

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA BASILIO

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MISTAS DE OURO E
COBRE EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO A OBTENÇÃO DE MATERIAIS
COM USO POTENCIAL EM SENSORES ÓPTICOS**

CURITIBA

2022

MARIANA BASILIO

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MISTAS DE OURO E
COBRE EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO A OBTENÇÃO DE MATERIAIS
COM USO POTENCIAL EM SENSORES ÓPTICOS**

**Growth of mixed metallic gold and copper nanoparticles on silica substrate
aiming at the production of materials with potential use in optical sensors**

Trabalho de conclusão de curso de Dissertação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Mestre em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof^a Dr^a Marcela Mohallem Oliveira.

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



MARIANA BASILIO

CRESCIMENTO DE NANOPÁTICULAS METÁLICAS MISTAS DE OURO E COBRE EM SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO A OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM USO POTENCIAL EM SENSORES ÓPTICOS

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Inorgânica.

Data de aprovação: 30 de Setembro de 2022

Dra. Marcela Mohallem Oliveira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Lucimara Stolz Roman, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dra. Renata Danielle Adati, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 26/10/2022.

Dedico este trabalho aos meus avós Pedro e Edite.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Paulo e Noriam e minha irmã Alana por sempre me apoiarem, assim como toda a minha família.

Agradeço a minha orientadora Prof^a Dr^a Marcela Mohallem Oliveira, pela sua dedicação, orientação, carinho e sabedoria com que me guiou nesta trajetória ao longo dos anos.

Aos meus amigos e colegas da UTFPR, por todo o apoio.

Ao pessoal do Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) que sempre me apoiaram e me ajudaram, em especial o Eduardo.

Agradeço ao Professor Aldo e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR, e ao Centro de Microscopia (CME) da UFPR.

Agradeço aos Professores que compõe a banca por aceitarem o convite da minha defesa de mestrado. Agradeço a todos os Professores do Programa de Pós-Graduação da UTFPR.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

BASILIO, Mariana. Crescimento de nanopartículas metálicas mistas de ouro e cobre em substrato de sílica visando a produção de materiais com uso potencial em sensores ópticos. Dissertação. Mestrado em Química - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

Nanopartículas metálicas (NPs) são materiais muito interessantes para aplicação em dispositivos ópticos devido à característica de absorção de plasma, que pode ser entendida como a oscilação ressonante dos elétrons de condução nas NPs estimulados pela luz incidente. É devido a essa ressonância de plasmon que os metais nobres na forma coloidal apresentam coloração diferente. Sensores e dispositivos ópticos podem ter sua sensibilidade e seletividade modificadas e melhoradas pela deposição controlada de nanopartículas na superfície do dispositivo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi focado na síntese e a caracterização de nanopartículas mistas de cobre e ouro depositadas sobre substrato de sílica, e, com controle das variáveis de síntese, comparar propriedades das amostras obtidas visando uma aplicação futura em sensoriamento óptico com este sistema. Para isso as lamínulas de sílica foram funcionalizadas com o 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), as nanopartículas de ouro e cobre foram depositadas na lamínula de sílica de forma simultânea com a funcionalização e a redução dos cátions metálicos foi proporcionada através da rota térmica, foi realizado um estudo a respeito dos precursores para a síntese das nanopartículas de cobre, e caracterizou-se extensivamente as amostras com o auxílio de técnicas físico-químicas de análise, tais como difração de raios X (DRX), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia de força atômica (AFM), técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de microscopia Raman (Raman). Até o momento foi possível a obtenção de um filme de nanopartículas metálicas simples e bimetálicas com sucesso através da rota sintética proposta. Com os resultados aferidos até o momento, podemos observar que os filmes obtidos a partir das nanopartículas bimetálicas de cobre/ouro apresentam características diferentes daquelas oriundas apenas a partir do cobre ou do ouro. Isso permite reconhecer que as propriedades ópticas são diferentes, como visto nas análises de espectroscopia UV-Vis, o que indica leque maior de aplicações em sensoriamento óptico com o uso destes filmes para ampliar a janela de medidas. A rota proposta para a obtenção de filmes de nanopartículas bimetálicas mostrou-se eficiente, resultando em filmes homogêneos dependendo do sal precursor e da concentração das soluções precursores utilizadas. Com a finalização das caracterizações propostas no decorrer deste trabalho, alcançaremos gama importante de características e poderemos, assim, tentar correlacionar as variáveis sintéticas com a qualidade das amostras obtidas.

Palavras-chave: Nanopartículas bimetálicas; Propriedades ópticas; Nanopartículas de cobre; Sensor óptico.

ABSTRACT

BASILIO, Mariana. Growth of mixed metallic gold and copper nanoparticles on silica substrate aiming at the production of materials with potential use in optical sensors. Dissertação. Mestrado em Química - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

Metallic nanoparticles (NPs) are very interesting materials for application in optical devices due to the characteristic of plasma absorption, which can be understood as the resonant oscillation of conduction electrons in NPs stimulated by incident light. It is because of this plasmon resonance that noble metals in colloidal form show different coloration. Sensors and optical devices can have their sensitivity and selectivity modified and improved by the controlled deposition of nanoparticles on the surface of the device. Therefore, the objective of this work was focused on the synthesis and characterization of mixed copper and gold nanoparticles deposited on silica substrate, and, with control of the synthesis variables, to compare properties of the obtained samples aiming a future application in optical sensing with this system. For this, the silica coverslips were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), the gold and copper nanoparticles were deposited on the silica coverslip simultaneously with the functionalization and the reduction of the metallic cations was provided through the thermal route, was carried out a study about the precursors for the synthesis of copper nanoparticles, and the samples were extensively characterized with the aid of physical-chemical analysis techniques, such as X-ray diffraction (XRD), absorption electron spectroscopy in the ultraviolet- visible light (UV-Vis), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman microscopy (Raman) techniques. So far, it has been possible to successfully obtain a film of simple metallic and bimetallic nanoparticles through the proposed synthetic route. With the results measured so far, we can observe that the films obtained from copper/gold bimetallic nanoparticles have different characteristics from those derived only from copper or gold. This allows recognizing that the optical properties are different, as seen in UV-Vis spectroscopy analyses, which indicates a wider range of applications in optical sensing with the use of these films to expand the measurement window. The proposed route for obtaining films of bimetallic nanoparticles proved to be efficient, resulting in homogeneous films depending on the precursor salt and the concentration of the precursor solutions used. With the completion of the characterizations proposed in the course of this work, we will reach an important range of characteristics and we will be able, thus, to try to correlate the synthetic variables with the quality of the samples obtained.

Keywords: Bimetallic nanoparticles; Optical properties; Copper nanoparticles; Optical sensor.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Sensores de Fibra Óptica	18
2.2	Nanomateriais	20
2.3	Nanopartículas Metálicas	23
3	OBJETIVOS	28
3.1	Objetivos gerais	28
3.2	Objetivos específicos	28
4	METODOLOGIA	29
4.1	Materiais e Reagentes	29
4.2	Procedimento Experimental	29
4.2.1	Limpeza das lâminas de sílica	29
4.2.2	Funcionalização da sílica e deposição das nanopartículas metálicas ...	30
4.2.3	Caracterização das amostras	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Considerações gerais	33
5.2	Funcionalização da lamínula com APTES	34
5.2.1	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Vis	35
5.2.2	Microscopia de Força Atômica	36
5.3	Estudo dos precursors para formação de filmes de nanopartículas de cobre	38
5.3.1	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível	40
5.3.2	Difratometria de Raios X com acessório para medida de Filmes Finos	41
5.3.3	Microscopia de Força Atômica	43
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
5.3.5	Considerações Gerais	47
5.4	Síntese dos filmes de nanopartículas bimetalicas	47
5.4.1	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível	49
5.4.2	Difratometria de Raios x dos sistemas bimetalicos	50
5.4.3	Microscopia de Força Atômica	52
5.4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	53
5.5	Considerações finais	56
6	CONCLUSÃO	58

7	TRABALHOS FUTUTOS	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A primeira vez que foi mencionada a possibilidade de manipulação controlada de um átomo ou molécula individualmente ocorreu em 1959, feita por Richard Feynman, que ganhou o Nobel de Física em 1965 por seu trabalho, tonando-se um dos pioneiros que reconheceu o potencial dos materiais em nano-escala. Essa tecnologia, na qual se descreve como acontece a manipulação ou movimentação dos átomos em escala nanométrica e a utilização das suas novas propriedades, é denominada de nanotecnologia. (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015)

Como a nanotecnologia e a nanociência passaram por um desenvolvimento grande e rápido na área da pesquisa e também da aplicação, ela vem despertando cada vez mais o interesse da comunidade científica. (MELO et al., 2012) Devido à nanotecnologia ter um foco nos aspectos multidimensionais dos nanomateriais, focando na sua estrutura, síntese, manipulação e ainda na utilização de suas novas propriedades, ela é considerada uma área interdisciplinar da ciência. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Existem materiais em nano-escala em uma dimensão (nanopontos ou quantum dots), duas dimensões (nanofios e nanotubos) ou ainda em três dimensões (nanopartículas), e cada uma dessas classes pode apresentar características e propriedades distintas e moduláveis. (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015) A escala na qual os nanomateriais apresentam propriedades mais interessantes é geralmente no intervalo entre 1 a 100 nm onde normalmente mudam-se significativamente as propriedades físico-químicas das nanopartículas (NPs) em relação ao sólido estendido (bulk). (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Ao se aproximar da escala nanométrica, a área superficial dos nanomateriais passa a ter influência nas suas propriedades, pois a quantidade de átomos presentes na sua superfície torna-se significativa e fundamental na explicação de seu comportamento. Devido essa grande área superficial, os nanomateriais possuem um grande número de sítios ativos disponíveis para que ocorra a interação com outras espécies químicas. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Conseqüentemente essas partículas possuem propriedades únicas, com grande potencial catalítico e alta reatividade, o que os torna materiais melhores do que o seu material estendido (bulk) do ponto de vista da possibilidade de controle das suas propriedades. (MATSUSHIMA et al., 2012) Fica então evidente que algumas propriedades do material se modificam quando abaixo de determinado tamanho,

chamado de tamanho crítico (ZARBIN, 2007). Assim, como já mencionado, as aplicações das nanopartículas e dos nanomateriais em geral estão crescendo cada vez mais, com as suas propriedades atrativas e diferenciadas, sendo atualmente aplicadas em cosméticos, loções, tintas, produtos de limpeza, catalizadores, semicondutores, etc. (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015)

Nanopartículas metálicas possuem tendência de se aglomerar quando não são estabilizadas, por serem termodinamicamente instáveis. (FRANZOI et al., 2011) Com o intuito de evitar esse problema, criaram-se métodos de síntese que possibilitem a obtenção de NPs com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanhos, fazendo uso de substâncias passivantes da superfície. (CHEN et al., 2017) Devido ao crescimento da nanociência e da nanotecnologia, foi possível obter-se um grande desenvolvimento na capacidade de controlar as microestruturas desses nanomateriais por meio de métodos que possuem uma boa precisão, e, como resultado, consegue-se modificar as propriedades desejadas do material em função do controle de seu tamanho, composição e forma finais (POLUSHKIN et al., 2016).

Top-down e bottom-up são as duas categorias nas quais podemos classificar esses métodos de síntese de nanomateriais. A categoria top-down, também nomeada "de cima para baixo", é aquela onde estão os métodos físicos, onde os nanomateriais são obtidos através do fracionamento de materiais em escala convencional de tamanho, geralmente uma classe economicamente mais favorável, mas sem grande controle na homogeneidade das dimensões dessas partículas. Já na categoria bottom-up, também nomeada "de baixo para cima", onde estão agrupados os métodos químicos, ocorre maior controle no crescimento dessas nanopartículas, que é feito através do controle átomo a átomo ou molécula a molécula, e consequentemente resultando também no maior controle das suas dimensões, obtendo-se resultados melhores do que na categoria anterior em relação à homogeneidade da sua forma e tamanho. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Por meio do controle desses processos de síntese pode-se, por exemplo, obter várias morfologias de um mesmo material, o que também apresenta influência direta nas suas propriedades. (PENG et al., 2015) Para qualquer uma dessas formas de cada substância diferente, existe uma metodologia exclusiva a ser empregada. Assim cada nanomaterial pode ser preparado para uma aplicação específica (RIBEIRO, 2015).

As propriedades ópticas advindas da escala reduzida das dimensões dessas nanopartículas de alguns metais são de grande interesse. (FERREIRA et al., 2016)

Essas propriedades podem ser explicadas por um fenômeno denominado de localized surface plasmon resonance (LSPR), ou, ressonância de plasmon de superfície localizado (RPSL) (MIESZAWSKA et al., 2013). Dessa forma, a variedade de cores que são observadas em nanopartículas de ouro, prata e cobre está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, que entram em ressonância com a luz incidente (MELO et al., 2012).

O requisito para a ocorrência desse processo de ressonância está na relação de dependência das características dielétricas e da densidade dos elétrons livres. Caso sejam excitados através de um campo elétrico externo, esses elétrons irão oscilar de maneira uniforme pela nanopartícula (PEREIRA, 2009). A extensão das nanopartículas é uma das relações de dependência do efeito RPSL, pois à medida que o tamanho das nanopartículas é aumentado, a ressonância acontece em comprimentos de onda maiores ao mesmo tempo em que acontece uma intensificação da banda de absorção de plasmon. Assim como o tamanho das nanopartículas, o RPSL depende do tipo de metal e do formato das nanopartículas (GOUVEA et al., 2011). Como o sinal de RPSL se deve à oscilação de elétrons de superfície, o meio em que as nanopartículas se encontram também tem grande influência na energia da ressonância, o que faz com que sejam interessantes para aplicação em sensores.

