acoplamento, os quais são capazes de ligar moléculas orgânicas ao silício hidroxilado (ACRES, 2012). Dentre os alcoxissilanos mais utilizados no acoplamento de NPs metálicas à base de sílica destaca-se o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) que promove uma forte interação entre as partículas metálicas e o grupo amino de sua estrutura. A Figura 8 ilustra a estrutura do APTES.

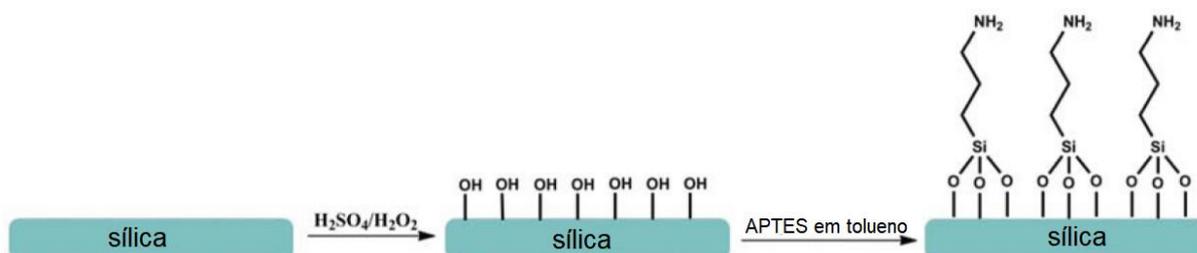
Figura 8: Estrutura da molécula de APTES.



FONTE: NIST, 2019.

A etapa inicial na funcionalização é dada pela hidroxilação oxidativa da superfície de sílica formando grupos silanóis, seguida da hidrólise dos grupos etoxi do APTES e saída do etanol. O resultado é uma superfície com grupos aminopropil disponíveis para interagir com as partículas metálicas (ACRES, 2012). A Figura 9 mostra um esquema das etapas mencionadas.

Figura 9: Hidroxilação do dióxido de silício, seguida da reação de silanização entre o APTES e os grupos silanóis da superfície.

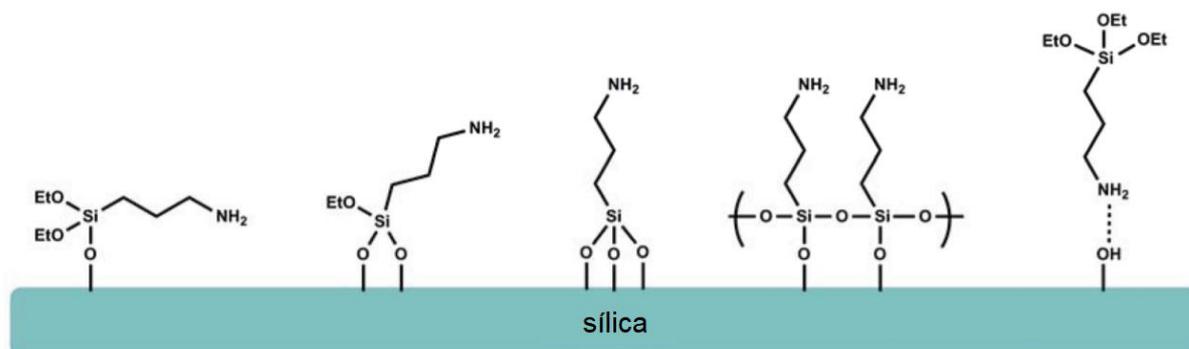


FONTE: Adaptado de ACRES, 2012.

A conformação ideal da estrutura final é aquela em que os grupos amina estão apontados para fora da superfície, permitindo que os grupos amina permaneçam disponíveis para interagir com outras espécies. Entretanto, a molécula de APTES mostra-se bastante sensível à diversas condições de reação, dentre elas pode-se citar: o solvente utilizado, que pode afetar a densidade e conformação do filme de APTES formado; a temperatura de reação, que segundo Pasternack et al. (2008) a temperatura otimizada é de 70 °C para a formação de um filme denso e organizado; a presença de água no sistema que pode hidrolisar os grupos etoxi formando grupos silanóis, os quais, através de uma reação de condensação, podem formar uma estrutura de ligações siloxano horizontalmente polimerizada (ACRES, 2012). A Figura 10 apresenta uma série de estruturas com diferentes orientações da

molécula de APTES ligada à superfície e sílica que podem ser obtidas conforme as condições de reação utilizadas.

Figura 10: Diferentes orientações da molécula de APTES ligada aos grupos silanóis do substrato de sílica.



FONTE: Adaptado de ACRES, 2012.

Além de atuar como um agente de acoplamento, Sun e Wei (2010) demonstraram que o APTES pode atuar também como um agente redutor mediante tratamento térmico do sistema. Em estudo com NPs de ouro, os autores sugeriram a ocorrência de uma oxirredução direta entre o APTES e o ânion AuCl_4^- , considerando os relatos de que compostos contendo grupos amina podem servir como agentes redutores para sais de metais nobres, na qual a taxa de reação redox pode ser dramaticamente acelerada com o aumento da temperatura (SUN, WEI, 2010). Dentro do Grupo GQNano, o trabalho de Klimpovuz (2017) demonstrou a eficácia da utilização de APTES como agente redutor através do tratamento térmico a 250 °C de lâminas funcionalizadas com APTES, resultando em um maior controle de tamanho das NPs de ouro obtidas quando comparado com a rota química, utilizando NaBH_4 como agente redutor (KLIMPOVUZ, 2017).

Uma etapa importante no andamento de trabalhos relacionados com a síntese de nanopartículas está focada na caracterização dos sistemas obtidos, tema discutido no próximo item.

3.5 Técnicas de Caracterização

Tão importante quanto a síntese, a determinação das características de um material está intimamente atrelada à compreensão de suas propriedades e possíveis aplicações. Para isso, uma série de técnicas físico-químicas estão presentes para auxiliar na caracterização desses materiais, auxiliando na compreensão dos resultados obtidos, bem como na relação estrutura *versus* propriedades.

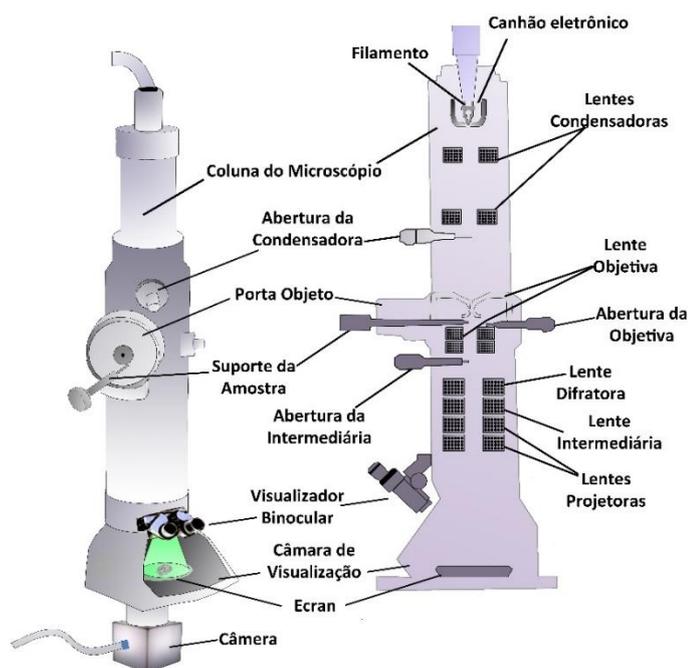
A espectroscopia UV-Vis tem como base a transmissão de radiação através do material a ser analisado, o qual irá absorver parte dessa radiação. Com a absorção dessa energia, os elétrons dos átomos ou moléculas do material irão passar de um estado de energia mais baixa (estado eletrônico fundamental) para um estado de energia maior (estado eletrônico excitado). O valor desta energia absorvida é quantificado e seus resultados são, normalmente, registrados em valores de absorbância por comprimento de onda, variando de 180 a 780 nm (PAVIA, et al., 2010). Neste caso, a técnica é fundamental para a detecção das absorções da banda *plasmon* na região do espectro visível em NPs metálicas.

A microscopia eletrônica de transmissão é considerada uma técnica básica quando se trata de caracterizações de sistemas contendo pequenas partículas. Através dessa técnica é possível determinar, pela visualização direta da projeção do material, por exemplo, a distribuição de tamanhos, homogeneidade e estrutura do material analisado (OLIVEIRA, 2005).

Um microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, dispostos dentro de uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de 10^{-5} mmHg. A aceleração dos elétrons é feita por uma diferença de potencial máxima de, em média, 100 kV. Após os elétrons serem transmitidos para a amostra, os mesmos saem pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino das partículas da amostra. Em seguida, uma lente objetiva formula a primeira imagem dos feixes eletrônicos difratados a qual é aumentada para ser possível a visualização em tela. A imagem então observada é a projeção de uma determinada espessura de material. Para sólidos amorfos ocorre o espalhamento dos elétrons transmitidos em praticamente todas as direções, enquanto em sólidos cristalinos apenas os planos quase paralelos ao feixe ($0,01^\circ$) contribuem

para a formação da imagem. As imagens chamadas de campo escuro são formadas por meio de elétrons difratados, enquanto as imagens de campo claro são formadas por meio de elétrons transmitidos. (PADILHA, 2019). A Figura 11 mostra um esquema representativo de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 11. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão.



FONTE: AMARAL, BRANCO, 2019.

Outra técnica fundamental para a caracterização de amostras sólidas cristalinas é a difração de raios X, capaz de fornecer informações sobre tamanho, orientação e perfeição dos cristais através das interações entre um feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos do material. Ao incidir nos elétrons do material, os raios X podem ser refletidos de modo que não percam energia, apenas mudem sua trajetória. Em uma rede cristalina onde os átomos encontram-se arranjados de maneira uniforme, é possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas, sendo possível observar o fenômeno de difração de raios X em diversos ângulos de incidência do feixe (ANTONIASSI, 2010). Sendo assim, os ângulos dos raios X refletidos podem ser relacionados com as dimensões das células unitárias e com as orientações dos planos interatômicos específicos do material cristalino (REYNOLDS, 1989).

Visto isso, passaremos agora para a metodologia utilizada na obtenção dos sistemas bimetálicos nanométricos.

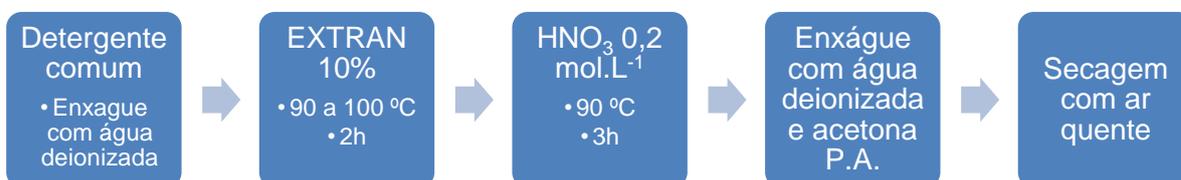
4 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho seguiu as etapas prévias de limpeza, preparação, funcionalização das lâminas de sílica e posterior deposição das nanopartículas metálicas na sua superfície. Os procedimentos utilizados neste trabalho foram baseados em referências da literatura e adaptações feitas pelo Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) – UTFPR, Campus Ecoville, o qual possui experiência na síntese e caracterização de nanomateriais.

4.1 Limpeza das Lâminas de Vidro

Os procedimentos adotados para a limpeza da superfície das lamínulas foram feitos com base em Ronconi (2002) e Pereira (2016). A Figura 12 mostra um fluxograma com as etapas adotadas para a limpeza das lamínulas.

Figura 12. Fluxograma das etapas de limpeza das lamínulas de sílica.



FONTE: A autoria própria.

As lamínulas foram lavadas com detergente comum e enxaguadas com água deionizada. Em seguida, foram permaneceram mergulhadas por 2 horas em uma solução de detergente EXTRAN 10% com aquecimento (90 a 100 °C). Na etapa seguinte, as lamínulas foram mergulhadas em uma solução 0,2 mol.L⁻¹ de HNO₃ a aproximadamente 90 °C por 3 horas. As lamínulas que não foram utilizadas imediatamente após o procedimento de limpeza foram armazenadas em uma solução 0,2 mol.L⁻¹ de HNO₃ em um recipiente de vidro com tampa. Antes do uso na síntese das NPs, as lamínulas foram lavadas com água deionizada e acetona P.A. e secas com ar quente.

4.2 Funcionalização da sílica

As etapas de funcionalização da superfície de sílica das lamínulas foram adaptadas com base em metodologias já relatadas na literatura: Oldenburg et. al. (1998), Leff, Brandt e Heaf (1996) e Pereira (2016). O fluxograma da Figura 13 apresenta as etapas utilizadas.

Figura 13. Fluxograma das etapas de funcionalização da superfície de sílica.



FONTE: Autoria própria.

As lamínulas previamente limpas e secas foram mergulhadas em solução piranha 2:1 (H_2SO_4 e H_2O_2) recém preparada, durante 30 minutos. Em seguida, foram enxaguadas com água deionizada e levadas à mufla para secagem em uma temperatura de 250°C por um período de 24 horas.

A funcionalização da superfície de sílica das lamínulas foi feita com uma solução de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ em tolueno, onde as lamínulas permaneceram mergulhadas nessa solução durante 3 horas, com aquecimento em banho de silicone a uma temperatura média de 65°C . A etapa de funcionalização foi finalizada enxaguando as lamínulas com tolueno para a retirada de reagente em excesso e secagem em temperatura ambiente.

4.3 Deposição e Redução dos Cátions Metálicos

Para a deposição dos cátions metálicos na superfície de sílica funcionalizada das lamínulas, foram preparadas três soluções aquosas contendo os íons metálicos precursores:

- $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$;
- $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de AgNO_3 ;
- $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de AgNO_3 e H_2PtCl_6 .

As concentrações das soluções metálicas precursoras foram escolhidas com base nos trabalhos anteriores do grupo GQNano, já citados anteriormente.