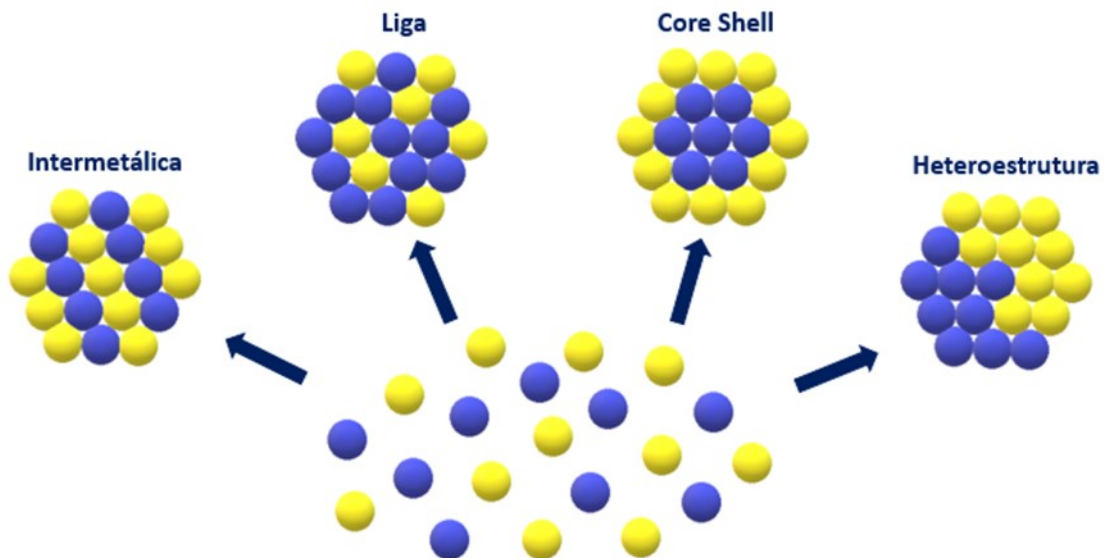
Especificamente as nanopartículas de cobre vêm sendo estudadas intensamente, devido às suas propriedades catalíticas e seu grande potencial reativo. (MATSUSHIMA et al., 2012) Devido à propriedade única da absorção plasmon, tais nanopartículas possuem grande potencial de aplicação em dispositivos ópticos, (SHANTHIL; FATHIMA; GEORGE THOMAS, 2017) Já as nanopartículas de ouro são muitas vezes utilizadas para aplicações biomédicas devido à sua alta biocompatibilidade, estabilidade química e fácil modificação de superfície. Enquanto a prata é mais atrativa para as aplicações em optoeletrônica, dispositivos fotovoltaicos e sensores, em razão do melhoramento plasmônico e eletromagnético na região do visível do espectro eletromagnético. (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015)

Quando as nanopartículas são formadas por dois metais distintos, denominam-se de nanopartículas bimetálicas, apresentando um potencial de ser mais relevante na perspectiva científica e tecnológica do que as nanopartículas monometálicas (FU et al, 2017). Tanto o tamanho quanto os metais que compõem as nanopartículas determinam as suas características e, em vista disso, as nanopartículas bimetálicas introduzem uma tendência de aprimoramento da

ressonância plasmônica, o que possibilita seu uso em ampla variedade de campos, especialmente na área de sensores (NASRABADI et al., 2016).

Certas propriedades desses elementos quando combinados possuem potencial para serem distintos de suas partículas puras, mesmo que esses estudos tenham sido iniciados apenas há uma década (TALAPIN; SHEVCHENKO, 2016). Há várias propostas relativas à manipulação e caracterização de nanopartículas bimetálicas, sendo suas formas mais comuns as ligas, core-shell e agregados de contato (ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2016). Na figura 1 temos a representação das formas mais comuns das nanopartículas bimetálicas.

Figura 1: Representação das formas mais comuns das nanopartículas bimetálicas



Fonte: Autoria Própria

Em função da grande curiosidade e importância dos métodos de preparação, nas características e nas finalidades das nanopartículas bimetálicas nos últimos anos, encontramos essas discussões em diversos trabalhos científicos (AHMAD et al., 2015), onde são abordadas as diferentes rotas de preparação e caracterização das nanopartículas compostas por dois metais distintos (TOSHIMA e YONEZAWA, 1998), abrangendo os nanoclusters (BELLONI, 2006), características plasmônicas de NPs (EUSTIS e EL-SAYED, 2006), nanopartículas bimetálicas utilizadas na remediação de águas subterrâneas (O'CARROLL et al, 2013), nanopartículas bimetálicas adquiridas por procedimentos feitos em meio aquoso (DUAN e WANG, 2013) e a utilização de NPs em bioanálise (PENN et al., 2003).

As sínteses de nanopartículas bimetálicas de ouro e prata são comuns devido ao seu potencial de aplicação, assim como os métodos de síntese previamente conhecidos e suas propriedades físico-químicas melhoradas em comparação as NPs monometálicas desses elementos (PENG et al., 2015b). Já a síntese das nanopartículas bimetálicas contendo cobre são mais escassas, e a maioria refere-se a nanopartículas depositadas em materiais diferentes da sílica, como por exemplo a deposição de Cobre e Paládio e substrato de carbono com o intuito de atuarem como eletrocatalisadores (LIMA, 2022). Outra possibilidade é a deposição de nanopartículas mistas de cobre e ouro em substrato de dióxido de titânio, com o objetivo de se utilizar esse produto final como um catalisador (ALENCAR et al., 2019).

O controle rigoroso sobre os processos de síntese das nanopartículas tais como concentração das soluções precursoras e características do agente estabilizante, levam à produção reprodutível de amostras com um alto grau de homogeneidade tanto de tamanhos quanto de forma. Isso faz com que seja necessário um estudo aprofundado para o aperfeiçoamento significativo na síntese de tais nanopartículas. Vale ainda mencionar aqui que uma das possibilidades de aplicação das nanopartículas metálicas envolve a sua obtenção na forma de filmes, e assim, o aperfeiçoamento da síntese de filmes de nanopartículas é um campo amplo de estudo e de grande relevância atual.

Com isso, este trabalho tem como foco a deposição de nanopartículas mistas de cobre e de ouro sobre substratos baseados em lamínulas de sílica, visando o controle de suas propriedades ópticas em relação às suas formas puras, além de buscar também o aumento da estabilidade de tais sistemas, por meio da combinação dos dois metais, bem como do controle rigoroso dos métodos sintéticos utilizados, otimizando o tempo de síntese e obtendo filmes mais homogêneos. Para o acompanhamento do processo foram utilizados métodos de caracterização para atestar as características e propriedades do nanomaterial obtido. As caracterizações utilizadas foram a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia Raman, a microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-x (DRX), a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sensores de Fibra Óptica

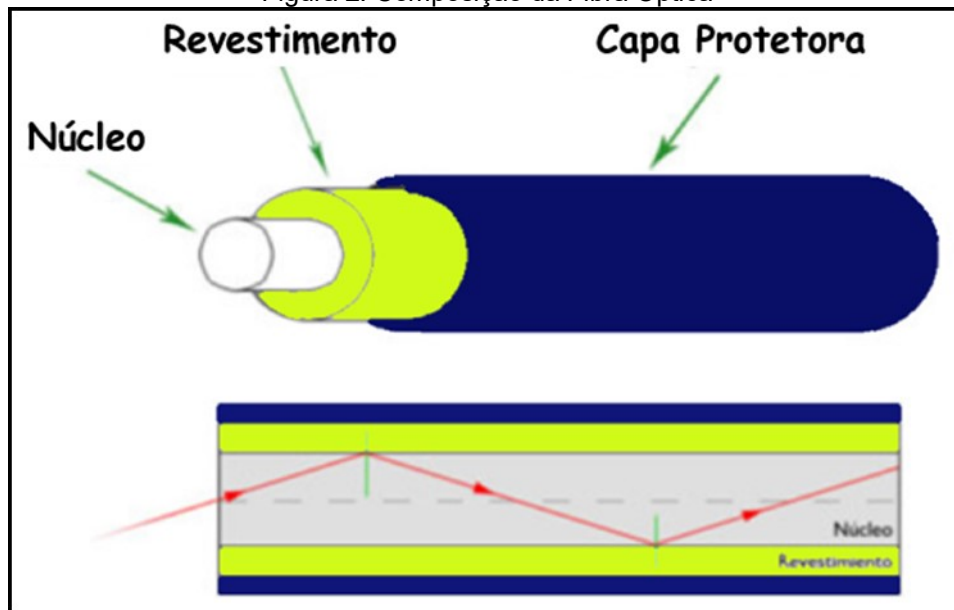
Nos últimos anos, tem havido uma propensão crescente para a utilização de sensores de fibra óptica em razão dos diversos benefícios desta tecnologia. O emprego da fibra óptica tem as vantagens da não interferência eletromagnética, e de ser capaz de transmitir um amplo volume de informações, sem ruído, possuir um isolamento elétrico muito eficiente, e como a temperatura não afeta a fibra, as aplicações são diversas, incluindo ambientes agressivos e de difícil acesso por terem dimensão reduzida, um peso mínimo. (QUERES; TEIXEIRA, 2014)

Atualmente existem dois sistemas de comunicação óptica que são mais empregados, o de fibra à base de polímeros e o de fibra a base de sílica. A capacidade do sistema a base de sílica é mais eficiente para uma instalação mais longa, caso seja uma instalação de curto alcance as fibras poliméricas que são mais baratas já são suficientes. É por meio de um processador químico que a fibra de sílica é formada na indústria. (GONÇALVES, 2016) Outra vantagem da fibra óptica de sílica é que ela é produzida através do precursor quartzo cristalino o qual é muito abundante, inclusive no Brasil. Com isso não existe a necessidade de se preocupar com a escassez de matéria-prima. (RIBEIRO, 1999)

A fibra óptica pode ser utilizada no deslocamento de radiação por distâncias muito longas. Atualmente esse mecanismo já está sendo aplicado em muitas áreas como nas indústrias petroquímicas, telecomunicações, bioquímicas, médicas, entre outras. Essa ampla aplicação de da devido aos diversos benefícios já citados, além de possuir uma alta flexibilidade e de não sofrer com a interferência eletromagnética externa (GOUVEA et al., 2011).

Na figura 2 podemos observar que a fibra óptica é composta de um material com um maior índice de refração (núcleo), o qual é composto por sílica nas fibras de vidro, que é envolvido por outro material (revestimento) que apresenta um menor índice de refração e também é composto por sílica nas fibras de vidro e na sequência uma capa protetora a base de plástico reveste toda a fibra. Ao longo do núcleo a luz vai sofrendo reflexão total e se mantém isolada na fibra por toda a sua extensão, preservando a intensidade óptica por todo o material (OLIVEIRA, 2015).

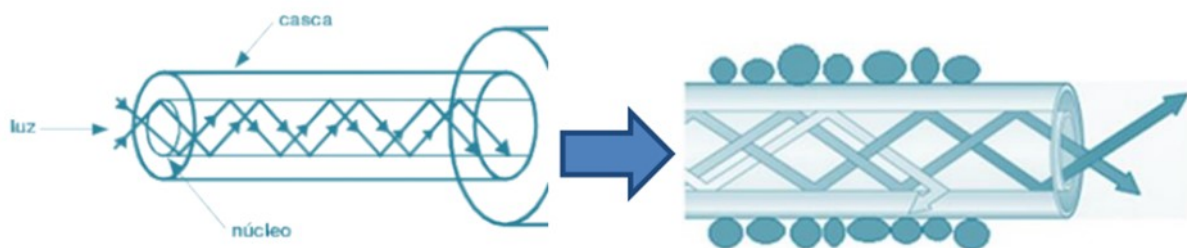
Figura 2: Composição da Fibra Óptica



Fonte: Adaptada de: <<https://www.xatakamovil.com/conectividad/especial-comunicaciones-opticas-ii-que-es-una-fibra-optica-y-como-funciona>>

A sensibilidade de um sensor a base de fibra óptica de sílica pode ser ampliada significativamente através da deposição de nanopartículas metálicas que possuam ressonância plasmônica de superfície como as nanopartículas metálicas de ouro, prata e cobre, na superfície de revestimento dessa fibra, como podemos observar na Figura 3. (PEREIRA, 2019) Assim, a proposta deste trabalho vai de encontro com essa ideia, onde substratos de sílica podem ser usados para a obtenção de filmes de nanopartículas metálicas ancoradas na sua superfície, servindo como modelo para a posterior obtenção na superfície de fibras, que podem ter sua seletividade e sensibilizado ampliadas com a deposição controlada desses nanomateriais, como no trabalho de Heidemann e col., onde nanopartículas de ouro intensificaram a sensibilidade e a ampliaram a seletividade de um sensor óptico de glifosato. (HEIDEMANN et al., 2016)

Figura 3: Esquema de deposição de nanopartículas no revestimento da fibra óptica



Fonte: Pereira, 2019.

A seguir abordaremos com mais detalhamento o tema relacionado aos nanomateriais.