4.3.1 Rota Química

Nesta etapa, um total de 5 lamínulas foram separadas para o grupo da rota química, onde foram mergulhadas nas soluções metálicas previamente preparadas da seguinte forma: duas lamínulas na solução de H_2PtCl_6 ; duas lamínulas na solução de AgNO_3 ; uma lamínula na solução de H_2PtCl_6 e AgNO_3 . Após um período de 3 horas, todas as lamínulas foram retiradas das soluções metálicas e mergulhadas por aproximadamente um minuto em uma solução redutora de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaBH_4 . Após a redução dos cátions metálicos ancorados na superfície das lâminas, as mesmas foram enxaguadas com água deionizada. Em seguida, uma das lamínulas previamente mergulhadas na solução de H_2PtCl_6 foi mergulhada na solução de AgNO_3 (Pt/Ag) e, da mesma forma, uma das lamínulas previamente mergulhadas na solução de AgNO_3 foi mergulhada na solução de H_2PtCl_6 (Ag/Pt), enquanto as demais lamínulas (Pt, Ag, Ag+Pt) foram armazenadas em um dessecador para as etapas posteriores de caracterização. Após o período de 3 horas, as lamínulas que permaneceram mergulhadas nas soluções metálicas passaram novamente pela etapa de redução em NaBH_4 , foram enxaguadas com água deionizada e armazenadas juntamente com as demais lamínulas.

Os procedimentos descritos foram realizados em duplicata, com um intervalo de duas semanas entre as sínteses, totalizando dois conjuntos de 5 lamínulas. O primeiro conjunto de amostras obtidas na primeira síntese foi nomeado como Q1 e o conjunto obtido na segunda síntese como Q2.

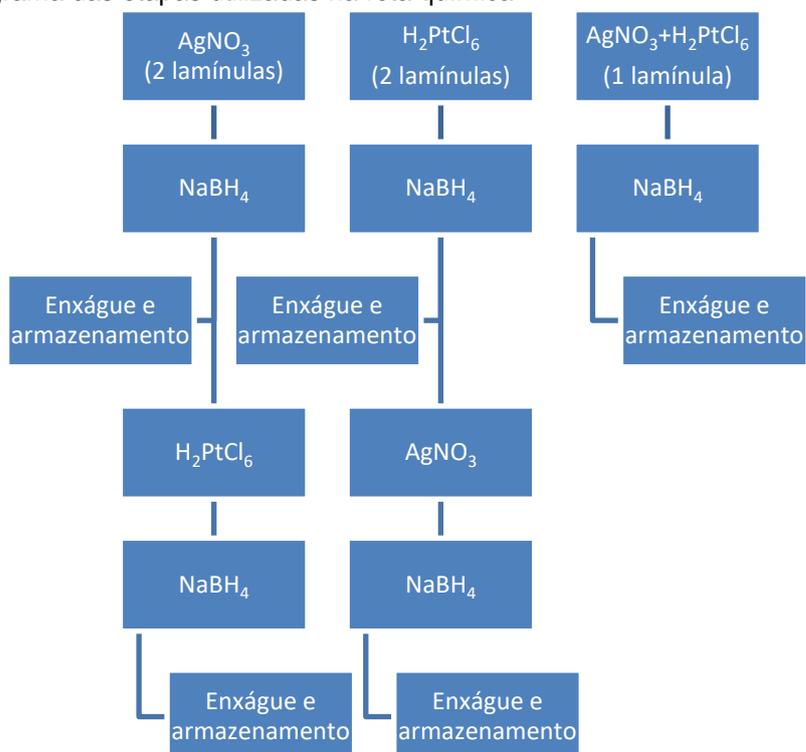
4.3.2 Rota Térmica

As lamínulas pertencentes ao grupo da rota térmica passaram pelas mesmas etapas que as lamínulas do grupo da rota química, diferenciando apenas na etapa de redução. Após permanecerem mergulhadas nas soluções metálicas, as lamínulas foram levadas para a mufla onde permaneceram por um período de 30 minutos, a uma temperatura de 200°C para a etapa de redução dos cátions metálicos. Após essa etapa, as duas lamínulas destinadas à síntese por etapas sucessivas de redução (Ag/Pt e Pt/Ag) foram mergulhadas nas soluções metálicas de cátions oposto por mais um período de 3 horas. Após passar por mais uma etapa de redução, as lamínulas foram armazenadas em um dessecador até a etapa de caracterização.

Assim como o grupo da rota química, os procedimentos adotados aqui foram realizados em duplicata com um intervalo de 2 semanas entre as sínteses, totalizando mais dois conjuntos de 5 lamínulas (Ag, Pt, Ag/Pt, Pt/Ag e Ag+Pt). O conjunto pertencente à primeira síntese foi nomeado como T1 e o conjunto pertencente à segunda síntese foi nomeado como T2.

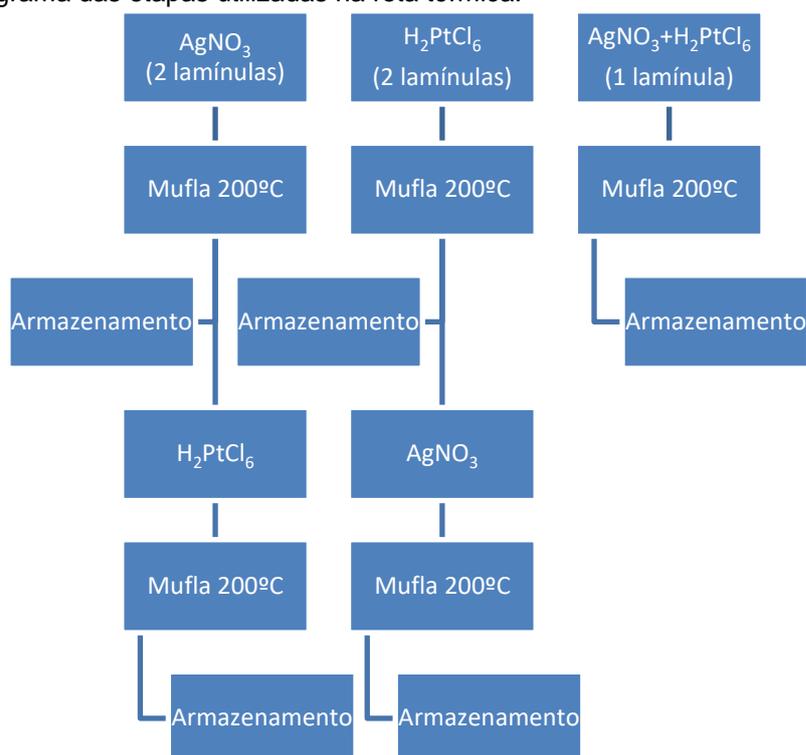
A Figura 14 e a Figura 15 ilustram através de fluxogramas as etapas adotadas nas rotas química e térmica, respectivamente.

Figura 14. Fluxograma das etapas utilizadas na rota química



FONTE: A autoria própria.

Figura 15. Fluxograma das etapas utilizadas na rota térmica.



FONTE: Autoria própria.

4.4 Caracterização das Amostras

As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com a síntese utilizada (Q - Química; T - Térmica), com a cronologia das sínteses (1 – primeira síntese; 2 – segunda síntese) e de acordo com os precursores metálicos utilizados, ex.: T1_{Ag/Pt} – Primeira rota térmica com redução da prata seguida da redução da platina; Q2_{Ag+Pt} – Segunda rota química com redução simultânea de prata e platina.

Espectroscopia de Absorção no UV-Vis: Os espectros de UV-Vis das amostras foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 (UFPR), na faixa espectral de 200 a 900 nm, com resolução do comprimento de onda de 0,5 nm. A varredura foi realizada diretamente nas lamínulas, utilizando como branco uma lamínula lavada.

Difratometria de raios X: Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos com o equipamento Shimadzu XRD-6000 (UFPR), com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, com velocidade de

varredura de $0,6^{\circ}.\text{min}^{-1}$ e acumulação para leitura a cada 5,0 segundos, na faixa de 35° a 43° . A leitura foi realizada na amostra finamente triturada.

Microscopias eletrônica de transmissão: As imagens obtidas através da técnica de MET foram realizadas por meio da raspagem dos filmes das lamínulas e posterior dispersão em acetona P.A. Uma a duas gotas de cada dispersão foi pingada diretamente nas suas respectivas grades de microscopia, compostas de cobre com filme de carbono. As grades foram inseridas no porta amostras do equipamento (JEOL JEM 1200 - UFPR), dando início às medidas. As imagens foram feitas em modo de baixa resolução, com voltagem de 110 kV.

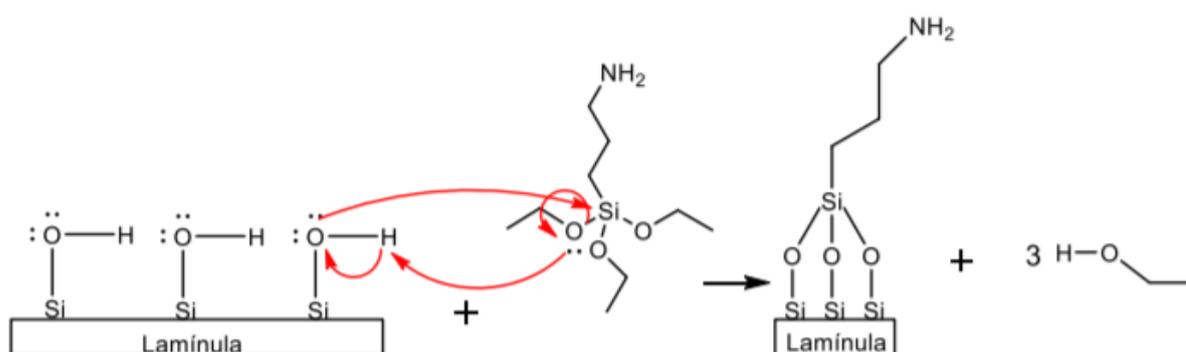
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Considerações gerais

As rotas sintéticas utilizadas neste trabalho seguiram uma metodologia já consolidada dentro do nosso grupo de pesquisa GQNano - UTFPR, o qual já realizou trabalhos com NPs de prata (TEIXEIRA, 2014), NPs de ouro (PEREIRA, 2012; KLIMPOVUZ, 2017), NPs mistas de ouro e prata (MEINOL, 2018; PEREIRA, 2019), porém o uso da platina é inédito dentro da linha de pesquisa do grupo, tornando este trabalho inédito e desafiador. Considerando o êxito dos resultados obtidos nos trabalhos mencionados, este trabalho buscou adaptar da melhor maneira possível dentro do curto prazo disponível (4 meses) a metodologia utilizada para a síntese das NPs mistas de prata e platina.

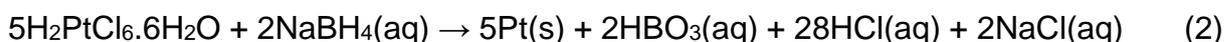
Como já mencionado anteriormente, a superfície de sílica das lamínulas precisa estar funcionalizada para que ocorra o ancoramento das NPs metálicas de interesse. Deste modo, após a formação de grupos silanóis na superfície de sílica pelo ataque da solução piranha, este trabalho utilizou o agente de acoplamento APTES que permite a ligação das NPs metálicas com o grupo amino da extremidade da estrutura do APTES, como ilustra a Figura 16.

Figura 16. Representação da funcionalização da superfície de sílica pelo APTES.



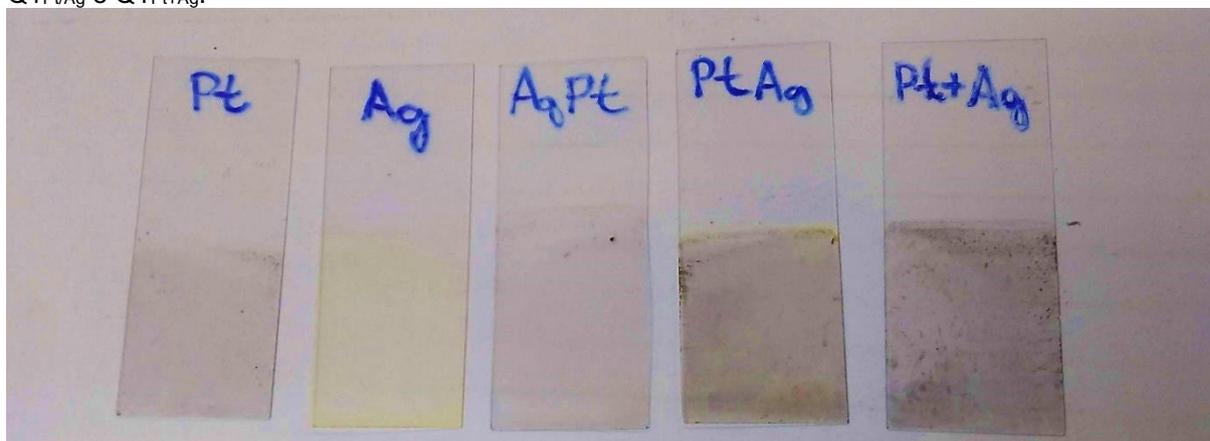
FONTE: KLIMPOVUZ, 2017, p. 22.

Após a deposição dos metais sobre a superfície de sílica, prata e platina são reduzidas via rota química pelo agente redutor NaBH_4 conforme as Equações 1 e 2.