2.2 Nanomateriais

A Química de Materiais é um ramo da Química que obteve o devido reconhecimento muito recentemente, mesmo existindo uma correlação entre as áreas há muito tempo. (ZARBIN, 2007) Com o aumento das aplicações dos materiais nas áreas de nanotecnologia e nanociência, a comunidade científica vem se interessando cada vez mais, pois o controle de parâmetros que têm grande influência nas propriedades de cada material, como tamanho e forma da partícula, organização das partículas (morfologia), presença de defeitos estruturais etc, pode ser conseguindo com a escolha do método de síntese adequado. (Melo et al., 2012)

Sabe-se atualmente que os materiais possuem as suas propriedades extremamente ligadas ao tamanho das partículas que o constitui, com isso as propriedades vão se alterar depois de atingir um tamanho considerado crítico, fato este que é a base da nanotecnologia. As propriedades desses materiais serão diferentes ao reduzirem o seu tamanho abaixo do tamanho crítico, ou seja, um determinado material que se encontre em escala nanométrica contendo ao menos uma das duas dimensões menores que o tamanho crítico, tem propriedades distintas do seu tamanho convencional. Esse material receberá a nomenclatura de nanomaterial, deixando claro que esta nova classe não compreende apenas os materiais com tamanhos em escala nano, mas também devemos incluir a mudança de propriedades para que um material em escala de tamanho reduzida seja considerado um nanomaterial. (ZARBIN, 2007)

Historicamente sabemos que os nanomateriais já eram utilizados mesmo antes do seu conhecimento, e um dos exemplos mais antigos dessas aplicações é o da Taça de Lycurgus (Figura 4), na qual foram incorporadas nanopartículas metálicas de ouro e prata durante a sua fabricação, o que fez com que a taça possuísse propriedades ópticas diferenciadas. Quando a taça é iluminada com uma luz refletida a sua coloração é esverdeada e opaca, mas ao ser iluminada com uma luz transmitida a sua coloração deixa de ser esverdeada e se apresenta em um tom mais avermelhado e translúcido, no fenômeno conhecido como dicroísmo. (MELO et al., 2012)

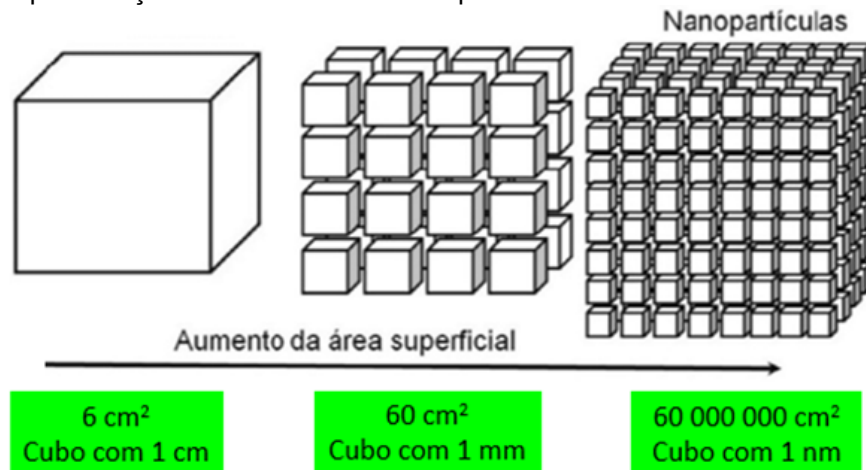
Figura 4: Imagens da Taça de Lycurgus, a) com a luz refletida e em b) com a luz transmitida



Fonte: Klimpovuz, 2018

As diferentes propriedades dos nanomateriais vão se apresentar normalmente ao se atingirem dimensões de 1 a 100 nm. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) A área superficial do material começa a aumentar de maneira significativa ao se aproximar do tamanho da nano escala, dessa forma a porcentagem de átomos existentes na superfície do material começa a ser mais significativa. (NEIVA et al., 2016) Em comparação com o seu sólido estendido (bulk) as nanopartículas vão possuir muitos sítios ativos, os quais vão interagir de maneira significativa com as espécies químicas, devido a esse aumento na área superficial. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Conseqüentemente essas partículas vão apresentar propriedades exclusivas, como alta reatividade e potencial catalítico, apresentando-se com um material excessivamente melhor do que o seu bulk para determinadas aplicações. (MATSUSHIMA et al., 2012) A Figura 5 a diminuição do tamanho desse material e conseqüentemente o aumento da área superficial.

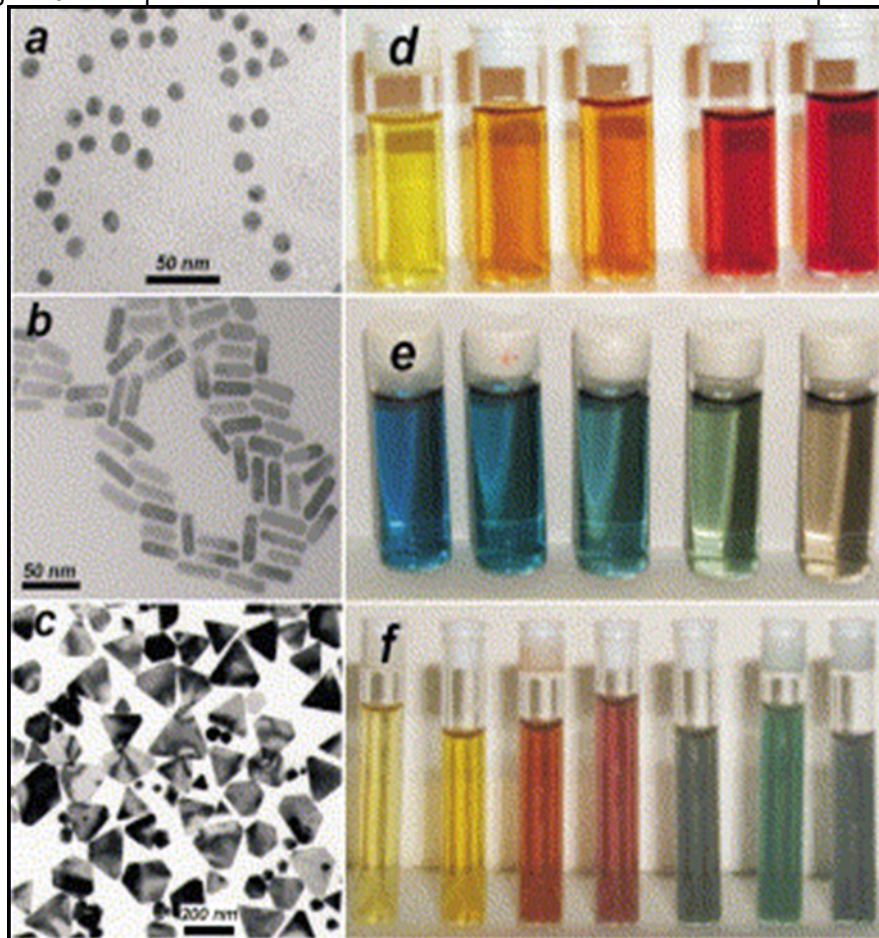
Figura 5: Representação do aumento da área superficial de acordo com o tamanho do material



Fonte: Adaptada de < <https://www.researchgate.net/>>

Existe uma variação de tamanho crítico de acordo com o material e em relação à propriedade de interesse, ou seja, temos uma dimensão crítica para cada propriedade de um mesmo material e um tamanho crítico para uma mesma propriedade, mas para materiais diferentes. As características distintas também estão diretamente relacionadas com o formato desse material ao ser reduzido abaixo do seu tamanho crítico, sendo diferenciadas para diferentes formatos de partículas, como esférico, bastão, prismático, etc. (ZARBIN, 2007) Essas características podem ser observadas na Figura 6 abaixo, na qual a coloração das nanopartículas de ouro são alteradas de acordo com o formato desse material bem como com a variação no tamanho do mesmo.

Figura 6: Nanopartículas de ouro em diferentes tamanho e formatos de partículas



Fonte: Liz-Marzán, Mat. Today, 2, 26, 2004

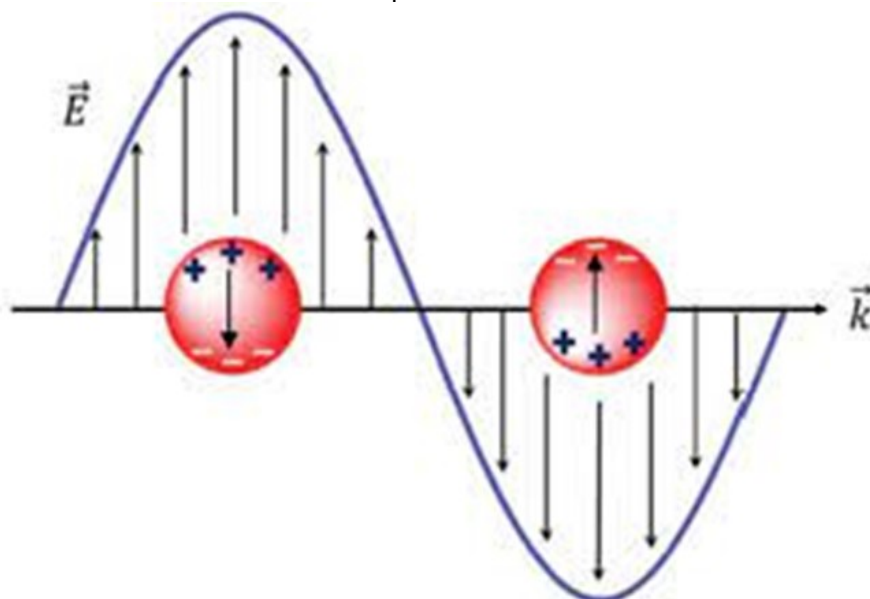
A síntese desses nanomateriais que sejam manipuláveis, em dispersão ou depositados em um determinado substrato sem que se percam as suas propriedades é um grande desafio para a Química de Materiais, já que as nanopartículas possuem a tendência de se aglomerarem e retornarem ao seu tamanho estendido, ou seja

são normalmente instáveis. Devido a isso o controle rigoroso da síntese e sua posterior caracterização é extremamente necessária ao se estudar as propriedades e aplicações das formas, tamanhos, composições, cargas e funcionalidades distintas desses nanomateriais. (TEIXEIRA, 2014)

2.3 Nanopartículas Metálicas

Atualmente existe uma série de nanomateriais de interesse e que já estão sendo muito utilizados quotidianamente. Entre eles estão o grafeno, os nanotubos de carbono e as nanopartículas (NPs). Dentre as NPs, as mais estudadas atualmente são as metálicas, principalmente as compostas por ouro, prata e cobre devido às suas propriedades ópticas únicas. (PEREIRA, 2016) Essas propriedades que ocorrem por causa da escala reduzida de tamanho podem ser explicadas por um fenômeno denominado de ressonância de plasmon de superfície localizada (RPSL). (MIESZAWSKA et al., 2013) Por meio desse fenômeno compreendemos a coloração diversa que apresentam as NPs metálicas que estão ligadas às oscilações dos elétrons de condução, ao entrarem em ressonância com a luz incidente. (MELO et al., 2012) Na figura 7 observamos uma ilustração esquemática desse fenômeno de RPSL nas NPs metálicas.

Figura 7: Representação do fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (RPSL) de uma nanopartícula metálica.



Fonte: <https://www.scielo.br/j/qn/a/tFgyN5FZzwNTSLFhcFY4vWC/?lang=pt>

Alguns metais atraem mais o interesse científico devido a possuírem uma frequência de ressonância de plasmon de superfície localizada na região do visível do espectro eletromagnético, como no caso das nanopartículas metálicas de cobre, ouro e prata. (MARTINS; TRINDADE, 2012) Ao longo dos estudos a respeito do efeito RPSL notou-se que existem algumas condições de dependência para que esse efeito ocorra, sendo eles o tamanho das NPs, a composição, ou seja, o tipo de metal que será utilizado, o formato dessas nanopartículas e o meio em que as mesmas se encontram, e todas essas características vão ser decisivas para determinar as propriedades finais das NPs. (GOUVEA et al., 2011)

Atualmente as nanopartículas metálicas mais utilizadas são as NPs de ouro e prata. As soluções desses sais metálicos que são precursoras para a síntese das NPs apresentam coloração distintas das soluções coloidais das nanopartículas metálicas obtidas, isso se deve a RPSL e ao confinamento quântico. (MELO et al., 2012)

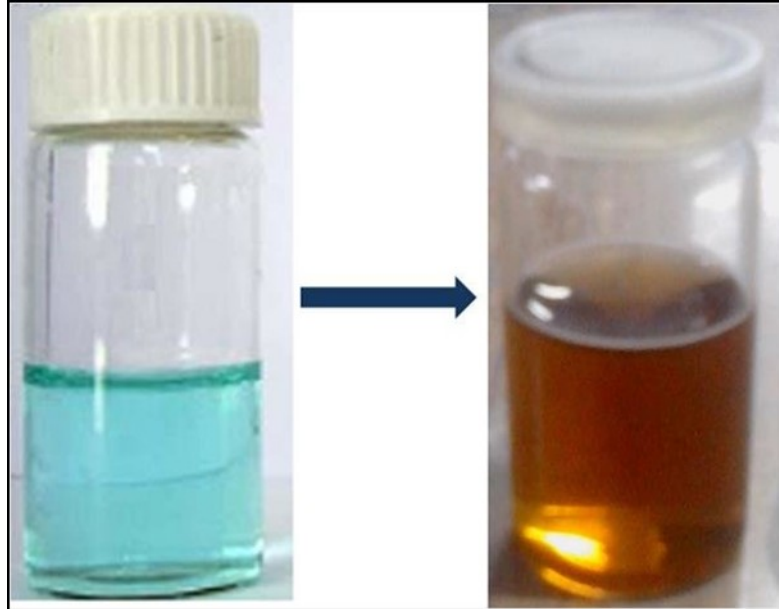
Devido as suas propriedades ópticas que atraem muito o interesse da comunidade científica, as nanopartículas metálicas de ouro e prata já possuem diversas aplicações por causa das suas propriedades únicas do efeito RPSL. Alguns exemplos dessas aplicações são como fotocatalisadores, na bioterapia, em biossensores, em células solares orgânicas, entre outras. (HEIDEMANN et al., 2015) As nanopartículas de ouro possuem diversas aplicações nas áreas biomédicas, devido a facilidade de modificação da superfície das NPs e da estabilidade química. Já as nanopartículas de prata são mais utilizadas em sensores, optoeletrônica e na área fotovoltaica, por causa de um aperfeiçoamento eletromagnético e plasmônico na região visível do espectro eletromagnético. (SRIVASTAVA et al., 2015)

A utilização de nanopartículas de ouro e prata são mais comuns que as NPs de cobre, mesmo assim as NPs de cobre já estão sendo utilizadas amplamente e diferentes áreas, uma delas é a agricultura na qual a nanopartículas de cobre já vem sendo utilizadas como um fungicida há muitos anos. (CARLESSO et al., 2021) Tais NPs também estão sendo utilizadas como catalizadores (TAVERES, 2020), como biocidas (MACHRY, 2020), entre outras.

As nanopartículas de cobre também possuem absorção de ressonância de plasmon de superfície localizada na região do visível, como podemos observar na figura 8 geralmente as soluções precursoras nas NPs de cobre apresentam a coloração azulada e as soluções coloidais de NPs de cobre já possuem uma coloração

mais cobreada, as nanopartículas obtidas nesse trabalho variam entre 14 nm e 55 nm (ZAFAR; SHAHZADI, 2015)

Figura 8: Solução precursora de NPs de cobre com coloração azulada e solução coloidal com nanopartículas de cobre com coloração acastanhada.



Fonte: https://www.researchgate.net/figure/Colloidal-solution-of-copper-nanoparticles-initial-blue-color-turned-red-brown_fig3_284730410

Uma das preocupações na síntese de nanopartículas de cobre é a baixa estabilidade, na qual as nanopartículas possuem a tendência de se oxidarem rapidamente. Com isso, diversos estudos procuram as rotas de síntese que sintetizem as NPs de cobre o mais estável possível sem a necessidade de utilizar uma atmosfera com gás inerte. Uma dessas pesquisas obteve nanopartículas de cobre para serem utilizadas como catalizadores, a síntese foi realizada em meio aquoso e a estabilidade das NPs foi de dois meses frente à oxidação, muito mais que muitas sínteses que geralmente se oxidam em questão de horas pós síntese. Neste trabalho, os autores utilizaram o ácido ascórbico-L, que é a vitamina C, tanto como agente redutor na obtenção das partículas quanto como agente estabilizante da superfície das nanopartículas, sendo que esse sistema teve sua estabilidade aumentada quando comparado com outros sistemas preparados de maneiras diferentes. (JAIN et al., 2015)

Outra área de grande interesse da síntese de NPs de cobre bem como as demais nanopartículas com composições distintas, é a síntese de filmes finos de nanopartículas de cobre, as quais podem ter diversas aplicações, uma de grande

interesse científico é como um catalisador para a síntese de grafeno (GARNICA, 2017) e se a síntese ocorrer ancorado em sílica (MARTÍNEZ et al., 2000) o material final pode ser utilizado para modificar a superfície de sílica de sensores a base de fibra óptica, melhorando a sensibilidade e ainda a seletividade dos mesmos.

Se as nanopartículas metálicas já possuem um grande interesse científico, as nanopartículas bimetálicas podem ser muito mais atrativas. As NPs bimetálicas são nanopartículas formadas por dois metais distintos. (FU et al., 2017) Essas NPs começaram a ser estudadas bem recentemente, e acredita-se que as propriedades desses materiais serão de grande interesse e diferentes do que as NPs metálicas puras. (TALAPIN; SHEVCHENKO, 2016) As nanopartículas bimetálicas podem ser sintetizadas de diversas formas, mas as mais comuns são as ligas, core-shell e agregados de contato. Essas nanopartículas bimetálicas possuem a tendência de otimizar o efeito da RPSL, o que possibilita a aplicação em diversas áreas, especialmente na área de sensores e ainda no aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos (NASRABADI et al, 2016).

Devido as muitas possibilidades de aplicação nessas nanopartículas, já tem sido estudado diversos métodos de síntese e caracterização das principais propriedades físico-químicas adquiridas, utilizando principalmente NPs bimetálicas de ouro e prata. (PENG et al., 2015) Já nanopartículas bimetálicas contendo cobre em sua composição são mais raras, mas na sequência podemos observar alguns trabalhos com a obtenção das mesmas.

As nanopartículas de cobre já vêm sendo empregadas como catalisadores de diversas reações, com o intuito de ampliar esse potencial catalítico, Olekaszyszen e colaboradores (2019) focaram na síntese nanopartículas bimetálicas de paládio e cobre. As estruturas obtidas foram do tipo core-shell, apesar de desempenharem o papel proposto como catalisadores, tais estruturas das NPs bimetálicas não impediram a oxidação do cobre.

Outra aplicação das nanopartículas bimetálicas de paládio e cobre foi focada no seu uso como eletrocatalisadores na produção de energia limpa e renovável, por meio da produção de hidrogênio e em células à combustível. Para tal, as nanopartículas bimetálicas de Pd/Cu foram ancoradas em carbono, sendo que o estudo foi realizado com diversas proporções de ambos os metais, com isso foi possível concluir que os eletrocatalisadores a base de NPs de Pd/Cu possuem atividade catalítica eficiente na produção de hidrogênio. (LIMA, 2022)

Nanopartículas bimetálicas contendo cobre também estão vem sendo utilizadas como fotocatalisadores. Contreras e col. (2021) sintetizaram nanopartículas bimetálicas de ouro e cobre para serem utilizadas como fotocatalisadores suportadas em um substrato de dióxido de titânio. As pesquisas demonstraram que a síntese ocorreu e as nanopartículas bimetálicas apresentaram a atividade catalítica desejada.

Baseando-se nos trabalhos já realizados, tanto da literatura científica quanto nos trabalhos já desenvolvido no GQNano, propõem-se aqui a síntese de nanopartículas monometálicas e bimetálicas de cobre e ouro ancorados em sílica para o futuro aperfeiçoamento da sensibilidade de sensores de fibra óptica.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Síntese e a caracterização de nanopartículas mistas de cobre e ouro depositadas sobre substrato de sílica, e, com controle das variáveis de síntese, comparar propriedades das amostras obtidas visando uma aplicação futura em sensoriamento óptico com este sistema. Constituem-se como padrão para apresentação de trabalhos acadêmicos:

3.2 Objetivos específicos

- 1) Funcionalizar as lamínulas de sílica com o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES);
- 2) Depositar as nanopartículas de ouro e cobre na lamínula de sílica variando-se a ordem de deposição dos diferentes metais propostos;
- 3) Aperfeiçoar a metodologia da deposição de nanopartículas variando concentração e temperatura do meio, visando obtenção de propriedades ópticas controladas;
- 4) Comparar as metodologias de deposição das nanopartículas de ouro e cobre e de sua mistura;
- 5) Testar a reprodutibilidade da amostra com os filmes de melhor qualidade óptica;
- 6) Caracterizar extensivamente as amostras com o auxílio de técnicas físico-químicas de análise, tais como difratometria de raios X (DRX), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia de força atômica (AFM) e técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e Reagentes

As lamínulas utilizadas foram da marca Kasvi, possuindo uma área 22 x 22 mm. Para a lavagem das lâminas foi utilizado ácido nítrico 65% PA (Qhemis). Para a 1ª etapa da funcionalização da sílica das lâminas foi utilizado uma solução piranha contendo ácido sulfúrico PA (Neon) e peróxido de hidrogênio (Neon). Para a 2ª etapa foi utilizada uma concentração de 0,5 mol.L⁻¹ de (3-Aminopropil) trietoxissilano (>98% Sigma-Aldrich) em tolueno P.A. (Dinâmica – Química Contemporânea Ltda.), assim como os metais foram preparados nessa mesma solução, usando ácido tetraclore aurico (>49% de ouro Sigma-Aldrich), cloreto de cobre (II) PA (Alphatec), sulfato de cobre (II) PA (Alphatec) e nitrato de cobre (II) PA (Alphatec). Para redução do cátion e consequente obtenção dos nanomateriais metálicos foi utilizado o método térmico.

4.2 Procedimento Experimental

As etapas de limpeza (item 4.2.1), funcionalização (item 4.2.2) e deposição das nanopartículas de ouro (item 4.2.2) foram exaustivamente estudadas por Pereira (2013) do Grupo GQNano. Já a etapa de deposição das nanopartículas de cobre (item 4.2.2) foi baseada no estudo de Matsushima (2012). Estes trabalhos serviram como apoio na produção deste experimento.

4.2.1 Limpeza das lâminas de sílica

Primeiramente as lâminas foram lavadas com detergente comum e em seguida deixadas em molho com EXTRAN (10%) a uma temperatura entre 90 °C e 100 °C durante duas horas. Depois desse procedimento, as lâminas foram lavadas com HNO₃ 0,2 mol.L⁻¹ durante três horas em uma temperatura de 90 °C. Após a lavagem, as lâminas foram armazenadas em HNO₃ 0,2 mol.L⁻¹. Antes do uso as lâminas foram lavadas com água deionizada e acetona, e em seguida secas com ar quente. A figura 9 demonstra as etapas da limpeza das lâminas.

Figura 9: Etapas de limpeza das laminas de sílica



Fonte: Autoria Própria

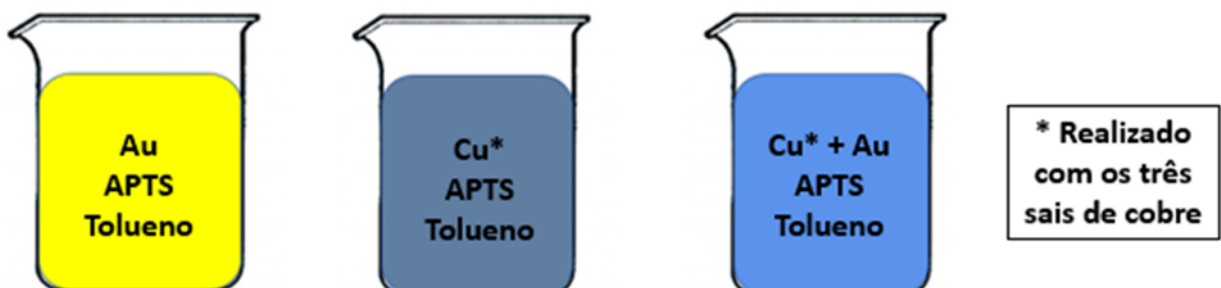
4.2.2 Funcionalização da sílica e deposição das nanopartículas metálicas

Após a secagem, as lâminas foram mergulhadas em solução piranha 2:1 (H₂SO₄ concentrado e peróxido de hidrogênio, respectivamente) em volume por 30 minutos. Elas foram novamente enxaguadas com água deionizada e acetona e depois secas com ar quente.

Para a funcionalização da sílica e deposição das nanopartículas simultaneamente foi utilizado o APTES com concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e os metais nas seguintes concentrações 5.10⁻² mol.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹ e 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ de H_{AuCl₄}, 1.10⁻² mol.L⁻¹, 1.10⁻³ mol.L⁻¹ e 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ de Cu(NO₃)₂, 1.10⁻² mol.L⁻¹, 1.10⁻³ mol.L⁻¹ e 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 1.10⁻² mol.L⁻¹, 1.10⁻³ mol.L⁻¹ e 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ de CuSO₄, usando como solvente o tolueno. Após o preparo das soluções metálicas foi acrescentado o APTES.

As lamínulas foram mergulhadas por um período de 1,5 horas nas soluções de acordo com o esquema da Figura 10, uma amostra preparada apenas com ouro e APTES, outra apenas com cobre e APTES e uma terceira com cobre, ouro e APTES, todas as soluções com cobre foram realizadas em triplicata para contemplar os três sais de cobre utilizados, durante o período de duas horas a aproximadamente 60 °C em banho-maria e em seguida foram lavadas com tolueno para a retirada do excesso de APTES.

Figura 10: Soluções preparadas para a funcionalização da sílica e deposição das nanopartículas



Fonte: Autoria Própria

Para que ocorresse a redução dos metais foi utilizado o método Térmico apenas, no qual as lamínulas recém lavadas serão levadas a mufla a 250°C por cerca de 15 minutos até que ocorra a redução dos metais.

4.2.3 Caracterização das amostras

As amostras que obtiveram os melhores resultados com filmes visualmente mais homogêneos e estáveis foram caracterizadas com o auxílio de técnicas físico-químicas de análise, sendo elas: difração de raios X (DRX), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia de força atômica (AFM) e técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Tabela 1 mostra as caracterizações utilizadas e a sua finalidade, assim como a localidade de cada um dos equipamentos utilizados.

Tabela 1: Análise e finalidade das caracterizações e a sua localização.

Análise	Finalidade	Localidade
UV-Vis	Verificar a banda <i>plasmon</i> (RPSL)	UTFPR
AFM	Verificar o tamanho, formato e uniformidade do filme	UTFPR
DRX	Verificar a mistura metálica do ouro e do cobre	UFPR
MET	Verificar o formato e o tamanho das NPs	UFPR

Fonte: Autoria Própria

Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Todas as amostras foram caracterizadas por esta técnica para a constatação das bandas de ressonância plasmônica das amostras. Para esta técnica foi preparada uma lamínula que passou pela etapa de lavagem e de funcionalização da sílica para ser utilizada como branco para minimizar o efeito da absorção da sílica da lamínula, pois essa banda poderia interferir no espectro das amostras. O equipamento utilizado para a realização desta técnica foi o espectrômetro de varredura *Varian Carry 50Conc*, na região de 300 nm a 900 nm, da LAMAQ-UTFPR.

Difratometria de Raios X de Pó

Algumas das amostras foram analisadas pela técnica de difratometria de raios x para caracterizar os materiais cristalinos e o tamanho do cristalito. Para a análise de difratometria de raios X foram utilizadas as lamínulas das amostras em um intervalo de 2θ de 32° a 42° . O equipamento utilizado para se obter os difratogramas das amostras foi o *Shimadzu XRD-6000* do grupo GQM da UFPR com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), operando com voltagem de 40kV, corrente de 40mA, acumulação para leitura a cada 10,0 segundos e o acessório de ângulo rasante utilizado foi o THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$.

Microscopia eletrônica de transmissão

Algumas das amostras foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) para determinar o tamanho e o formato das nanopartículas da amostra. Para a preparação das amostras foi utilizado a raspagem dos filmes da amostra seguida da sua dispersão em acetona PA, onde foram gotejadas em uma grade de cobre recoberta com um filme fino de carbono. Para finalizar a etapa de preparo da amostra, esperou-se um dia para que todo o solvente evaporasse para análise. O equipamento utilizado para a obtenção das imagens das amostras foi o microscópio eletrônico de transmissão *JEOL JEM 1200* do CME da UFPR, com voltagem de 80 kV e 110kV.