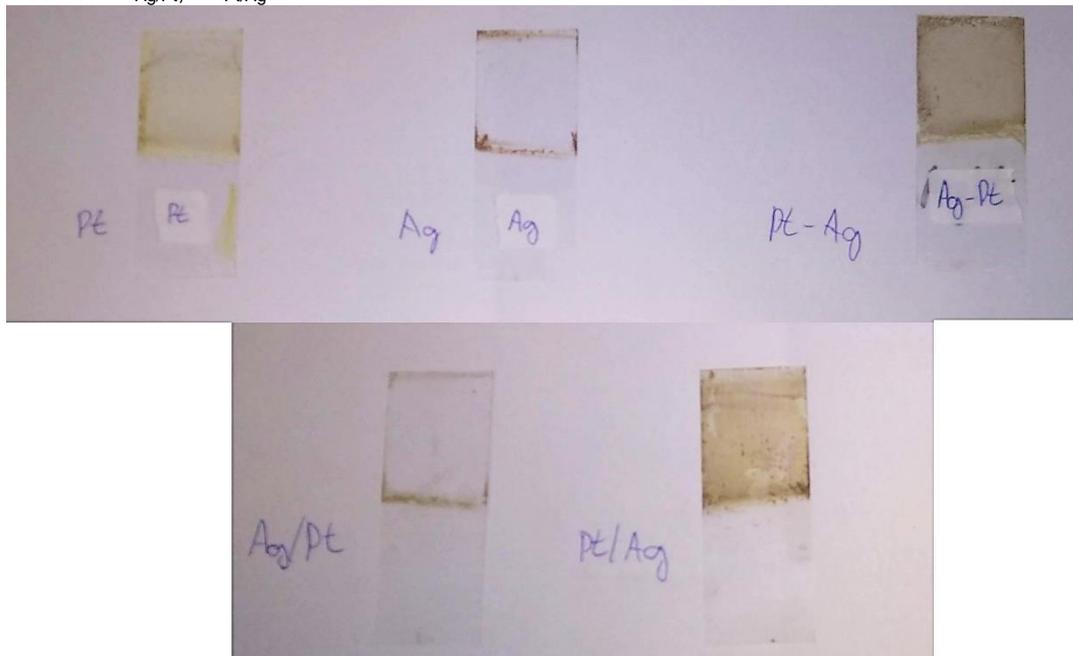
Os filmes ancorados nas lâminas de sílica das amostras obtidos por meio da primeira síntese da rota química estão ilustrados na fotografia da Figura 17. Após a etapa de redução, foi possível observar a formação de filmes finos de coloração acinzentada nas lamínulas que foram mergulhadas na solução contendo platina e, nas lamínulas que foram mergulhadas na solução contendo prata, observou-se a formação de filmes com coloração amarelada. De acordo com diversos estudos relatados na literatura a coloração amarelada indica a formação de NPs de prata com crescimento controlado (SOLOMON; et al., 2007). Nas lamínulas contendo tanto Pt quanto Ag, foi possível observar a formação de filmes com cor predominantemente cinza, apresentando uma leve coloração amarelada.

Figura 17: Amostras obtidas pela primeira rota química. Da esquerda para a direita: Q1_{Pt}, Q1_{Ag}, Q1_{Ag/Pt}, Q1_{Pt/Ag} e Q1_{Pt+Ag}.



As amostras obtidas por meio da primeira rota térmica (T1) estão ilustradas na fotografia da Figura 18. Nesta rota, os filmes das amostras T1_{Ag} e T1_{Ag/Pt} não permaneceram suportados na superfície de sílica após a redução em mufla. Já as amostras T1_{Ag+Pt} e T1_{Pt/Ag} apresentaram filmes visualmente mais aparentes quando comparados aos filmes obtidos via rota química, porém com coloração mais amarronzada. O filme formado na amostra T1_{Pt} apresentou coloração amarelada possivelmente devido à queima incompleta do APTES.

Figura 18: Amostras obtidas pela primeira rota térmica. Da esquerda para a direita: T1_{Pt}, T1_{Ag}, T1_{Ag+Pt}; Abaixo: T1_{Ag/Pt}, T1_{Pt/Ag}.



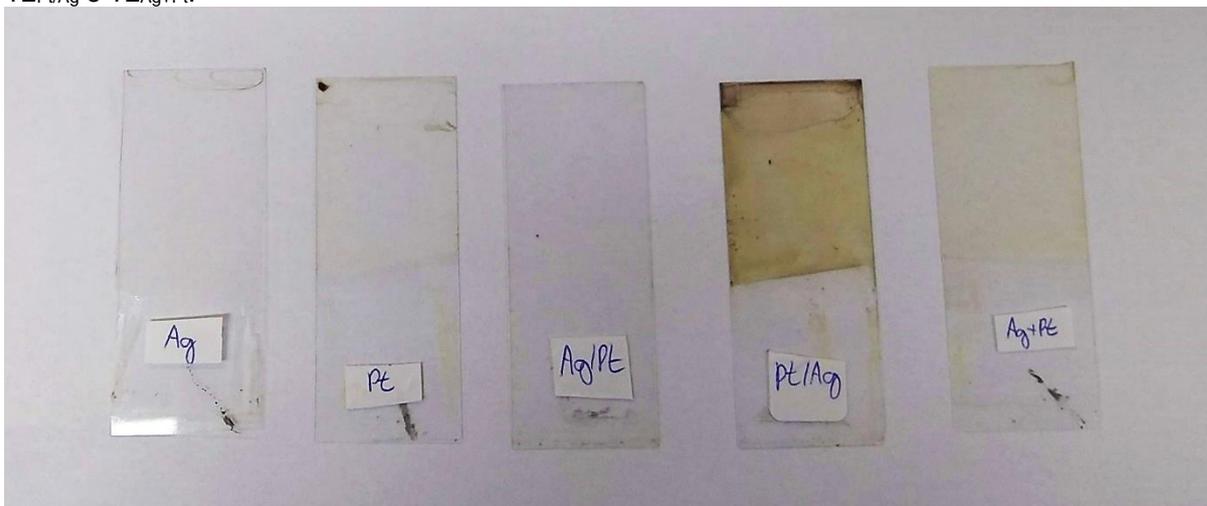
Após um período de duas semanas, novas amostras foram obtidas por meio das duas rotas sintéticas, variando apenas o reagente APTES empregado da etapa de funcionalização da superfície de sílica, que desta vez um novo frasco do reagente foi aberto. Para estes novos conjuntos de amostras, foi possível notar uma diferença expressiva nas características dos filmes formados quando comparados aos conjuntos anteriores. Na Figura 19 estão ilustrados os filmes obtidos por meio da rota química (Q2). Desta vez, não foi possível observar a formação dos filmes de prata com coloração amarelada como foi possível observar na rota anterior (Q2_{Ag} e Q2_{Ag/Pt}). Os filmes das amostras Q2_{Pt}, Q2_{Pt/Ag} e Q2_{Ag+Pt} mostraram uma maior homogeneidade e coloração acinzentada quando também comparados à rota química anterior.

Figura 19: Amostras obtidas pela segunda rota química. Da esquerda para a direita: Q2_{Pt}, Q2_{Ag}, Q2_{Ag/Pt}, Q2_{Pt/Ag} e Q2_{Pt+Ag}.



Ainda mais expressiva foi a diferença de características entre o conjunto de amostras da segunda rota térmica (T2) e o conjunto da primeira rota térmica. Aqui, os filmes formados apresentados na Figura 20 se mostraram visualmente mais finos e menos aparentes, com exceção do filme da amostra T2_{Pt/Ag}, que apresentou uma forte coloração marrom. Também não foi possível observar a coloração amarela na lamínula T2_{Ag}, que indicaria a obtenção de nanopartículas de prata.

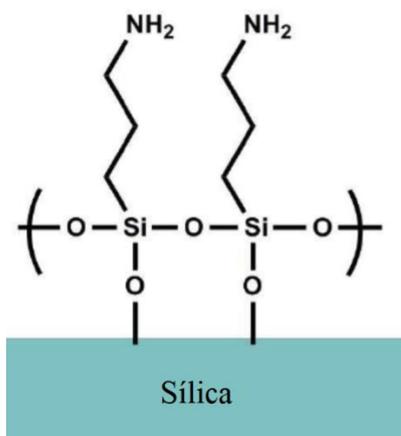
Figura 20: Amostras obtidas pela segunda rota térmica. Da esquerda para a direita: T2_{Ag}, T2_{Pt}, T2_{Ag/Pt}, T2_{Pt/Ag} e T2_{Ag+Pt}.



As diferenças observadas nas características dos filmes formados podem ter uma forte relação com o reagente APTES empregado na etapa de funcionalização da superfície de sílica das lamínulas das sínteses, uma vez que nos

dois primeiros conjuntos de amostras o frasco de APTES utilizado já se encontrava em uso há alguns meses e, para os dois conjuntos de amostras mais recentes, um novo frasco havia sido recém aberto. Como já discutido anteriormente, o APTES é bastante sensível à diversas condições de reação, dentre elas destaca-se nesse caso a presença de água no sistema, a qual é responsável por hidrolisar os grupos etóxi das moléculas de APTES, causando uma polimerização horizontal na superfície de sílica através de reações de condensação dos grupos silanóis, resultando na estrutura esquematizada na Figura 21.

Figura 21 Estrutura polimerizada de APTES por meio de reações de condensação dos grupos silanóis.



FONTE: Adaptado de ACRES, et. al., 2012.

Dessa forma, o frasco de APTES utilizado nas primeiras rotas sintéticas já se encontrava em uso há algumas semanas, apresentando um possível grau de hidrólise, formando filmes com maior facilidade, o que pode estar associado com um maior “aprisionamento” de cátions pelo APTES, resultando em filmes mais espessos. Estudos com adição controlada de água no APTES serão fundamentais para a condução de futuros trabalhos.

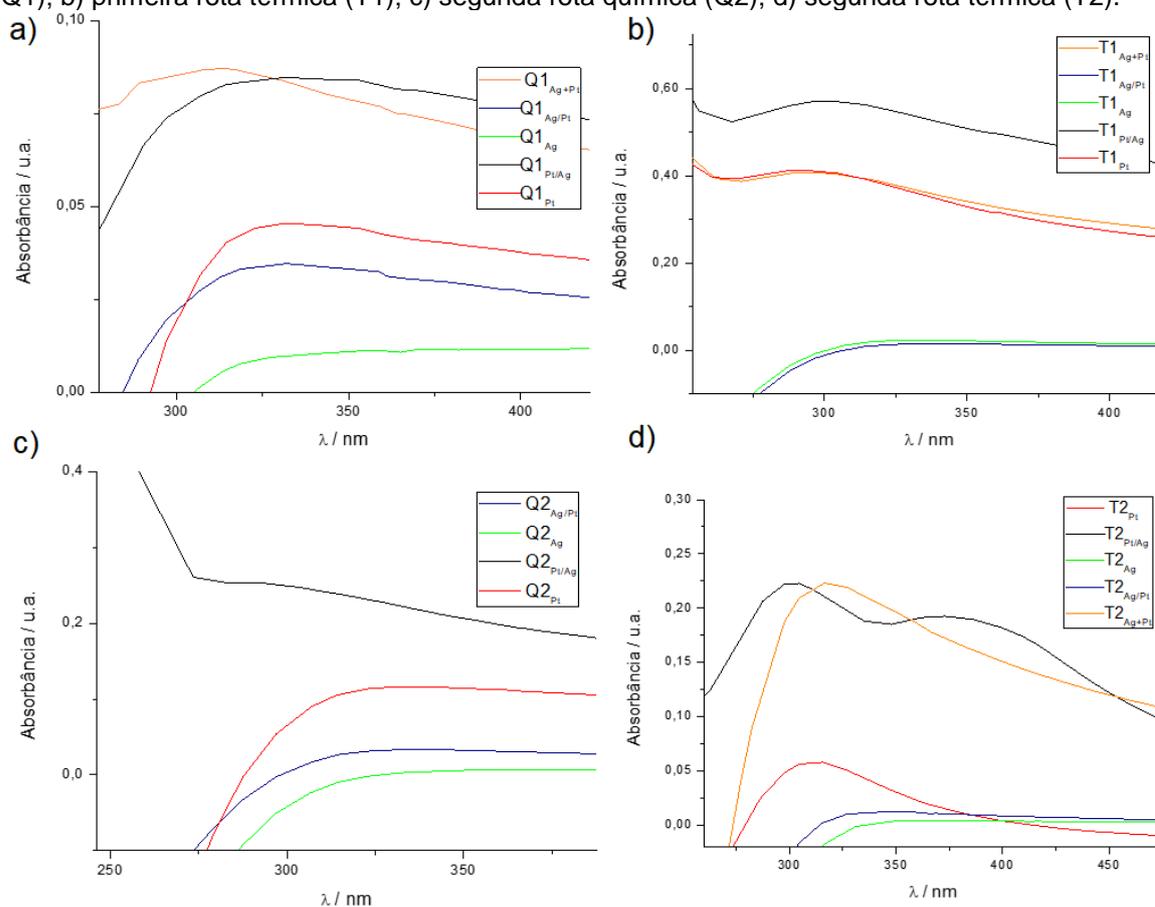
5.2 Espectroscopia UV-Vis

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foi utilizada para verificar a presença de banda *plasmon* nos espectros dos filmes da superfície das lamínulas. Como já discutido anteriormente, é possível a obtenção de informações

referentes à distribuição de tamanhos das NPs, composição e forma através da análise da banda *plasmon* obtida no espectro de UV-Vis. Por exemplo, NPs de prata apresentam um máximo de absorção *plasmon* na região de 400 a 670 nm, enquanto NPs de platina, segundo a teoria de Mie, apresentam um máximo de absorção calculado na região de 200 nm (CREIGHTON, EADON, 1991). Tais valores de máximo de absorção são influenciados também pelo tamanho das partículas, os quais tendem a formar bandas alargadas e deslocadas para maiores comprimentos de onda com o aumento do tamanho das NPs.

Os espectros obtidos por meio da técnica de caracterização de espectroscopia na região do UV-Vis dos conjuntos de amostras estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 Espectros UV-Vis obtidos a partir dos quatro conjuntos de amostras a) primeira rota química (Q1); b) primeira rota térmica (T1); c) segunda rota química (Q2); d) segunda rota térmica (T2).