Microscopia de Força Atômica

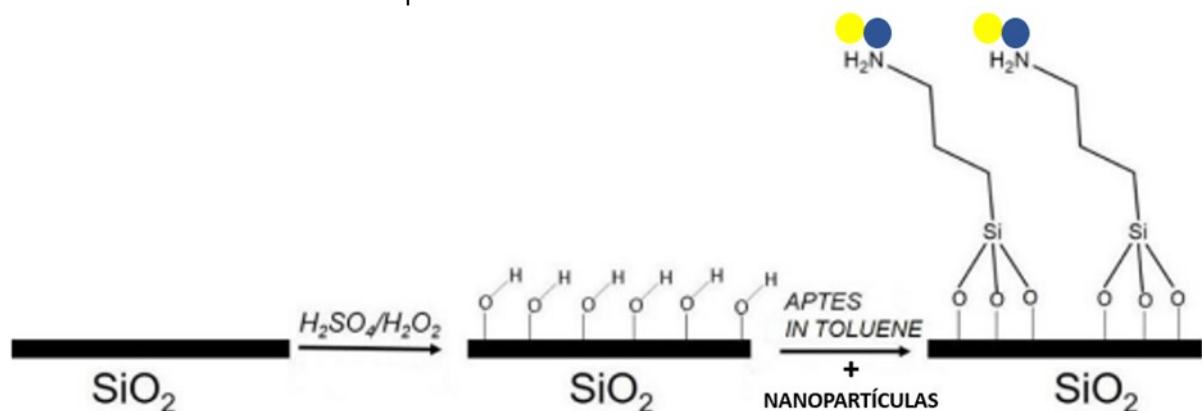
Algumas amostras foram caracterizadas pela microscopia de força atômica (AFM), para verificar a dimensão, formato e uniformidade dos filmes obtidos. Para esta técnica foi utilizado um pedaço de cada amostra. O equipamento utilizado foi o Microscópio de Força Atômica (AFM), disponível no LAMAQ da UTFPR, com um *cantilever* com ponta de silício de raio médio de 10nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Considerações gerais

A rota proposta para a obtenção dos filmes de nanopartículas (NPs) bimetálicas ancoradas em substrato de sílica já foi previamente estudada em trabalhos do GQNano (PEREIRA, 2017). Entretanto, o uso de cobre para a obtenção de filmes é recente e inédito. A rota escolhida foi a da realização de uma funcionalização previa da sílica com o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), com a finalidade de termos um filme covalentemente ligado ao substrato, formando um material mecanicamente estável e em condições de ser aplicado futuramente em diferentes dispositivos ópticos. Para que esta funcionalização ocorresse de maneira satisfatória, criando pontos de ligação do cátion metálico suficientes para serem reduzidos e formarem nanopartículas em quantidades consideráveis para formação de um filme, foi feita a lavagem cuidadosa do substrato, seguido de um ataque com solução piranha, para a retirada de gordura e outras substâncias que pudessem servir como pontos de criação de inhomogeneidade dos filmes produzidos, além da oxidação da superfície da sílica, criando mais grupamentos silanóis para ancorar maior quantidade de APTES e conseqüentemente mais cátions para formar filmes homogêneos que recobrissem parte considerável do substrato. Assim, na figura 11 está presente um esquema da proposta da funcionalização seguida da obtenção do filme ancorado de NPs.

Figura 11: Etapas de funcionalização da sílica e seguidas da obtenção do filme ancorado de nanopartículas bimetálicas de cobre e ouro.



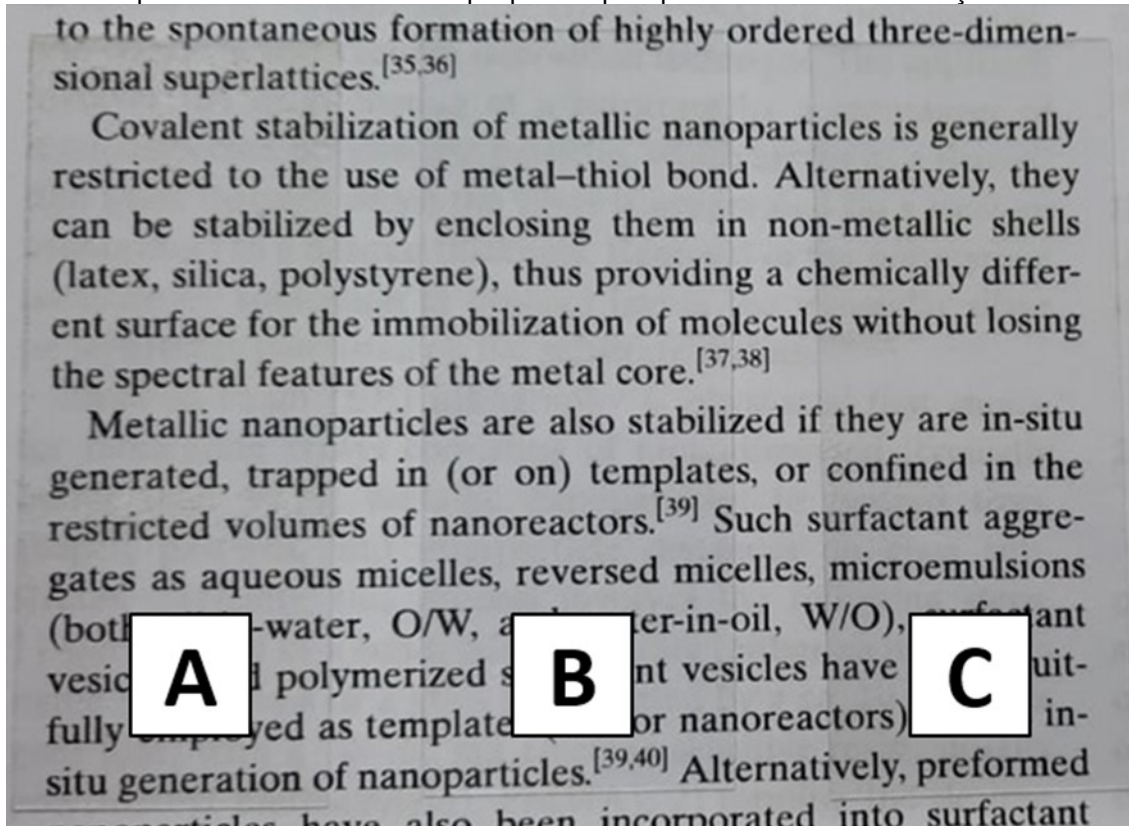
Fonte: Figura adaptada de Teixeira (2017).

A etapa de funcionalização do substrato com o APTES tem importância fundamental na qualidade do filme formado, e sendo assim foi feito um estudo inicial dessa etapa do tratamento do substrato, mostrado no próximo item.

5.2 Funcionalização da lamínula com APTES

Como já mencionado, inicialmente foi realizado um estudo a respeito das modificações que ocorrem na sílica no decorrer do processo da síntese dos filmes de nanopartículas, para isso foi analisado um conjunto de lamínulas limpas até a etapa da utilização do banho de ácido nítrico, outro conjunto de lamínulas que passaram pela etapa da oxidação da sílica com solução piranha e por fim outro conjunto de lamínulas que passaram pela etapa da funcionalização da sílica com o APTES. Na figura 12 temos as imagens das três amostras estudadas e como podemos observar, a olho nú as lamínulas se apresentam de forma muito semelhante.

Figura 12: Em A temos a lamínula limpa apenas com ácido nítrico, em B a lamínula que passou pelo processo de piranha e em C a lamínula que passou pelo processo de funcionalização com APTES.



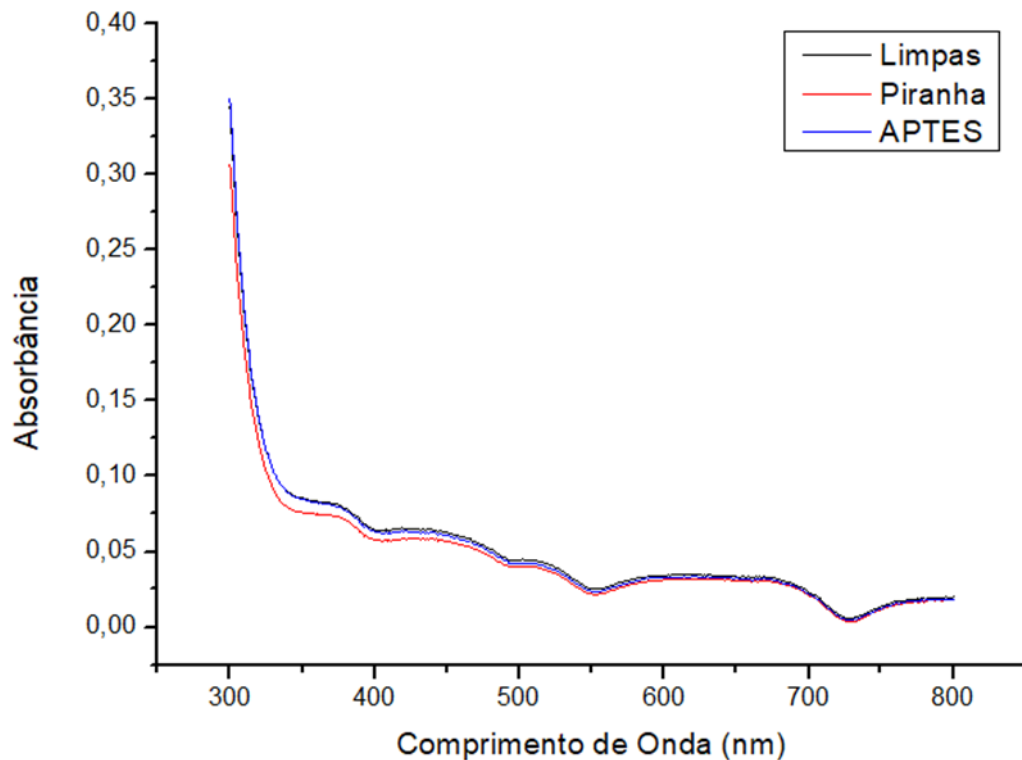
Fonte: Autoria Própria

Devido a essa semelhança foram realizadas até o momento algumas caracterizações nessas amostras para verificarmos as diferentes morfologias em cada uma das etapas iniciais de preparação do substrato.

5.2.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Vis

Na sequência temos os espectros UV-Vis das amostras funcionalizadas e, assim como as imagens fotográficas, os espectros apresentados na figura 13 foram muito semelhantes, notadamente dominados por absorções associadas à sílica, não tendo nenhum sinal relacionado com as modificações da superfície. Vale mencionar que, em função de ser uma técnica quantitativa, temos que as espécies superficiais não se encontram em quantidades suficientes para serem detectadas por medidas tradicionais. Uma sequência natural aqui seria a realização de medidas com uso de acessório de reflectância, sendo parte das etapas futuras deste trabalho.

Figura 13: Espectros UV-Vis das lamínulas limpas apenas com ácido nítrico, das que passaram pelo processo de oxidação com a solução piranha e as que foram funcionalizadas com APTES.



Fonte: Autoria Própria

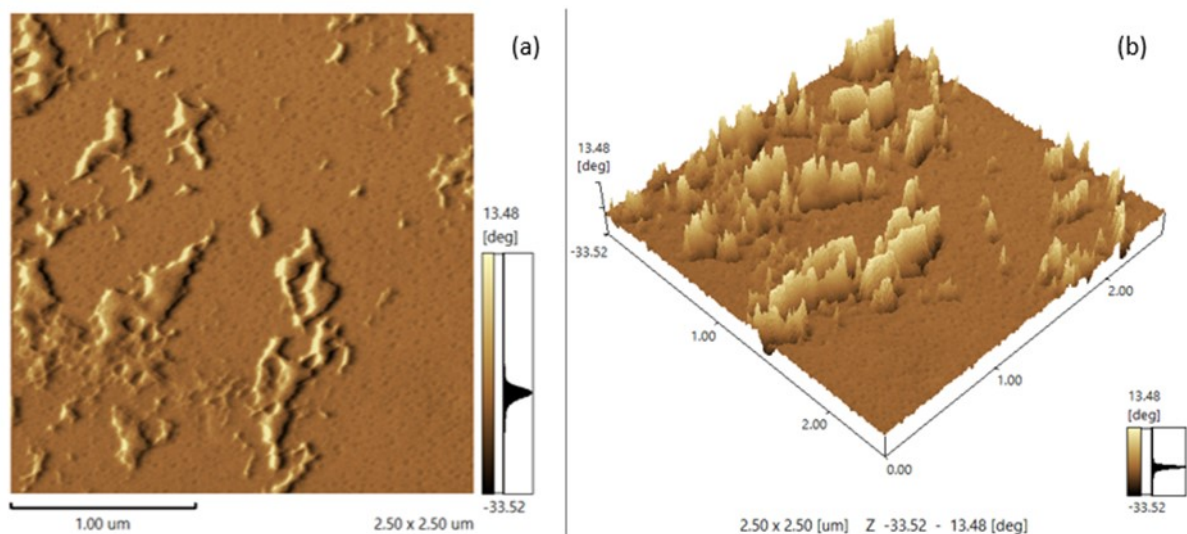
Essas amostras foram também caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, com medidas feitas em modo transmissão, porém novamente a

quantidade de espécies superficiais não foi suficiente para que sinais relacionados fossem detectados, resultando em espectros dominados pelos sinais do bulk. Aqui, medidas de reflectância certamente trarão resultados mais apreciáveis para uma verificação da evolução da estrutura superficial durante o tratamento, uma vez que temos acesso a diferentes acessórios de medidas de reflectância (ATR, reflectância difusa e reflectância especular), o que permite uma observação mais concentrada na superfície das lamínulas, permitindo a visualização das modificações na composição superficial.