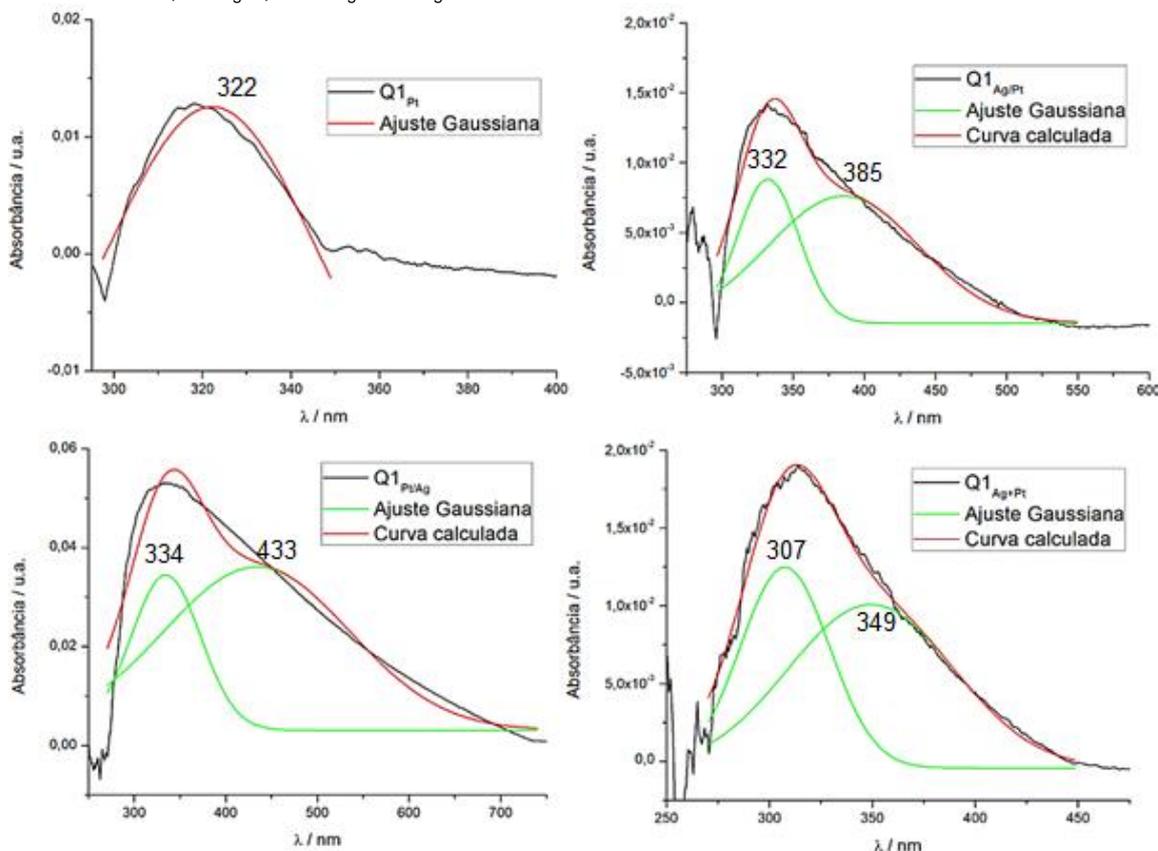


Em função da baixa espessura dos filmes obtidos, em alguns casos não foi possível a visualização das absorções plasmônicas. De maneira geral, é possível afirmar que os espectros das amostras obtidas por meio da rota térmica, Figura 22 (c) e Figura 22 (d), apresentaram bandas de absorção *plasmon* de maior intensidade quando comparadas às amostras obtidas por meio da rota química, Figura 22 (a) e Figura 22 (b), o que já era esperado, considerando que os dois conjuntos de amostras obtidos por meio da rota térmica apresentaram a formação de filmes visualmente mais espessos e coloridos na superfície das lamínulas. Para as amostras em que houve primeiro a redução da prata seguida da redução da platina e para as amostras em que houve apenas a redução da prata (Ag/Pt e Ag), a formação de banda *plasmon* foi nula ou de baixa intensidade, estando de acordo com o esperado, uma vez que nessas amostras os filmes formados se mostraram pouco coloridos e de espessura muito baixa, visto pela intensidade da coloração.

Para uma melhor discussão dos resultados obtidos, fez-se necessário o tratamento matemático dos dados, onde os espectros que apresentaram banda *plasmon* passaram por uma correção de linha base para subtração do sinal de fundo e do substrato. Em seguida, os máximos foram obtidos por um ajuste Gaussiano para melhor estimar os valores dos máximos de absorção, bem como da largura à meia altura das absorções, uma vez que esta tem relação direta com a distribuição de tamanhos das NPs de cada amostra.

A Figura 23 apresenta os espectros referentes às amostras que apresentaram banda *plasmon* obtidas pela primeira rota química, são elas: Q1_{Pt}, Q1_{Ag/Pt}, Q1_{Pt/Ag} e Q1_{Ag+Pt}.

Figura 23. Espectros de UV-Vis das absorções da banda plasmon com ajuste de Gaussiana das amostras Q1_{Pt}, Q1_{Ag/Pt}, Q1_{Pt/Ag} e Q1_{Ag+Pt}.

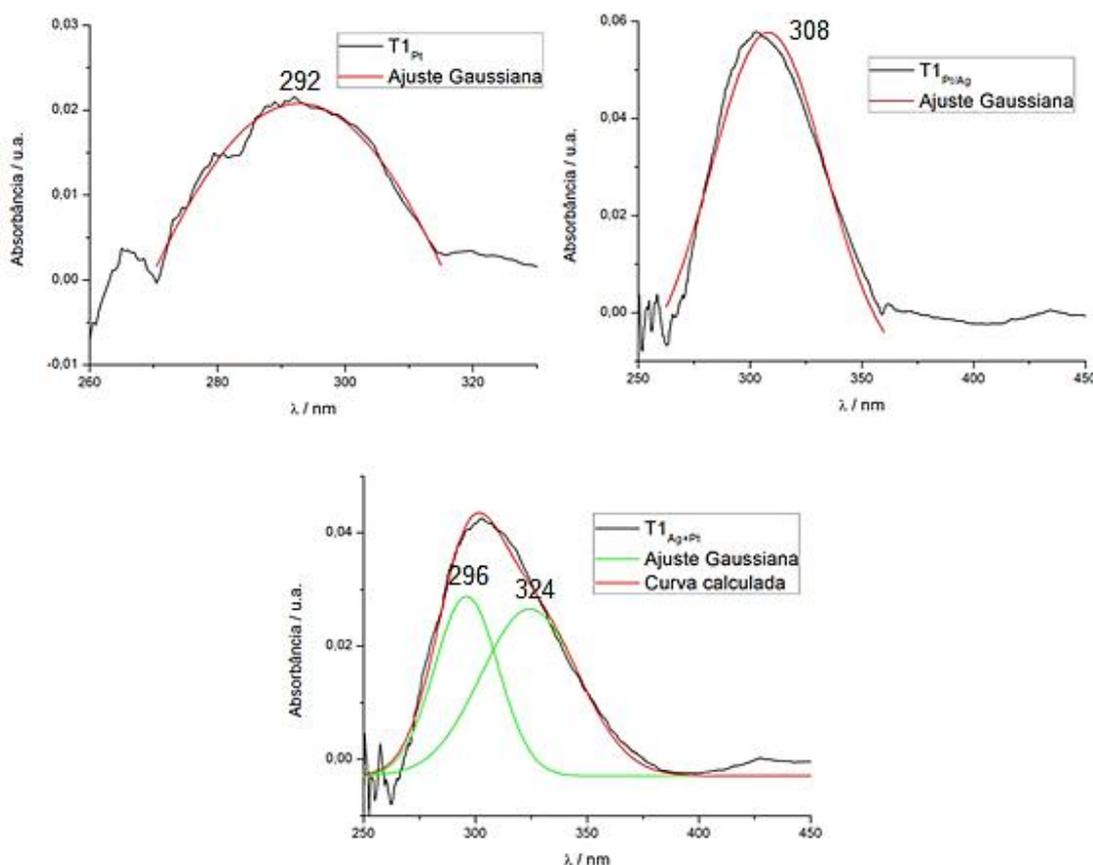


Para a amostra Q1_{Pt} observou a formação de uma banda com máximo de absorção em 322 nm e largura à meia altura de 47 nm. Os espectros das amostras Q1_{Ag/Pt}, Q1_{Pt/Ag} e Q1_{Ag+Pt} apresentaram sinais bastante alongados para valores de maior comprimento de onda, impedindo que o simples ajuste Gaussiano representasse de forma fiel o comportamento da banda de absorção. Desta forma, fez-se necessário o ajuste Gaussiano com dois máximos distintos, originando duas bandas com diferentes máximos de absorção. Nos três casos (Q1_{Ag/Pt}, Q1_{Pt/Ag} e Q1_{Ag+Pt}) observou-se a formação de um máximo mais próximo da região de absorção referente à platina ($x_{c1} = 332$ nm, $x_{c1} = 334$ nm e $x_{c1} = 307$ nm, respectivamente) e próximo à região de absorção referente à prata ($x_{c2} = 385$ nm, $x_{c2} = 433$ nm e $x_{c2} = 349$ nm, respectivamente). Podemos observar que os dois máximos observados para a amostra sintetizada pelo método de corredução (Q1_{Ag+Pt}) apresentam deslocamento para regiões de menor energia quando comparados com as demais amostras desse conjunto (Q1_{Ag/Pt} e Q1_{Pt/Ag}), sendo um indício da obtenção de NPs com diâmetros menores. É possível então relacionar tais picos com a presença de NPs de ambos os

metais nas amostras, porém apenas a técnica de espectroscopia no UV-Vis não é suficiente para comprovar tal suposição.

Com relação às amostras da primeira rota térmica, os espectros que apresentaram sinais que poderiam ser relacionados com a banda *plasmon* foram: T1_{Pt}, T1_{Pt/Ag} e T1_{Ag+Pt} e são apresentados na Figura 24.

Figura 24. Espectros de UV-Vis das absorções da banda plasmon com ajuste de Gaussiana das amostras T1_{Pt}, T1_{Pt/Ag} e T1_{Ag+Pt}.

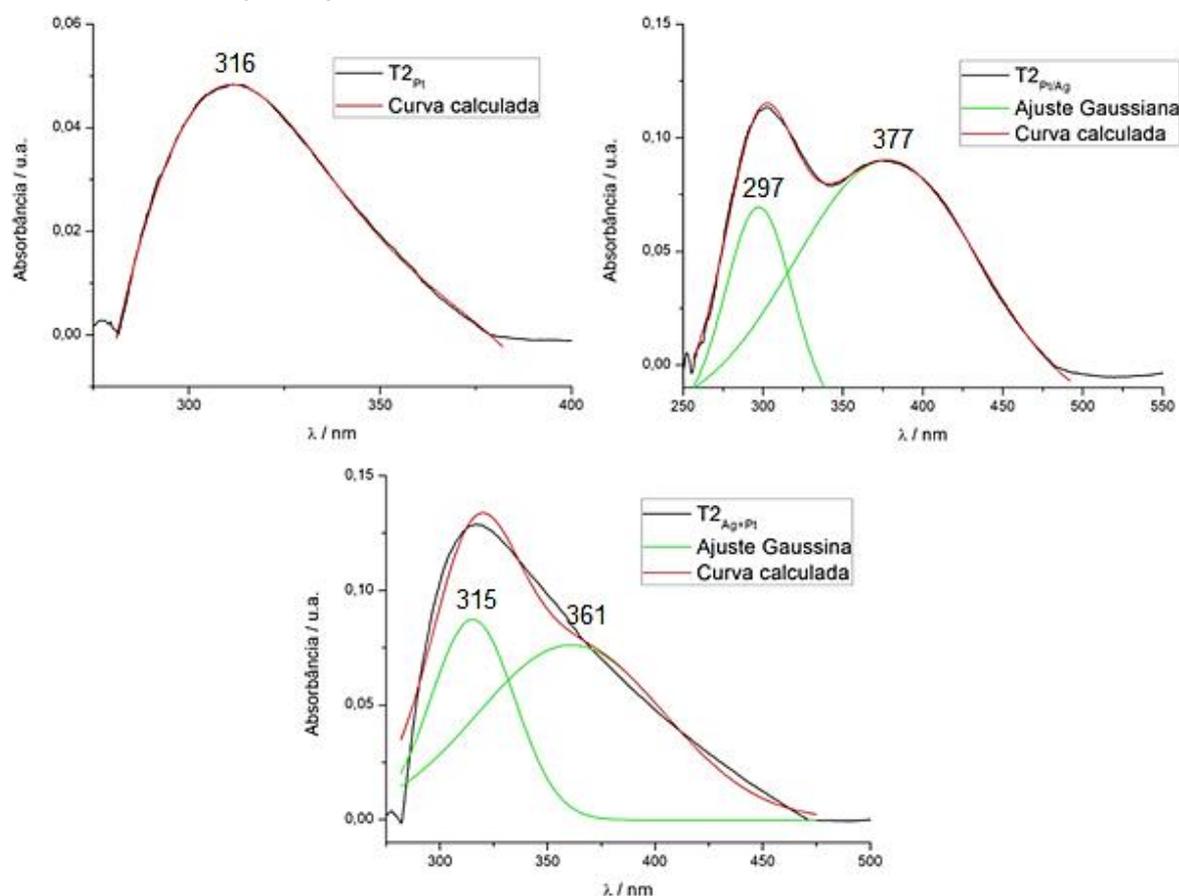


O espectro de absorção UV-Vis da amostra T1_{Pt} apresentou uma banda com máximo de absorção próximo do comprimento de onda de $x_c = 292$ nm e bastante alargada ($w = 74$ nm), porém a medida desta amostra apresentou um forte ruído oriundo do sinal do substrato de sílica, o que pode ter interferido no resultado da medição. O espectro da amostra T1_{Pt/Ag} mostra um máximo de absorção em $x_c = 308$ nm ($w = 50$ nm), região intermediária das bandas de absorção *plasmon* da prata e da platina, podendo estar relacionado com a presença de um material nanométrico bimetálico. Para a amostra T1_{Ag+Pt} os máximos de absorção encontram-se próximos à 309 nm, com $x_{c1} = 296$ nm e $x_{c2} = 324$ nm, mostrando comportamento

similar ao da amostra da rota química Q1_{Ag+Pt} e sendo um indicativo da obtenção de NPs de ambos os metais.

Os espectros obtidos pela segunda rota térmica ilustrados na Figura 25 foram os que apresentaram comportamento mais disforme quando comparado aos demais espectros, lembrando que os filmes foram diferentes daqueles obtidos com APTES hidrolisado (primeira rota térmica).

Figura 25. Espectros de UV-Vis das absorções da banda *plasmon* com ajuste de Gaussiana das amostras T2_{Pt}, T2_{Pt/Ag} e T2_{Ag+Pt}.