5.2.2 Microscopia de Força Atômica

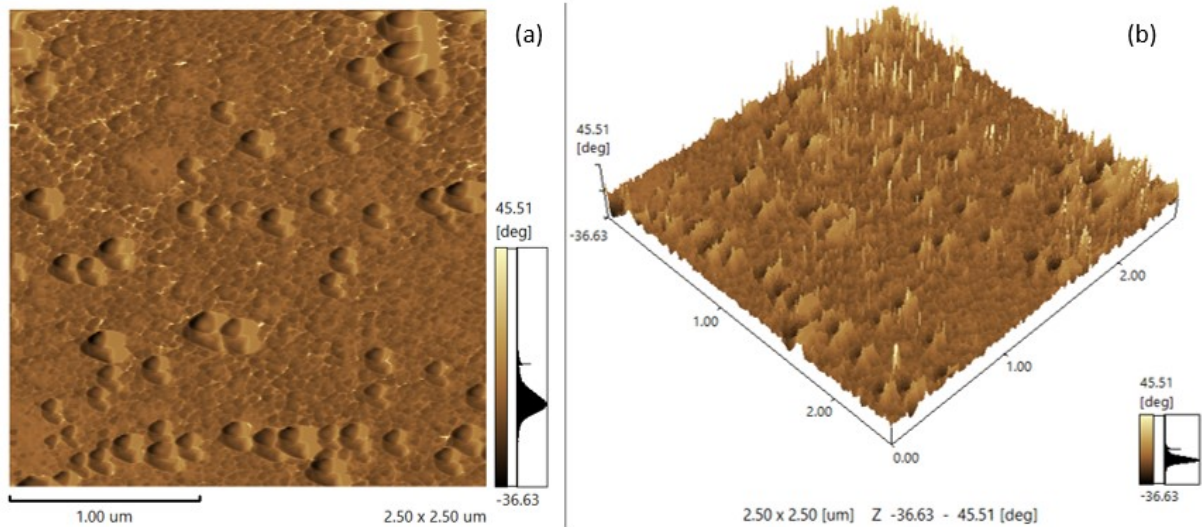
Em relação ao aspecto morfológico podemos observar que as três amostras são diferentes através de imagens de Microscopia de Força Atômica, apresentadas nas figuras 14, 15 e 16.

Figura 14: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir das lamínulas limpas apenas com ácido nítrico.



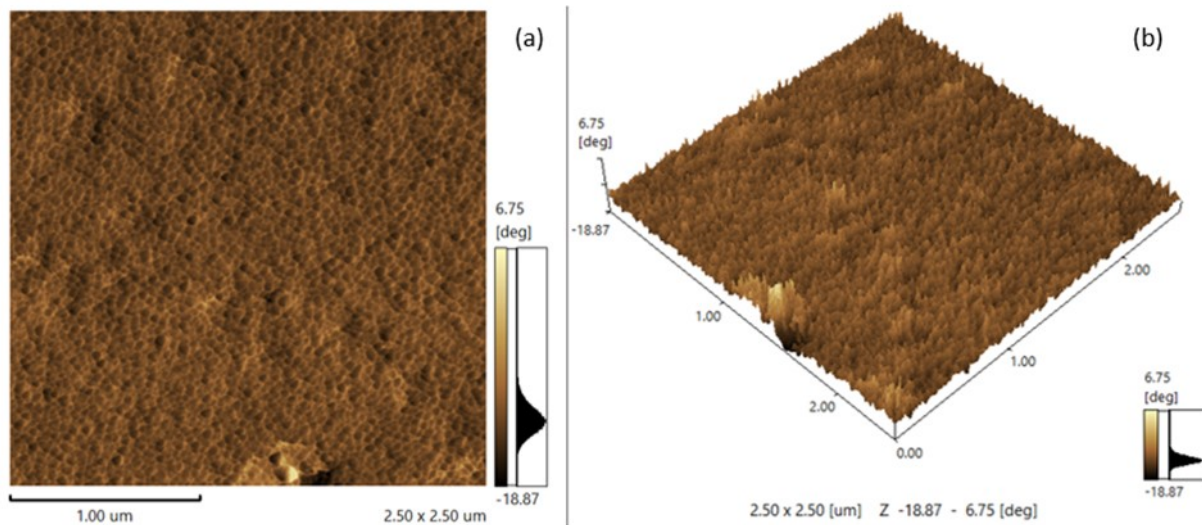
Fonte: Autoria Própria

Figura 15: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir das lamínulas limpas e que passaram pela etapa de oxidação com uma solução piranha.



Fonte: Autoria Própria

Figura 16: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir das lamínulas limpas que passaram pela etapa de oxidação e foram funcionalizadas com APTES.



Fonte: Autoria Própria

A partir das imagens podemos notar que tivemos grandes modificações na superfície dos substratos com a evolução do tratamento inicial feito antes da deposição dos cátions fonte das NPs metálicas. Na figura 14 percebemos que mesmo realizando a limpeza com a solução de ácido nítrico a quente, ainda temos a presença de resíduos por toda a lamínula, que são as partículas irregulares observadas na superfície da sílica, o que pode acarretar numa baixa qualidade do filme formado. Já na figura 15 observamos que ao passar pelo processo de oxidação com a solução piranha, a superfície da lamínula onde os resíduos não estão mais presentes, de forma

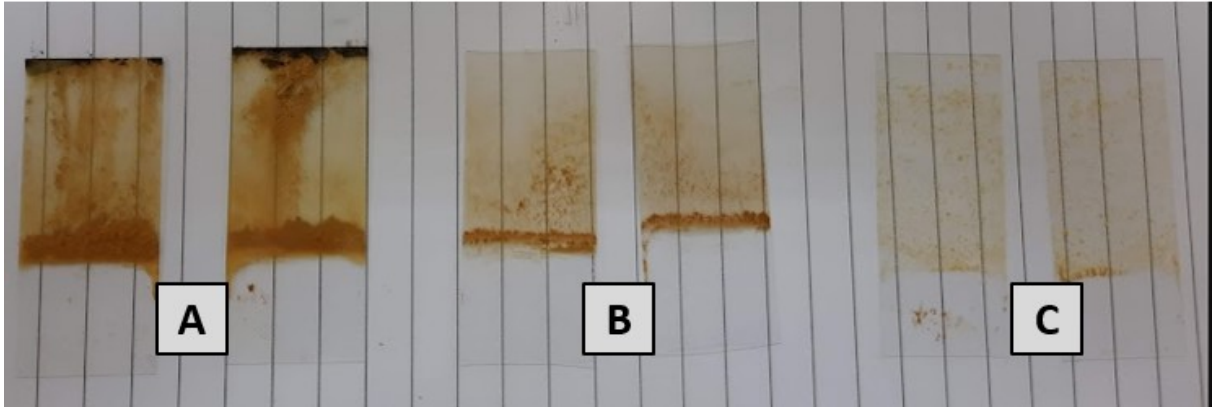
geral na superfície. Além disso, vemos um aumento na irregularidade da superfície, com aumento na área superficial, mas em relação ao formato a maioria das irregularidades formadas apresenta aspecto arredondado. Assim temos que, além da limpeza, a solução piranha produz um aumento nos grupos silanóis da superfície como desejado para uma funcionalização em etapa posterior.

Na figura 16 podemos observar que ao passar pelo processo de funcionalização com APTES a superfície da sílica apresenta um aspecto muito mais homogêneo, tanto em relação a forma quanto ao tamanho das estruturas superficiais, mostrando uma maior regularidade por toda a superfície, o que pode resultar em filmes mais homogeneamente distribuídos.

5.3 Estudo dos precursores para formação de filmes de nanopartículas de cobre

O primeiro indício da formação dos filmes contendo nanopartículas foi a verificação visual com a mudança de cor e textura da superfície das lamínulas. Foram feitos testes iniciais com diferentes sais de cobre precursores das nanopartículas para a verificação de qual dos sais formaria um filme mais homogêneo e reprodutível, e ainda para estudo da influência do contraíon na qualidade final da amostra. Foram utilizados os seguintes sais para a incorporação do cátion metálico na superfície da sílica via ligação com o APTES previamente depositado na lamínula: nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; cloreto de cobre CuCl_2 e sulfato de cobre CuSO_4 . Assim, na sequência, temos as imagens fotográficas dos filmes obtidos para os diferentes sais de cobre precursores após a etapa de redução feita através do aquecimento do filme de precursores em mufla. Na figura 17, temos as nanopartículas obtidas a partir da solução com nitrato de cobre. Na figura 18, verificamos as nanopartículas obtidas a partir da solução de cloreto de cobre e, na figura 19, encontramos as nanopartículas obtidas a partir da solução de sulfato de cobre.

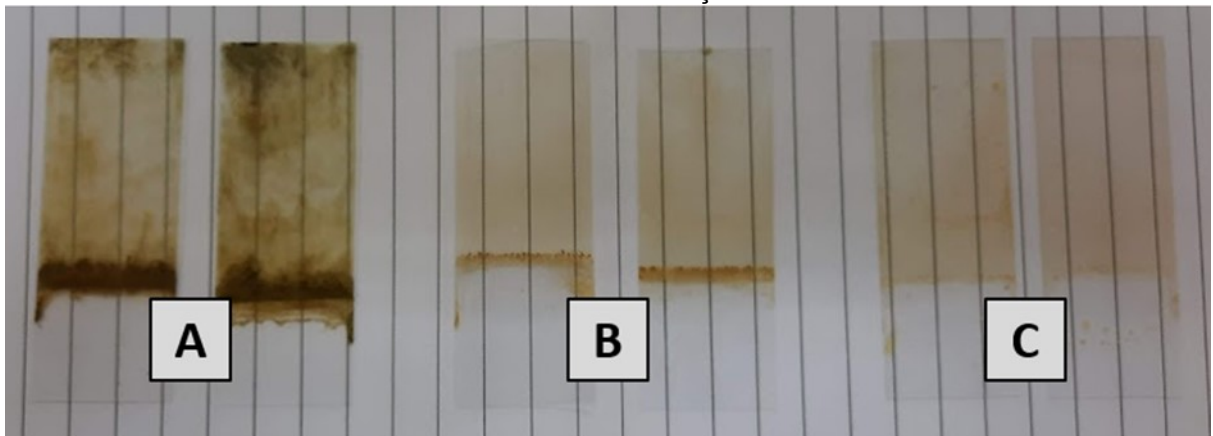
Figura 17: Filmes de nanopartículas metálicas obtidos a partir da solução com nitrato de cobre, onde em A temos a amostra obtida com uma concentração de 10^{-4} , em B com uma concentração de 10^{-3} e em C com uma concentração de 10^{-2} .



Fonte: Autoria própria.

Na figura 18, observamos que os filmes de cobre produzidos com a utilização de nitrato de cobre são visualmente heterogêneos, com um filme aparentando maior homogeneidade na figura C, cuja concentração da utilizada foi de 10^{-4} mol.L⁻¹.

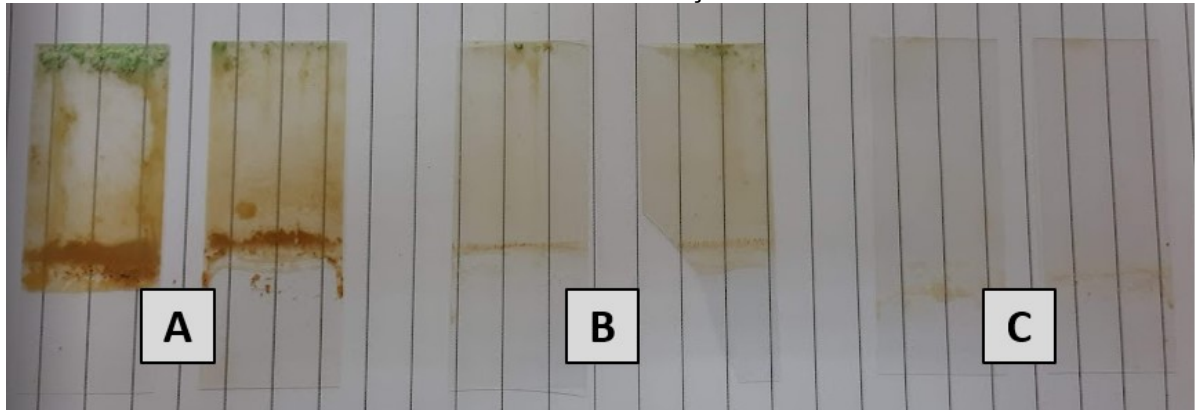
Figura 18: Filmes de nanopartículas metálicas obtidos a partir da solução com cloreto de cobre, onde em A temos a amostra obtida com uma concentração de 10^{-4} , em B com uma concentração de 10^{-3} e em C com uma concentração de 10^{-2} .



Fonte: Autoria própria.

Diferente do sal de nitrato, o cloreto de níquel resultou em duas amostras mais homogêneas, de concentrações 10^{-3} mol.L⁻¹ e 10^{-4} mol.L⁻¹, como visto na imagem da Figura 18.

Figura 19: Filmes de nanopartículas metálicas obtidos a partir da solução com sulfato de cobre, onde em A temos a amostra obtida com uma concentração de 10^{-4} , em B com uma concentração de 10^{-3} e em C com uma concentração de 10^{-2} .