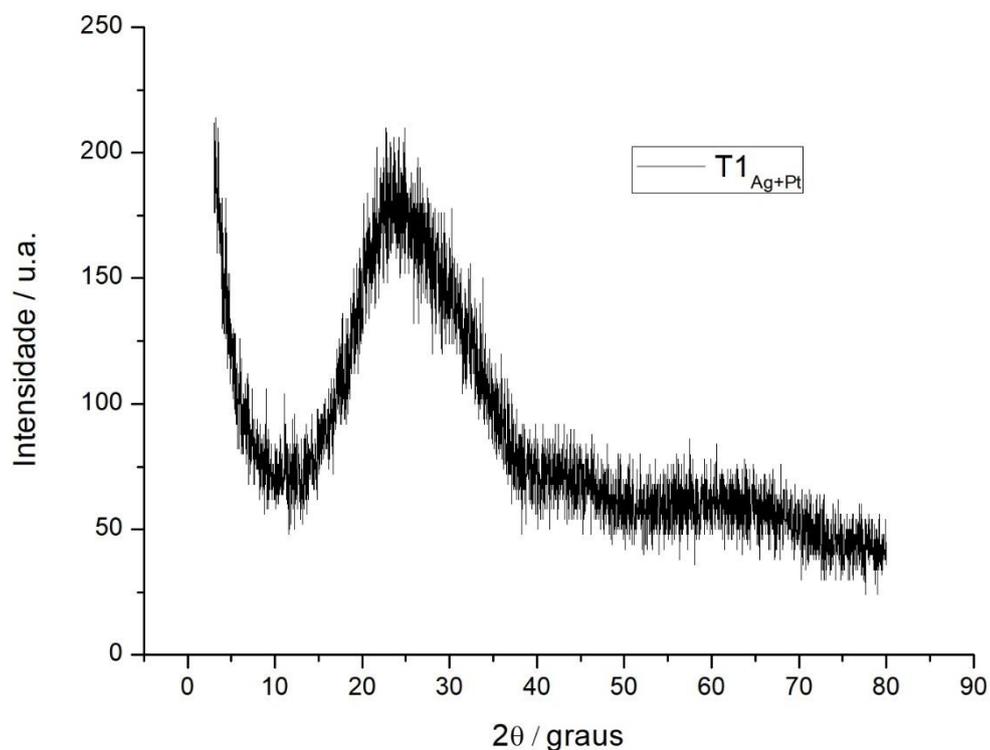
Começando com a amostra T2_{Pt}, a banda de absorção apresentou um alargamento no sentido de maior comprimento de onda, indicando possivelmente uma variação nos tamanhos ou ainda no formato das NPs presentes na amostra. O ajuste para a banda foi feito por meio de duas Gaussianas, e a curva resultante da soma dessas Gaussianas (em vermelho) apresentou um máximo de absorção em 316 nm com largura à meia altura $w = 44$. O espectro da amostra T2_{Pt/Ag} mostra com bastante clareza a formação de duas bandas de absorção, uma de maior intensidade na região de 297 nm e outra mais alargada, com menor intensidade na região 377 nm. Novamente, pode-se propor uma relação com o comportamento do espectro com a

presença de NPs de Ag e Pt e também com a ocorrência de NPs de variados tamanhos e morfologias. Por fim, o espectro da amostra T2_{Ag+Pt} também mostrou o comportamento de alongamento unilateral, com $x_c = 332$ nm e ajuste Gaussiano com dois sinais em $x_{c1} = 315$ nm e $x_{c2} = 361$ nm.

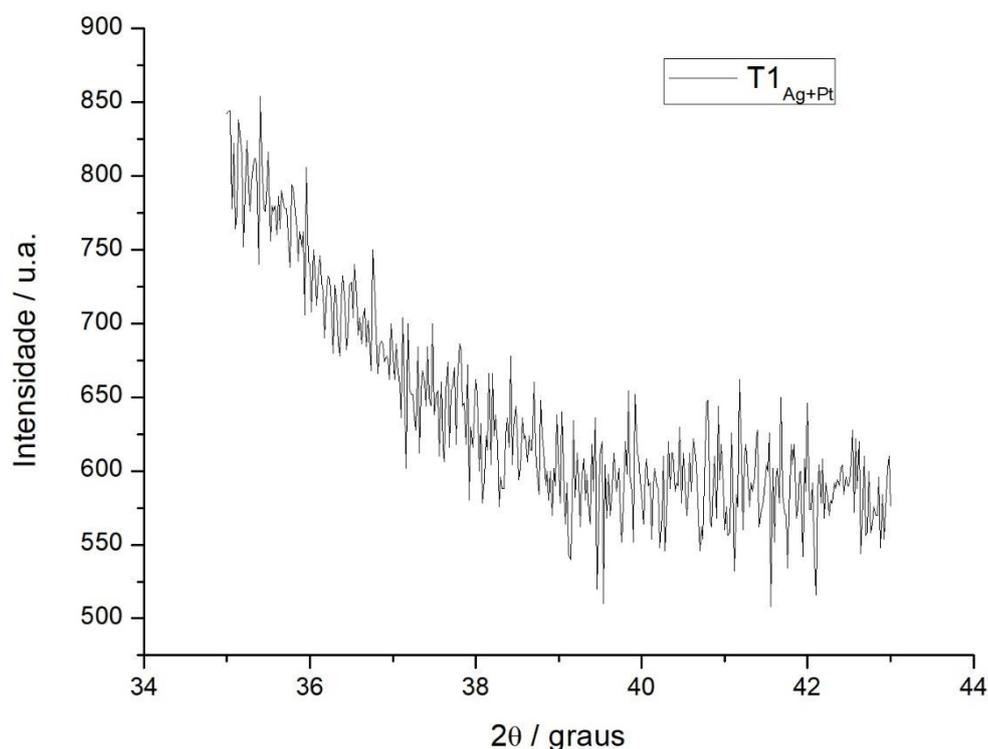
Apesar de um considerável número de espectros no UV-Vis das amostras analisadas terem apresentado dois máximos de absorção próximos às regiões de absorção das NPs puras, não é possível afirmar que tais bandas são referentes à presença de NPs de Ag e Pt ou de NPs bimetálicas Ag-Pt. Para isso, outras técnicas de caracterização precisam ser empregadas para a completa elucidação do sistema que compõe as amostras. De qualquer modo, foi possível propor a existência de NPs metálicas nas amostras analisadas pela observação da formação de banda *plasmon* de superfície nos espectros obtidos através da técnica de espectroscopia no UV-Vis.

5.2 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é um método muito utilizado na caracterização de NPs metálicas pois permite o conhecimento da estrutura cristalina, da composição e ainda de uma estimativa de tamanho das partículas. Para NPs monometálicas observa-se que o pico no difratograma de raios X tende a aumentar a largura e a meia altura quanto menor for o tamanho das partículas. A presença de nanopartículas bimetálicas pode ser investigada através dessa técnica pela observação da formação de picos de difração em uma posição intermediária entre as posições dos picos das partículas monometálicas, evidenciando a formação de uma única estrutura cristalina. Deste modo, era esperado neste trabalho a observação de picos referentes às estruturas cristalinas de NPs monometálicas de Ag e Pt e possivelmente de NPs bimetálicas de Ag-Pt, porém o difratograma de raios X não gerou qualquer resultado referente à essas estruturas, mostrando apenas a interferência do substrato de sílica amorfa, uma vez que os filmes finos obtidos necessitam do uso de um acessório de ângulo rasante para a obtenção de resultados das NPs. O difratograma de raios X da amostra T1_{Ag+Pt} está apresentado na Figura 26, onde observa-se apenas o halo amorfo referente à sílica da lamínula. A amostra T1_{Ag+Pt} foi escolhida para esta técnica pois era a amostra que apresentava um filme aparentemente mais espesso com relação às outras.

Figura 26. Difratoograma de raios X da amostra T1_{Ag+Pt}.

Devido à pequena espessura, o volume de material presente nos filmes finos que interage com os raios X é bastante reduzido quando comparado à materiais em pó, por exemplo, resultando em um sinal difratado de baixa intensidade. Além disso, também devido à mesma característica, o feixe de raios X incidente é capaz de atravessar o filme e interagir com o substrato, causando uma forte interferência no difratograma, como observado na figura anterior. Para contornar o problema, uma nova medida foi realizada, desta vez aumentando o tempo de exposição da amostra ao feixe de raios X e diminuindo o intervalo do ângulo analisado. A Figura 27 mostra o difratograma obtido por meio de uma corrida com acumulação de 5,0 s por ponto.

Figura 27. Difratograma de raios X com acumulação de 5,0s por ponto da amostra T1_{Ag+Pt}.

Novamente não foi possível observar a ocorrência de picos referentes às estruturas cristalinas das NPs ancoradas em sílica pois, mesmo com uma maior exposição da amostra aos raios X, a espessura do filme ainda foi muito pequeno para a formação de qualquer pico de difração. Neste caso faz-se necessário o uso de um acessório para filmes finos, o qual proporciona a incidência do feixe de elétrons em ângulo rasante, diminuindo a profundidade de penetração do feixe e, com isso, diminuindo a interferência do substrato no difratograma. O equipamento utilizado (Shimadzu XRD-6000) possui a possibilidade de uso de acessório para filmes finos, porém a adaptação deste acessório no equipamento ocorre conforme a demanda de medidas, encontrando-se disponível para uso por poucos e breves períodos. Considerando o curto prazo utilizado para a elaboração deste trabalho (cerca de 4 meses), não foi possível realizar as análises das amostras utilizando o acessório. Deste modo, as amostras permaneceram em fila de espera para futuras medições.

Passaremos então para a discussão dos resultados obtidos pela técnica de MET de algumas amostras.

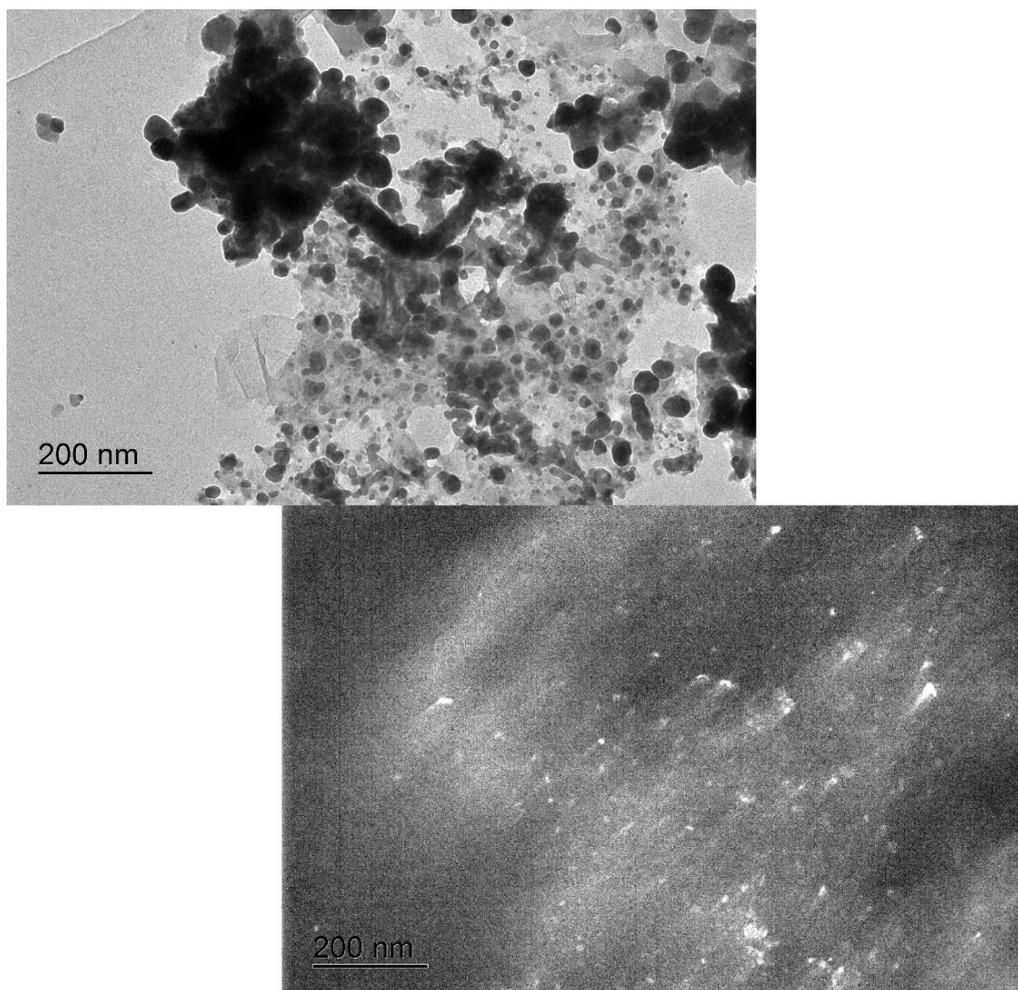
5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para observar a existência, formato e distribuição de tamanho das NPs sintetizadas. Para isso, quatro amostras com maior quantidade/espessura de filme e maior intensidade de absorção *plasmon* no espectro de UV-Vis foram escolhidas, sendo estas: Q2_{Pt/Ag}, T2_{Pt}, T2_{Pt/Ag} e T2_{Ag+Pt}. As imagens obtidas são referentes à projeção bidimensional das amostras analisadas. Apesar da técnica de DRX ainda não apresentar resultados apreciáveis na confirmação da presença de NPs cristalinas, podemos avaliar a obtenção desses cristais com o auxílio de imagens chamadas de “campo escuro”.

Para as imagens convencionais (campo claro) utiliza-se o feixe de elétrons transmitido, sendo que os diferentes contrastes estão relacionados com a densidade eletrônica dos componentes: espécies de menos contraste (mais claras) possuem menos densidade eletrônica, sendo neste caso relacionadas com a presença da sílica e do APTES, e espécies de maior contraste (mais escuras) estão relacionadas com uma maior densidade eletrônica, ou seja, com os metais das amostras obtidas. Uma segunda opção de aquisição de imagens na MET pode ser feita utilizando-se não mais do feixe transmitido, mas do feixe de elétrons difratado pelas fases cristalinas presentes na amostra. Tais imagens são conhecidas como imagens de “campo escuro” e o brilho na imagem revela a presença de materiais cristalinos.

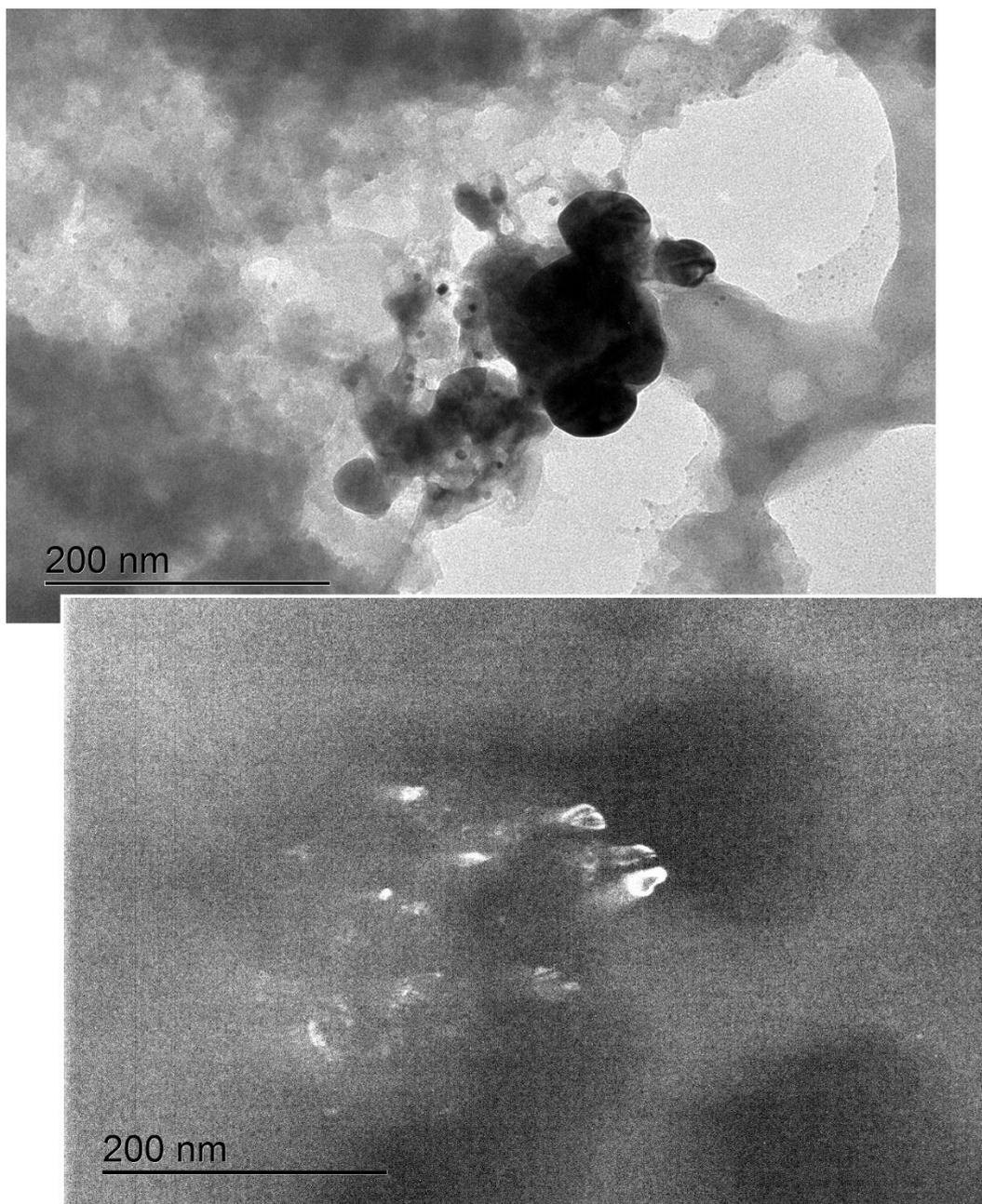
A Figura 28 mostra as imagens de campo claro (acima) e de campo escuro (abaixo) do filme obtido via rota química da amostra Q2_{Pt/Ag}, onde é possível identificar a presença de NPs metálicas (pontos escuros de alto contraste) com uma grande variedade de tamanhos e partículas aglomeradas, assim como a presença de uma estrutura de formato alongado. A imagem de campo escuro evidencia a presença da estrutura cristalina das NPs.

Figura 28. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, do filme raspado da amostra Q2_{Pt/Ag}.



Analisando as imagens de MET obtidas da amostra T2_{Pt} apresentadas na Figura 29, também é possível observar a presença de partículas de variados tamanhos, onde as menores partículas apresentaram variação de tamanho entre 5,2 e 9,5 nm e as maiores partículas exibiram tamanhos entre 37,7 e 68,0 nm, indicando um crescimento descontrolado devido à baixa estabilização das NPs pelo borohidreto de sódio (NaBH₄). A imagem de campo escuro confirma a estrutura cristalina das NPs observadas.

Figura 29. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra T2_{Pt}.

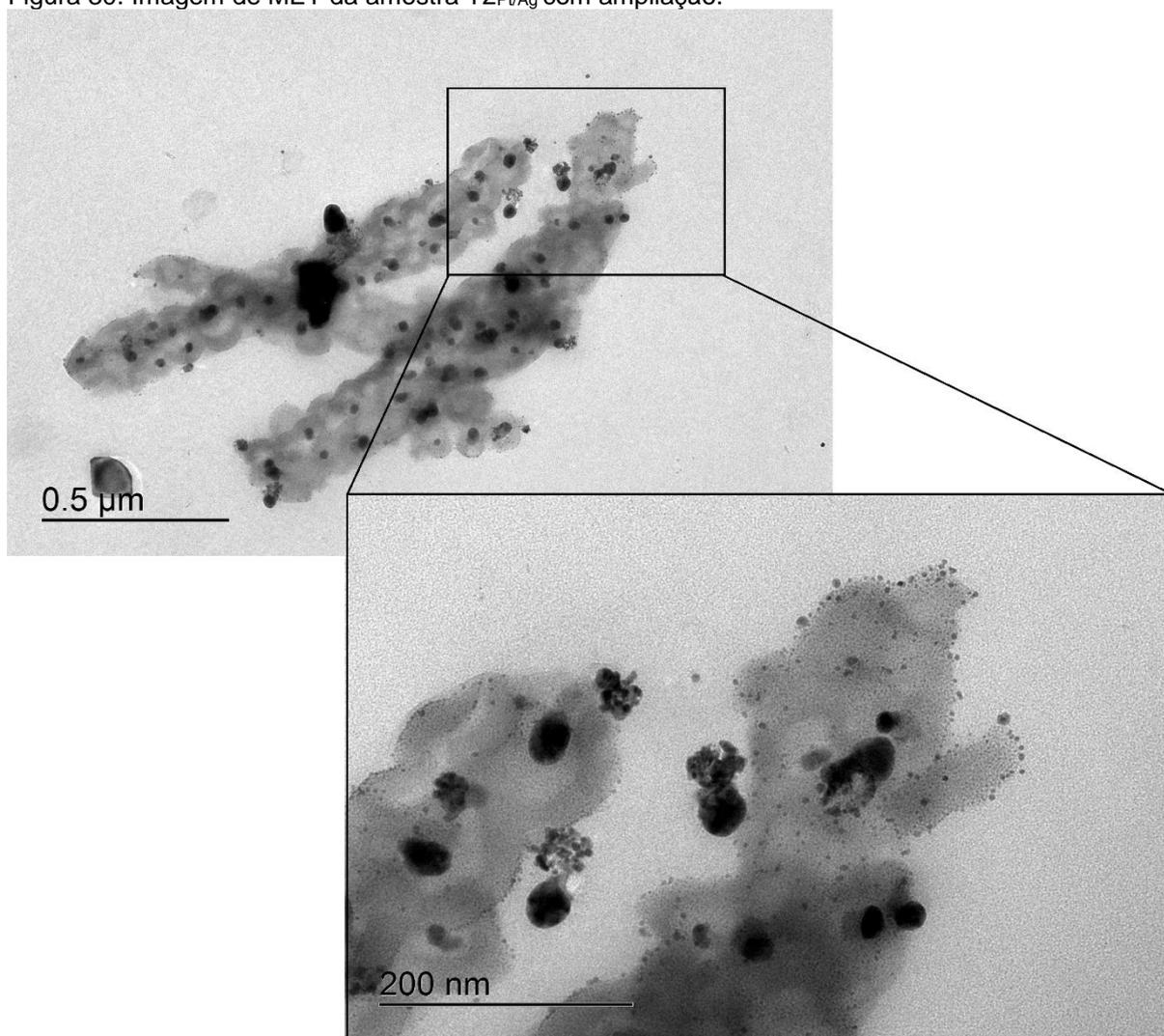


Na região de maior aglomeração de NPs na Figura 29 é possível notar a presença de “linhas” e manchas mais escuras em algumas NPs. Esta característica pode ser um indicativo de ocorrência de defeitos na estrutura cristalina das NPs.

A distribuição de tamanhos das NPs observadas nas imagens da amostra T2_{Pt/Ag} também confirma a falta de controle no crescimento desses materiais, como mostra a imagem da Figura 30. Neste caso, é possível observar a formação de grandes agregados com uma forte diferença de contraste entre o centro e a borda da

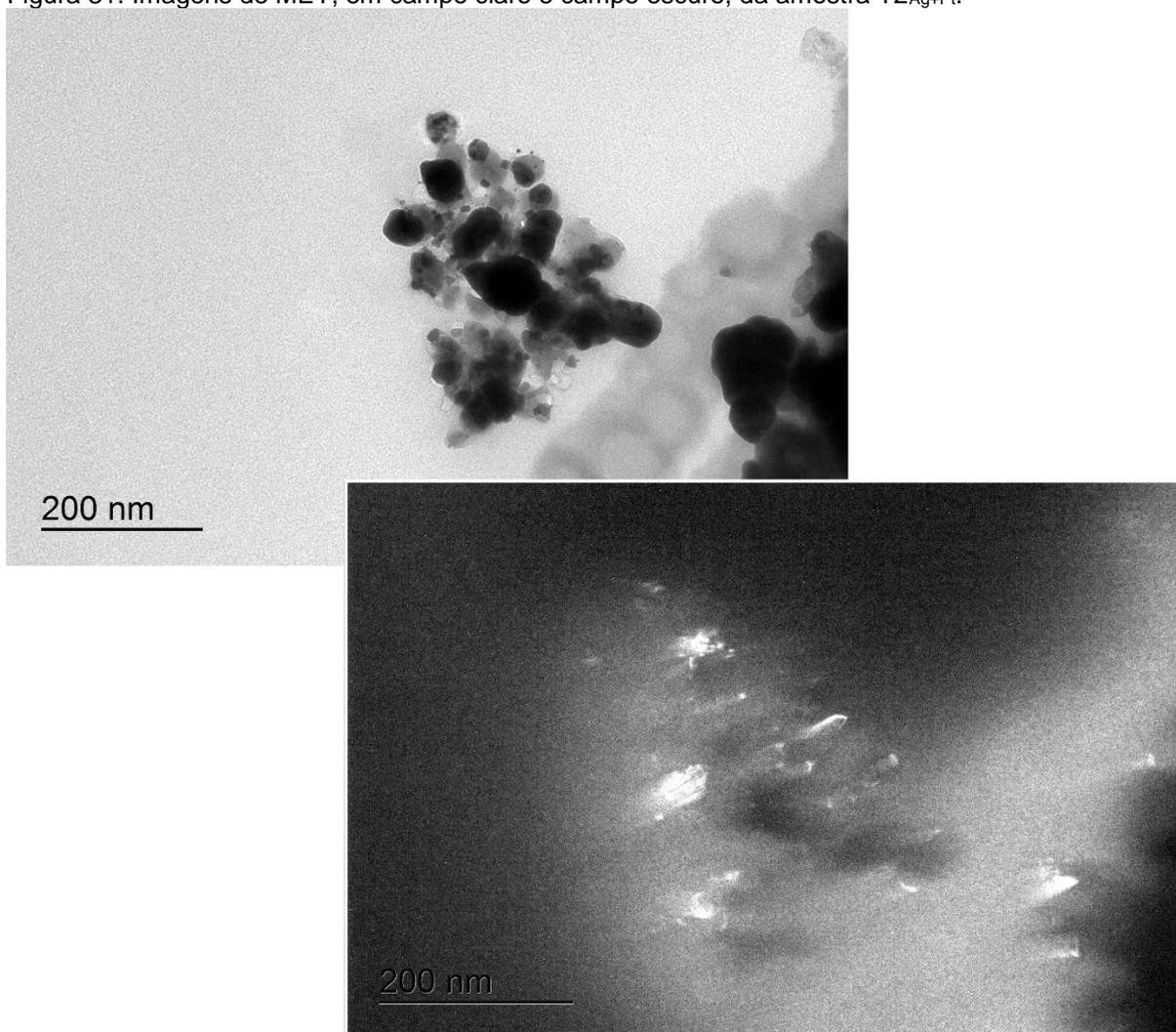
estrutura. É possível propor que as estruturas formadas sejam referentes à estrutura *core-shell*, porém novamente a técnica de MET não é suficiente para elucidar tal estrutura, sendo necessário submeter a amostra a técnicas complementares de caracterização e, nesse caso, medidas de difração de fotoelétrons (XPS) seriam fundamentais.

Figura 30. Imagem de MET da amostra T2_{Pt/Ag} com ampliação.



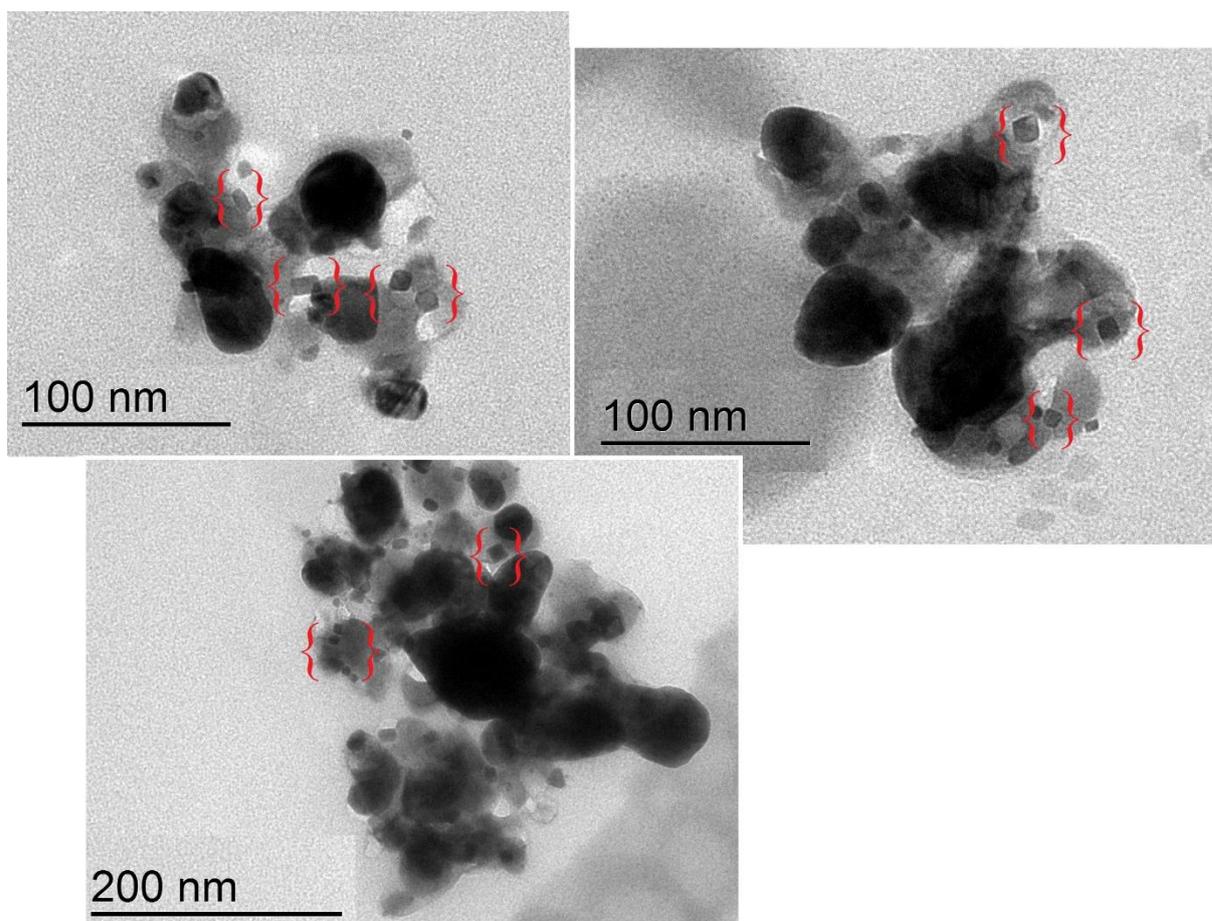
A agregação e a grande variação de tamanhos de partículas também foi observada nas imagens da amostra T2_{Ag+Pt}, como mostram as imagens de campo claro e campo escuro da Figura 31.