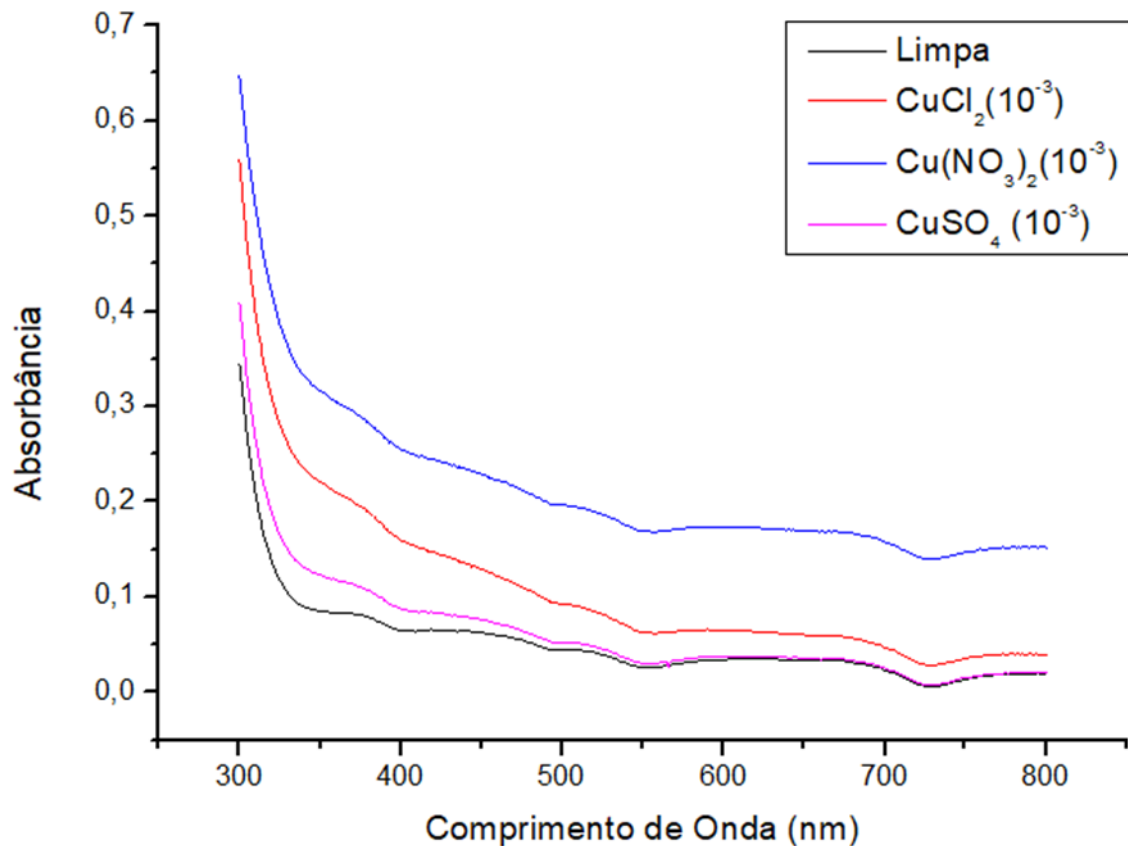
Fonte: Autoria própria.

Na figura 19, podemos observar que os filmes obtidos foram os que apresentaram uma menor homogeneidade dentre os três sais. Na sequência temos os resultados de algumas caracterizações das amostras obtidas com os precursores, para verificarmos qual foi o mais indicado para continuarmos o trabalho.

5.3.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Visível (Figura 20) mostraram uma ligeira modificação em seu perfil com a alteração do precursor utilizado para a obtenção das NPs de cobre quando comparados com os perfis dos substratos, entretanto não fica clara por essa técnica as diferenças entre os filmes obtidos com a utilização dos três diferentes sais. Assim, a escolha do precursor utilizado no decorrer do trabalho foi baseada apenas na observação visual da homogeneidade dos filmes. Medidas de AFM para a descrição da microestrutura de cada um dos filmes produzidos futuramente poderá auxiliar na explicação das diferentes heterogeneidades, e serão objeto de estudos futuros.

Figura 20: Espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos a partir dos precursores sulfato de cobre, cloreto de cobre e nitrato de cobre respectivamente.

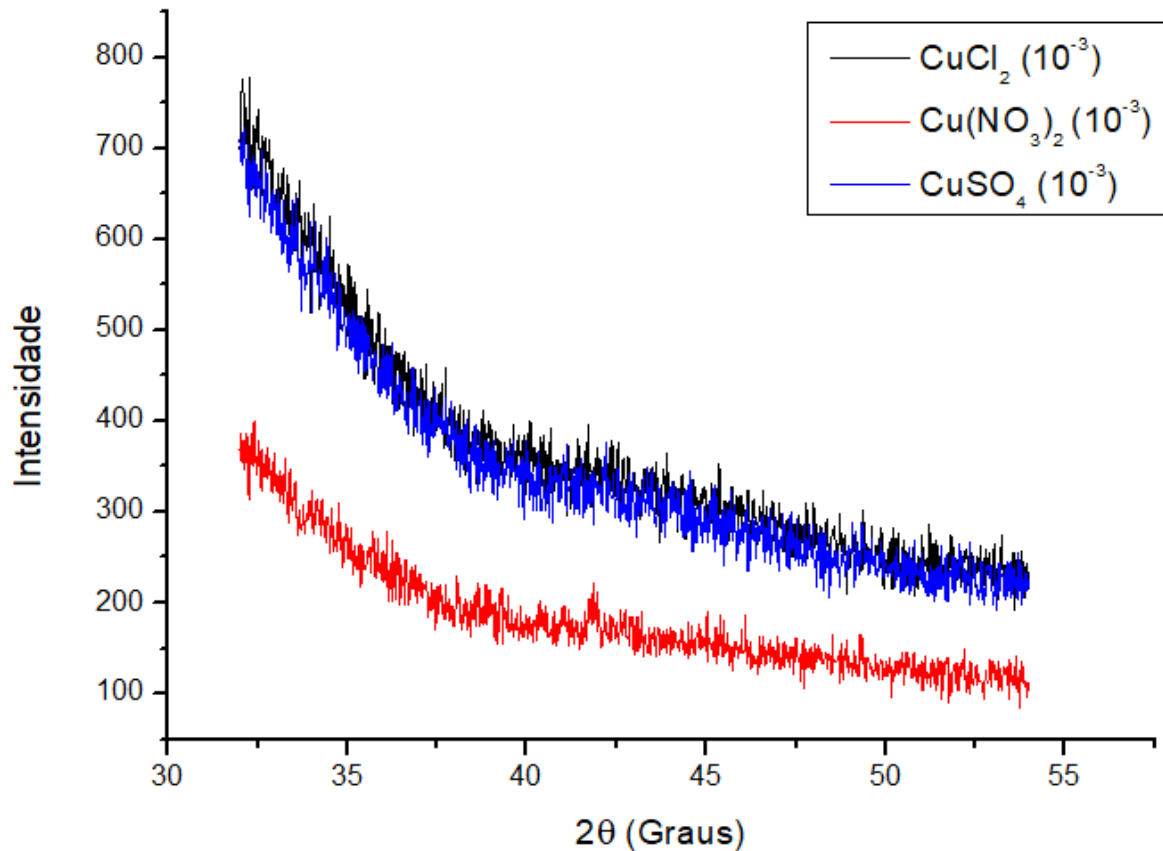


Fonte: Autoria Própria

5.3.2 Difratomografia de Raios X com acessório para medida de Filmes Finos

Dando continuidade ao estudo das amostras de filmes de NPs de cobre, foram feitas medidas de difratometria de raios X com a utilização de um acessório para medida de filmes finos (ângulo rasante), na tentativa de observarmos a formação das NPs cristalinas. Na figura 21 temos os difratogramas das amostras dos filmes de cobre obtidos a partir dos três sais precursores.

Figura 21: Difratogramas de Raios X dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos com os precursores sulfato de cobre, cloreto de cobre e nitrato de cobre respectivamente.

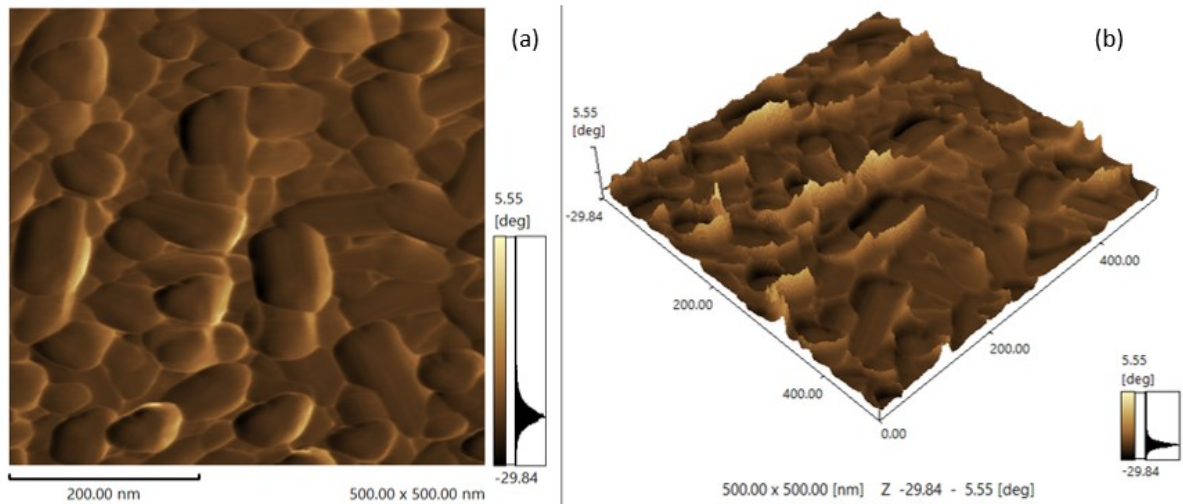


As medidas de DRX feitas com utilização do acessório de ângulo rasante são totalmente dependentes do alinhamento adequado do acessório, bem como do tempo de aquisição dos difratogramas. Vemos que nos difratogramas obtidos para as amostras produzidas com os diferentes precursores, um sinal que pode ser relacionado ao halo amorfo do substrato está presente, indicando que o alinhamento não permitiu medidas apenas da superfície das amostras. Além disso, com a alta relação sinal ruído, notamos que seria necessário um aumento no tempo de aquisição dos difratogramas para que os sinais, mesmo que em baixas intensidades, fossem detectados. Assim, novas medidas devem ser realizadas com os cuidados citados para que sinais relacionados com as espécies cristalinas formadas (cobre metálico e óxidos de cobre) possam ser detectados. Uma técnica que também seria fundamental para esta etapa de análise seria a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS, que, por ser uma técnica de análise de superfície, pode trazer dados consistentes com nossos estudos iniciais, auxiliando nas modificações necessárias para uma proposta de melhoria na qualidade de cada filme obtido.

5.3.3 Microscopia de Força Atômica

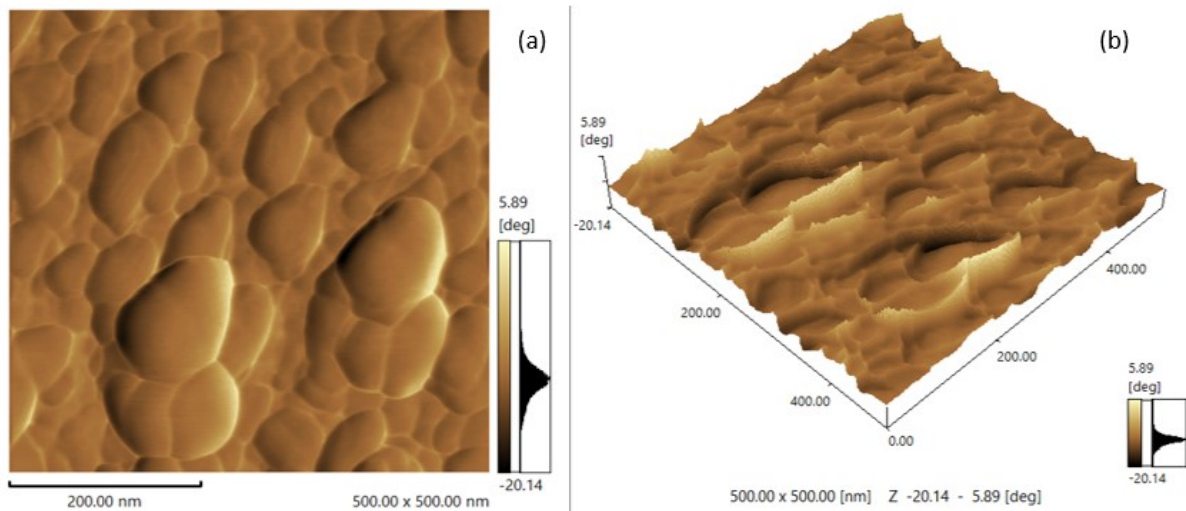
Na sequência temos as imagens de AFM das amostras com diferentes precursores dos filmes das nanopartículas de cobre.

Figura 22: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos a partir do precursor sulfato de cobre.



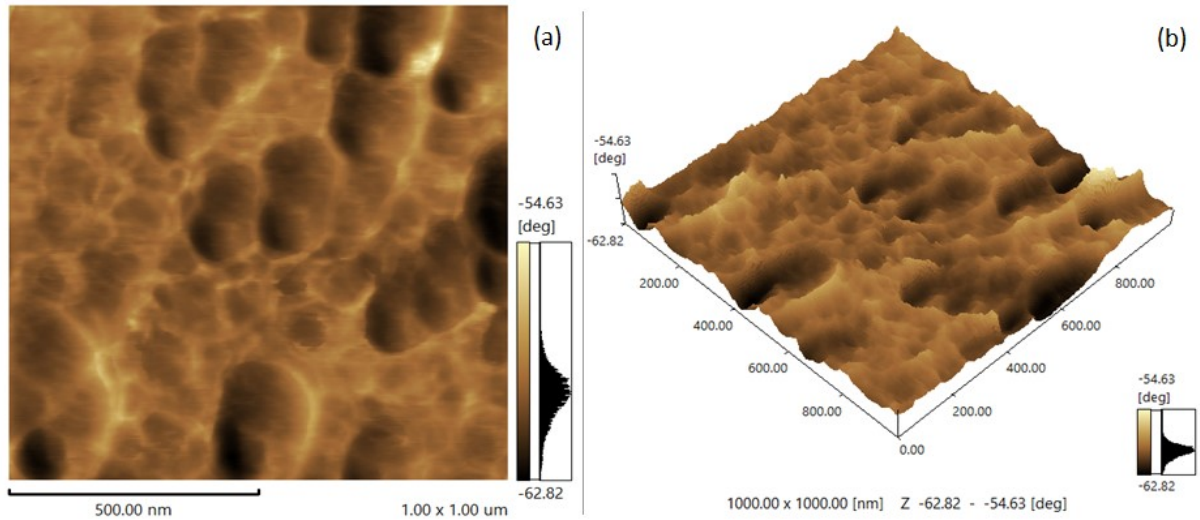
Fonte: Autoria Própria

Figura 23: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos a partir do precursor cloreto de cobre.