Figura 31. Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra T2_{Ag+Pt}.



Com relação a amostra T2_{Ag+Pt}, NPs com formatos diferentes do esférico (ou próximo de uma esfera) foram observadas nas imagens obtidas. As imagens da Figura 32 mostram algumas dessas estruturas, sendo possível identificar NPs com formatos de quadrados, losangos e até mesmo retângulos.

Figura 32. Imagens de MET da amostra T2_{Ag+Pt} evidenciando as estruturas de formato diferenciado.



O controle na forma das NPs formadas está intimamente relacionado com o controle dos parâmetros de síntese (concentração de precursores, agentes redutores e agentes estabilizantes, temperatura, agitação, tempo de reação, entre outras). Segundo Wiley e colaboradores (2006), a formação de nanocubos de prata está diretamente relacionada à velocidade de redução dos íons Ag⁺, onde uma maior velocidade de reação pode dar origem a nanoestruturas cúbicas (WILEY, 2006). Na síntese desta amostra, a etapa de redução ocorre com a presença de ambos os metais/íons na superfície de sílica, desta forma a reação de redução da prata pode sofrer interferência pela atividade catalítica da platina, reduzindo em uma maior velocidade e dando origem às estruturas cúbicas. Desta forma, as bandas de absorção presentes no espectro de UV-Vis da amostra T2_{Ag+Pt} podem ter forte influência dessas NPs de formato não esférico.

Em algumas imagens referentes às amostras Q2_{Pt/Ag} e T2_{Ag+Pt} é possível notar a formação de estruturas similares entre si, apresentando uma variação de contraste em forma de “riscos” escuros, como dito anteriormente. As imagens

ampliadas da Figura 33 e Figura 34 destacam essas estruturas. Tal característica pode ser atribuída à presença dos dois metais na mesma estrutura, neste caso na forma de camadas intercaladas de Ag e/ou Pt. A característica observada pode ser também originária de falhas na estrutura da NP originadas durante a fase de crescimento. Para a confirmação da natureza dessa característica faz-se necessário o uso de técnicas complementares de caracterização como a difratometria de fotoelétrons (XPS) e/ou microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. Os pontos brilhantes nas imagens de campo escuro evidenciam a cristalinidade das NPs observadas.

Figura 33. Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, evidenciando a formação de estruturas diferenciadas, referente às amostras Q2_{Pt/Ag} (em cima) e T2_{Ag+Pt}.

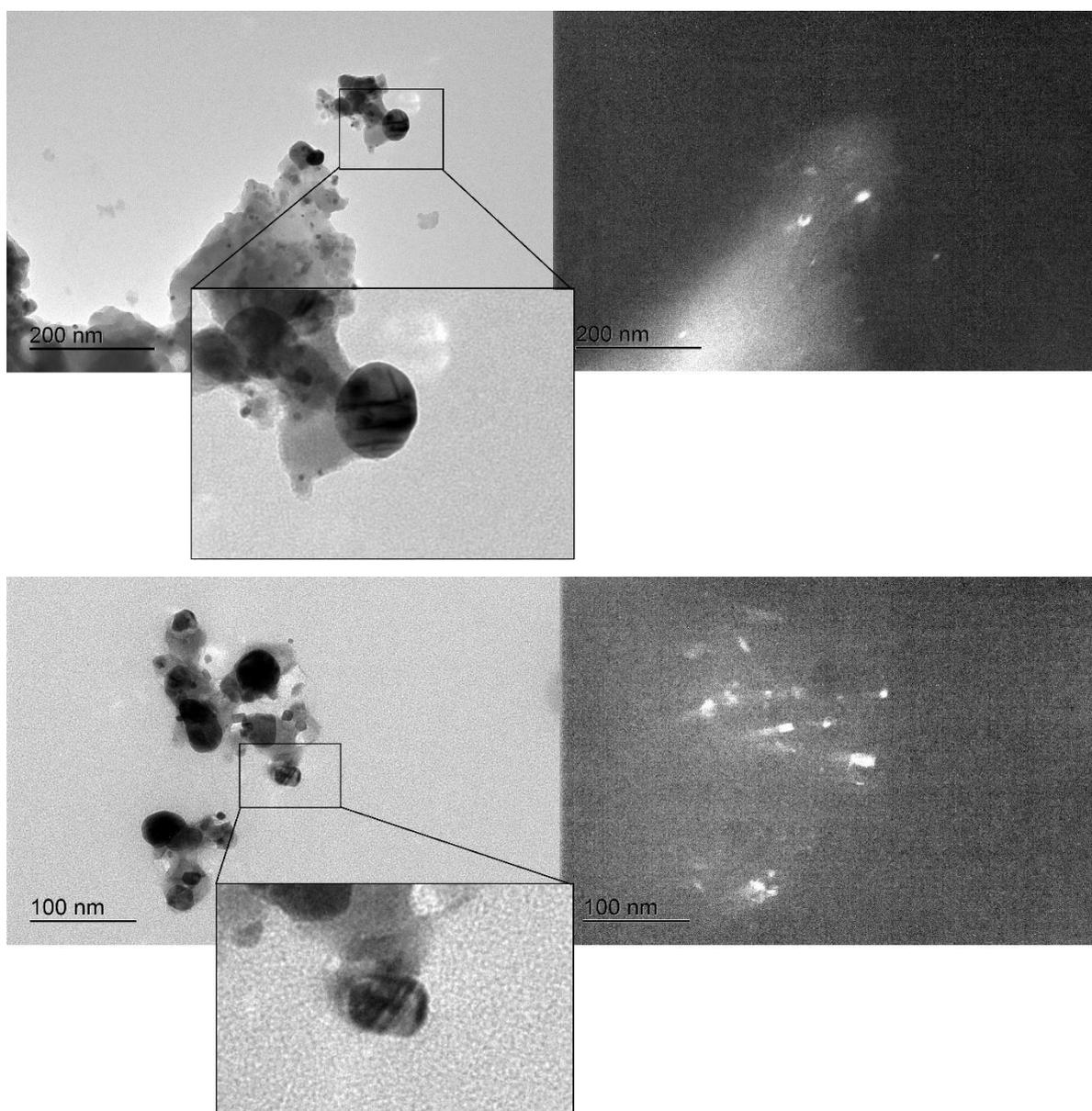
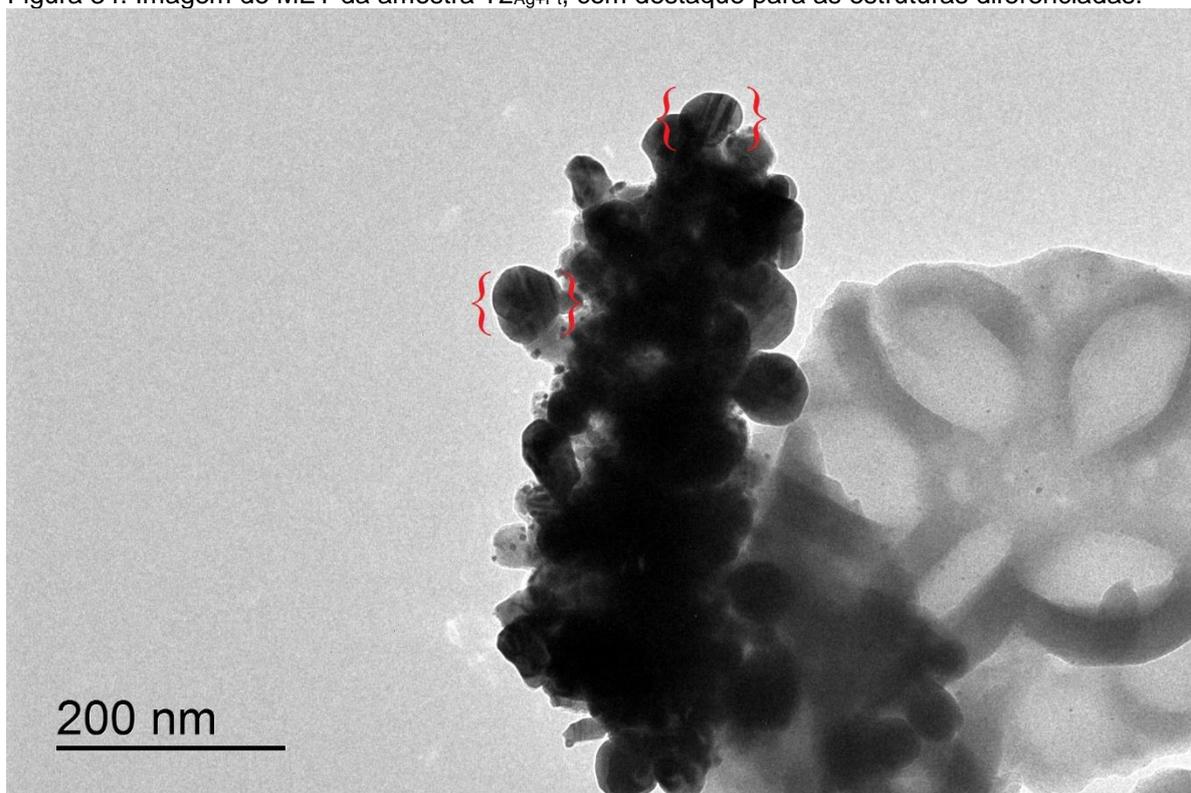
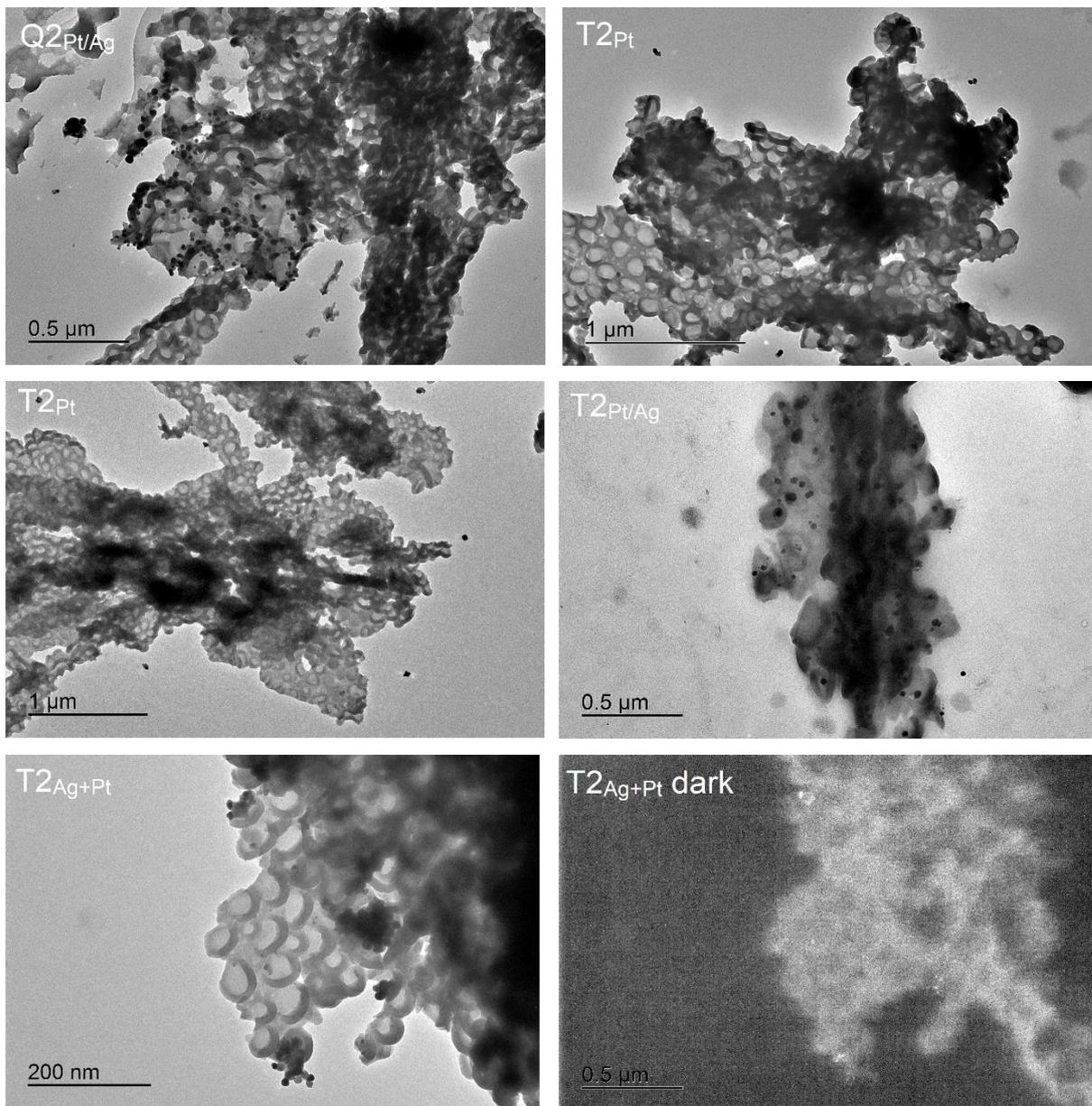


Figura 34. Imagem de MET da amostra T2_{Ag+Pt}, com destaque para as estruturas diferenciadas.



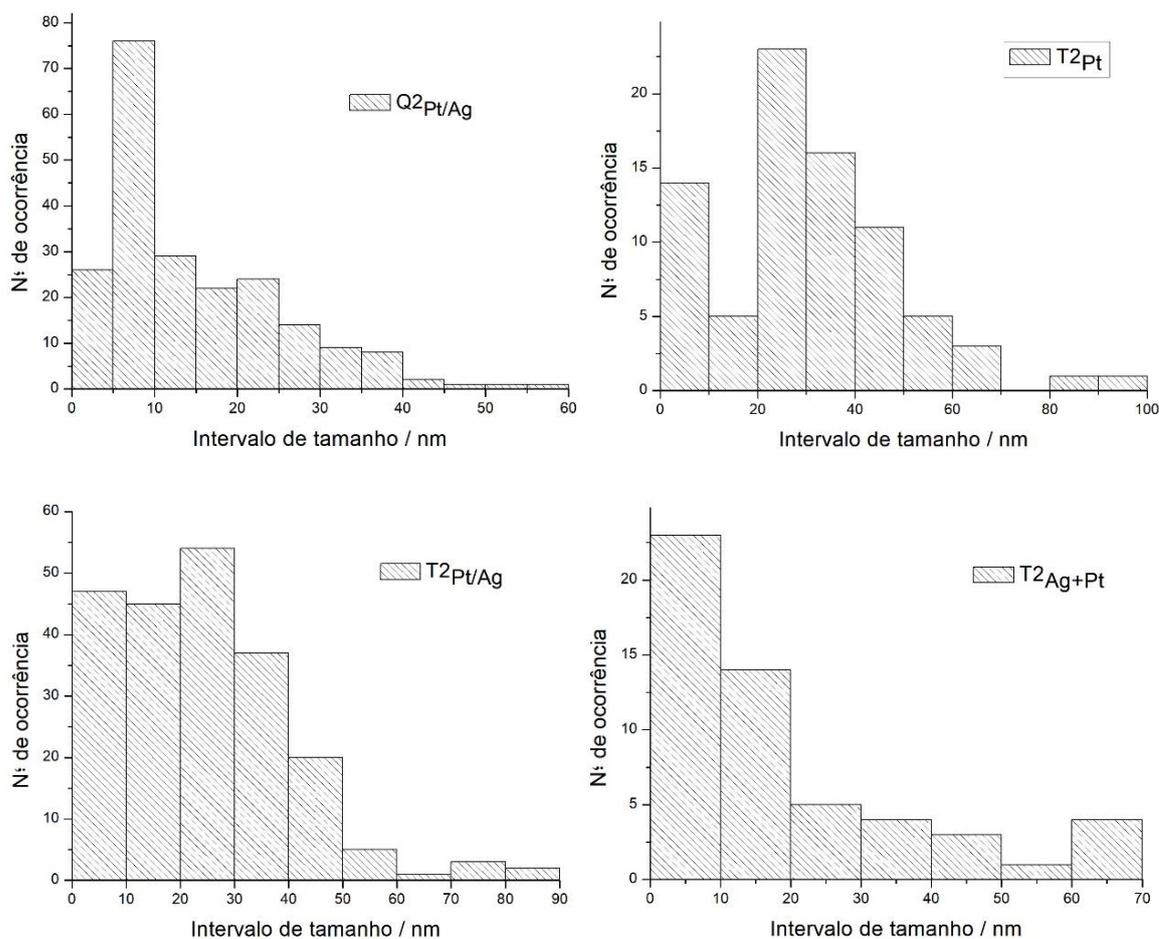
Outra característica presente nas imagens de MET das amostras analisadas foi a presença de grandes estruturas condensadas de material amorfo. A Figura 35 reúne imagens em que esta estrutura de textura “esponjosa” pode ser claramente observada. As amostras que apresentaram uma maior quantidade de imagens relacionadas a esse material foram: Q2_{Pt/Ag}, T2_{Pt} e T2_{Ag+Pt}, ou seja, as amostras que não passaram por tratamento térmico após a funcionalização da lamínula com APTES (rota química) e as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico por um período mais curto de tempo (30 min/200 °C). Já nas imagens da amostra T2_{Pt/Ag}, pouco se observou a presença dessa estrutura, uma vez que a amostra passou por dois tratamentos térmicos consecutivos (30 min/30 min/200 °C) para a redução da platina seguida da redução da prata. Deste modo, pode-se associar a estrutura observada nas imagens ao APTES o qual, nas amostras das rotas térmicas com uma etapa de redução, apresentou pirólise incompleta. Desta forma, conclui-se que o tempo e/ou temperatura empregados na rota térmica deste trabalho não foram suficientes para a completa pirólise do APTES, sendo porém suficiente para a redução dos cátions presentes nas amostras com consequente formação das NPs metálicas.

Figura 35. Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, de variadas amostras com foco na presença de uma estrutura relacionada com a pirólise incompleta do APTES.



Através de medições dos tamanhos dos diâmetros das NPs observadas nas imagens de MET, foi possível a construção de histogramas das quatro amostras com as distribuições de tamanhos, mostrados na Figura 36.

Figura 36. Histogramas das distribuições de tamanhos das NPs presentes nas imagens de MET das quatro amostras analisadas.



A larga distribuição de tamanhos observada nos histogramas das amostras analisadas vai de encontro com o comportamento das respectivas bandas *plasmon* de absorção dos espectros de UV-Vis analisados, as quais apresentam bandas bastante alongadas para maiores comprimentos de onda. Vale ainda mencionar que, com o número baixo de ocorrências (que pode alterar o resultado da distribuição de tamanhos) não foi possível notar um aumento do tamanho das NPs ao compararmos as distribuições de T2Pt/Ag com T2Pt, podendo ser um indício inicial do baixo crescimento das NPs de prata nestas amostras. Isso indica que estudos adicionais, como por exemplo o aumento da concentração de prata na solução precursora das amostras, pode ser necessário para a obtenção de NPs mistas, como sugerido nesse trabalho. Entretanto, nota-se um aumento na ocorrência de NPs nos intervalos de 1 a 20 nm de diâmetro em T2Pt/Ag quando comparada com T2Pt, podendo ser um indício inicial da obtenção de NPs de prata isoladas com diâmetros médios menores que as NPs de platina.

6 CONCLUSÃO

Por meio das análises de espectroscopia no UV-Vis foi possível identificar a banda *plasmon* de absorção de várias amostras, exibindo valores de comprimento de onda para as bandas de absorção variando na região intermediária entre os comprimentos de onda das absorções de NPs de prata e platina, podendo ser um indício da formação de NPs de Ag e Pt.

A técnica de difração de raios X não foi sensível o suficiente para detectar qualquer pico no difratograma que pudesse identificar a presença de estruturas cristalinas referentes às NPs metálicas das amostras, sendo necessárias novas medidas, desta vez utilizando um acessório para filmes finos.

As imagens obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foram essenciais para a identificação da presença, formato e tamanho das NPs sintetizadas. Foi possível também identificar uma grande estrutura condensada referente ao APTES, nas amostras da rota química e da rota térmica onde ocorreu a pirólise incompleta da estrutura de APTES. Imagens de campo escuro comprovaram a estrutura cristalina das NPs formadas.

Considerando que a metodologia utilizada neste trabalho aplicada à obtenção de NPs de platina e NPs mistas de prata e platina é inédita, propõe-se que futuros trabalhos sejam conduzidos de forma que haja uma variação dos parâmetros de reação aqui utilizados, para que assim seja possível relacionar tais mudanças às características e propriedades apresentadas pelo material formado, buscando, desta forma, um minucioso controle de síntese.

As rotas sintéticas utilizadas neste trabalho se mostraram eficazes na obtenção de NPs metálicas ancoradas em substrato de sílica, porém as técnicas de caracterização utilizadas no momento não foram suficientes para comprovar a formação de NPs mistas de prata e platina. Devido à mudança do reagente APTES utilizado nas sínteses, a reprodutibilidade das amostras foi afetada, ficando clara a necessidade de controle rigoroso sob os parâmetros reacionais para uma reprodutibilidade satisfatória.

Para a completa elucidação da composição dos sistemas obtidos, fica clara a necessidade de submeter as amostras a técnicas de caracterização complementares às aqui utilizadas. Desta maneira, as técnicas de microscopia de

força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) podem auxiliar na identificação da composição das amostras, sendo possível também desvendar o tipo de interação entre elas (mistura ou *core-shell*).

REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, J. L.; **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas**, PA. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S.; Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2011.
- CHEN, L.; ZHAO, W.; JIAO, Y.; HE, X.; WANG, J.; ZHANG, Y.; Characterization of Ag/Pt core-shell nanoparticles by UV-vis absorption, resonance light-scattering techniques. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 3, p. 484-490, 2006.
- CREIGHTON, J. A.; EADON, D. G.; Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 87, n. 24, p. 3881–3891, 1991.
- DAO, A., MOTT, D., HIGASHIMINE, K., MAENOSONO, S.; Enhanced Electronic Properties of Pt@Ag Heterostructured Nanoparticles. **Sensors (Basel)**, v. 13, n. 6, p. 7813–7826, 2013.
- FERNANDES, P. E.; **Síntese, caracterização e ação antimicrobiana de nanopartículas de prata**. 87f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.
- FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGITT, C. The Lycurgus Cup- aroaman nanotechnology. **Gold Bulletin**, Marshalltown, v.40, n. 4, p. 270-277, 2007.
- Fu, G.-T.; Ma, R.-G.; Gao, X.-Q.; Chen, Y.; Tang, Y.-W.; Lu, T.-H.; Lee, J.-M.; Hydrothermal synthesis of Pt–Ag alloy nano-octahedra and their enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction. **Nanoscale**, v. 6, n. 21, p. 12310–12314, 2014.
- GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. Fiber optic sensor technology: an overview. **Sensors and Actuators A: Physical**. 82 p. 40-61. 2000.
- HEIDEMANN, B. R.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Functionalized Long Period Grating - Plasmonic Fiber Sensor Applied to the Detection of Glyphosate in Water. **Journal Of Lightwave Technology**, v. 36, p. 1-1, 2017.
- KARTHIKEYAN, B., MURUGAVELU, M.; Nano bimetallic Ag/Pt system as efficient opto and electrochemical sensing platform towards adenine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 163, n.1, p. 216–223, 2012.
- KLIMPOVUZ, C. R.. **Síntese de Nanopartículas de Ouro em Substrato de Sílica por Diferentes Rotas Sintéticas, com Posterior Deposição de Polímero**

Luminescente para Aplicação em Sensores Óticos. 95f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. EUA: **Journal of Physysical Chemistry**, v. 86, p. 3391-3395, 1982.

LIN, C., et al.; A facile approach to prepare silicon-based Pt-Ag tubular dendritic nano-forests (tDNFs) for solar-light-enhanced methanol oxidation reaction. **Nanoscale research letters**, v. 10, n. 1, p. 74, 2015.

LIU, H.; et al.; Stellated Ag-Pt bimetallic nanoparticles: An effective platform for catalytic activity tuning. **Scientific Reports**, v. 4, n. 3969, 2014.

LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. **Materials Today**, v. 7, p. 26-31, 2004.

MARTINS, M.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, 2012.

MEINOL, K.; **Nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas metálicas de ouro e prata em substrato de sílica para futura aplicação em sensores óticos.** Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

MELO JR., M. A. et al. Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: Um Método Simples Para a Introdução da Nanociência em Laboratório de Ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872 – 1878, 2012.

MENEGOTTO, T. **Estudo das Ressonâncias de *plasmon* em filmes silicatos com nanopartículas de Ag interagentes.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2011.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **1-Propanamine, 3-(triethoxysilyl).** Publicado em 2011 pela Secretaria do Comércio dos Estados Unidos, em nome dos Estados Unidos da América. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-aminopropyltriethoxysilane&Units=SI>>. Acesso em 14 de jun 2019.

OLIVEIRA, M. M.; **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades.** 131 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2005.

PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em 14 de maio de 2019.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia.** 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, J. C.; **Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos**. 2016. 127 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2016.

RAO, C.N.R.; CHEETHAM, A.K.; Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2887-2894, 2001.

REYNOLDS JR, R. C. Principles of powder diffraction. In: BISH, D.L.; POST, J.E. (Ed). Modern powder diffraction. Washington: **Mineralogy Society of America**, v. 20, p 1-17, 1989.

RIVERO, Pedro J.; GOICOECHEA, Javier; ARREGUI, Francisco J. Localized Surface Plasmon Resonance for Optical Fiber-Sensing Applications. **Nanoplasmonics-Fundamentals and Applications**. InTech, 2017.

ROCHA, Túlio C. R. **Nanopartículas metálicas anisotrópicas: mecanismos de formação e aplicações óticas**. Tese de Doutorado - Campinas: Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

SANTOS, K. O. **Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas**. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2012.

SCHULZ, P. A. B. O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia. **Física na Escola**, 2005.

TEIXEIRA, R. R.; **Crescimento de Nanopartículas de Prata em Substrato de Sílica para Futura Aplicação em Sensores Óticos**. 2014. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental e Licenciatura em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

TORIGOE, K., NAKAJIMA, Y., & ESUMI, K.; Preparation and characterization of colloidal silver-platinum alloys. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97(31), p. 8304–8309, 1993.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179 – 1201. 1998.

VERMA, P., et al. Enhancement of plasmonic activity by Pt/Ag bimetallic nanocatalyst supported on mesoporous silica in the hydrogen production from hydrogen storage material. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p 10-15, 2018.

WILEY, B. J.; IM, S. H.; LI, Z.-Y.; MCLELLAN, J.; SIEKKINEN, A.; XIA, Y.; Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through

Shape-Controlled Synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110 (32), p. 15666–15675, 2006.

WU, M.-L.; CHEN, D.H.; HUANG, T.C.; Preparation of Pd/Pt Bimetallic Nanoparticles in Water/AOT/Isooctane Microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, n. 1, p. 102-108, 2001.

WU, Ming-Li; LAI, L. B. Syntheses os Pt/Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 224(1), p. 149-157, 2004.

ZARBIN, A. J. G.; Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469 – 1479, 2007.