Fonte: Autoria Própria

Figura 24: Imagens de AFM (a) bidimensional e (b) tridimensional obtidas a partir dos dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos a partir do precursor nitrato de cobre.



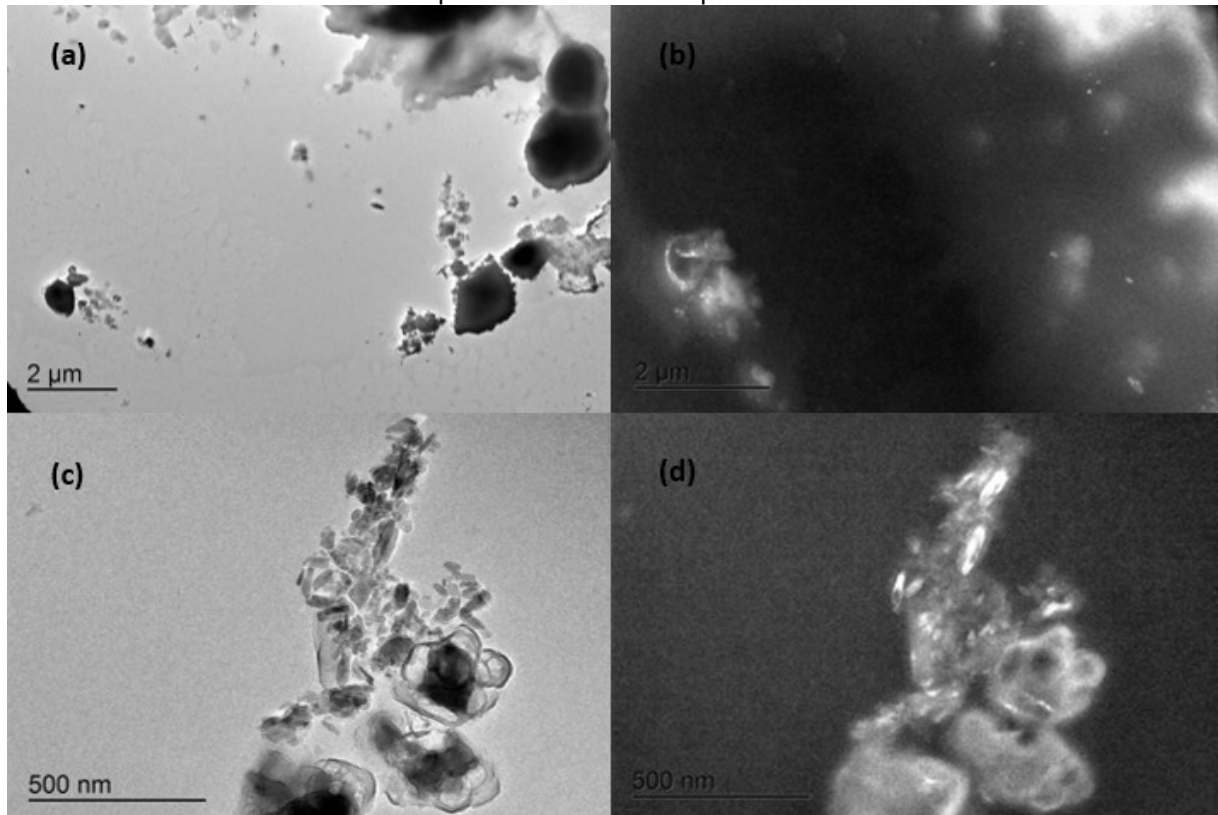
Fonte: Autoria Própria

Em relação as figuras 22 e 23 o tamanho médio das nanopartículas nos filmes são similares, 24.8 nm e 23.6 nm respectivamente. Entretanto, os filmes das nanopartículas de cobre obtidos a partir do precursor sulfato de cobre apresentaram-se mais homogêneos. Já os filmes de nanopartículas de cobre obtidos com o precursor nitrato de cobre (Figura 24) apresentaram tamanhos médios das partículas maiores do que os demais, com cerca de 62 nm, além do filme apresentar-se com maior heterogeneidade.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para finalizar o estudo dos precursores dos filmes, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos filmes, através da raspagem de cada um dos filmes com posterior deposição em porta amostra apropriado, via dispersão em solvente, com gotejamento sobre a grade de microscopia. As figuras 25, 26 e 27 a seguir mostram algumas das imagens obtidas.

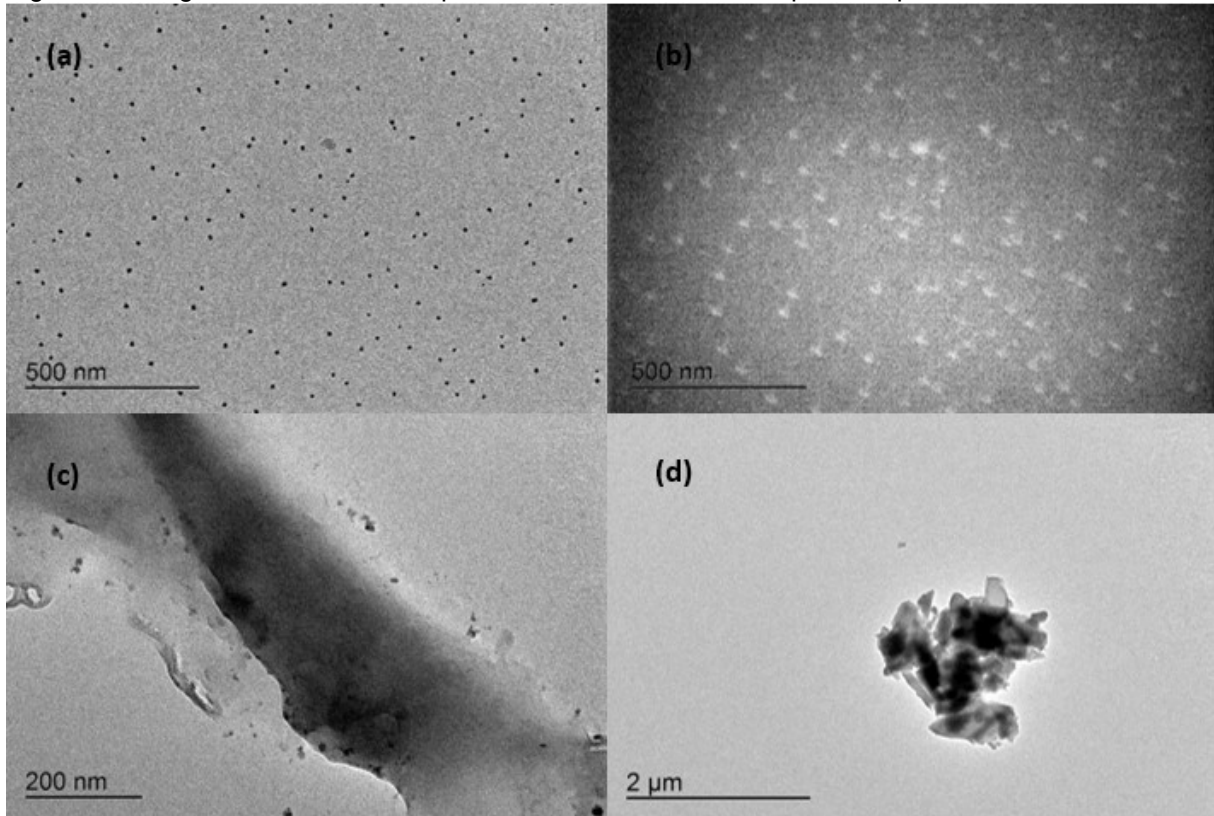
Figura 25: Imagens de MET de nanopartículas de cobre obtidas a partir do precursor cloreto de cobre: (a) e (c) são imagens em campo claro das mesmas regiões apresentadas em (b) e (d) respectivamente em campo escuro.



Fonte: Autoria Própria

Vemos nas imagens de MET a presença de estruturas com maior contraste, que podem ser relacionadas com a presença do cobre nos filmes. Entretanto tais estruturas não apresentaram formato homogêneo, e também mostraram dispersão de tamanhos com um intervalo muito grande. Juntamente com essas estruturas podem ser vistas partes da amostra com menor contraste que podem ser atribuídas à queima incompleta do filme precursor, sendo um indicativo que a parte orgânica do APTES não foi pirolisada por completo. Assim, vemos duas hipóteses prováveis para essa ocorrência: i) a temperatura de pirólise utilizada, que foi baseada em trabalhos anteriores do grupo na obtenção de nanopartículas de ouro e prata, pode não ter sido suficiente para a queima completa dos componentes do sistema e consequente eliminação da parte orgânica do filme precursor, e ii) o tempo de tratamento térmico da amostra não foi suficiente para a pirólise completa. Assim, novos estudos envolvendo o preparo de amostras em temperaturas mais altas e ainda com tempos diferentes de tratamento térmico são necessários para a descrição completa desses sistemas, bem como para a obtenção de filmes contendo apenas nanopartículas metálicas e/ou óxidos de cobre, como proposto neste trabalho.

Figura 26: Imagens de MET de nanopartículas de cobre obtidas a partir do precursor cloreto de cobre.

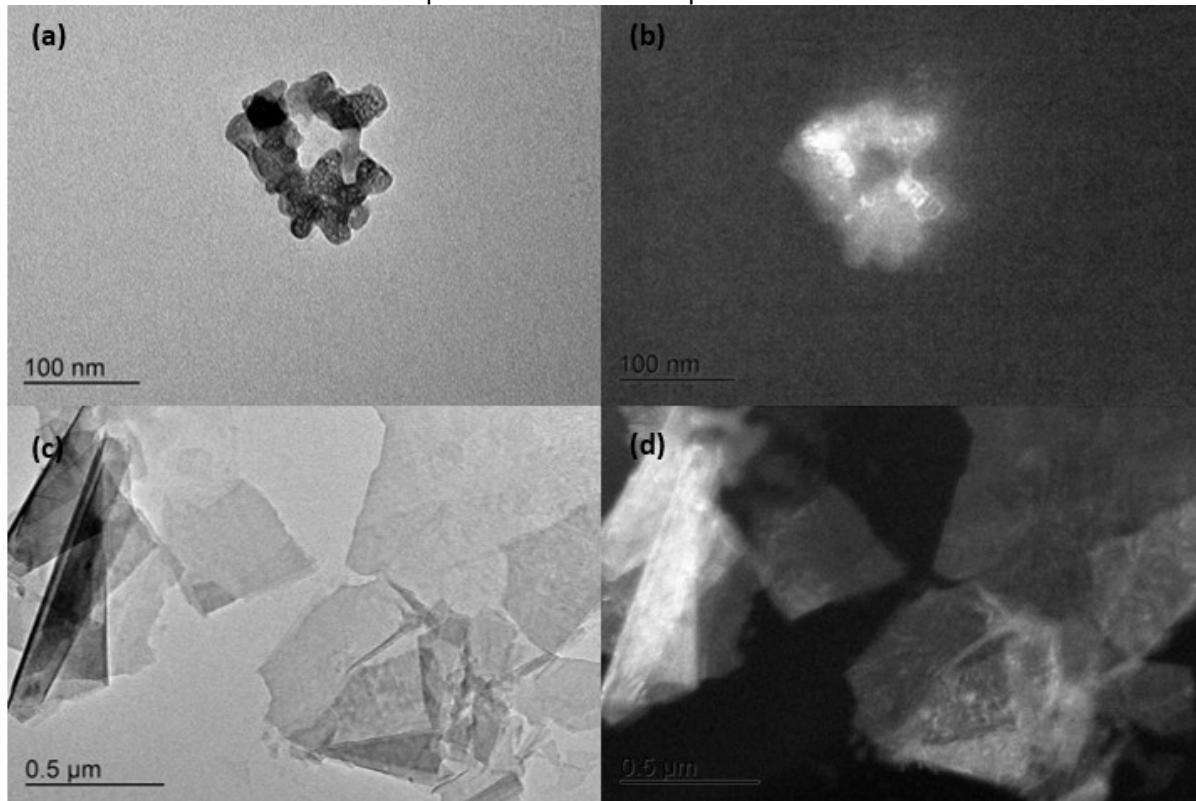


Fonte: Autoria Própria

Apesar dos resultados iniciais de análise das amostras de filmes de nanopartículas de cobre mostrarem que os filmes não foram obtidos da maneira esperada, alguns indícios nas imagens dos filmes obtidos com os três precursores foram extremamente importantes como indicativo da possibilidade de tais sistemas gerarem um material de grande importância na área de nanotecnologia: o grafeno.

Como podemos ver nas imagens da Figura 27 abaixo, em algumas regiões temos estruturas muito semelhantes ao grafeno, sendo que tais ocorrências podem estar relacionadas com a estrutura de obtenção dos filmes, onde temos material orgânico do APTES sendo pirolisado juntamente com precursores de cobre, que podem funcionar como catalisadores para a obtenção de espécies como nanotubos de carbono e grafeno. Vale mencionar ainda que, em função da baixa temperatura de pirólise proposta neste trabalho, essa obtenção pode ter sido favorecida uma vez que, em temperaturas mais altas, espécies de carbono podem passar por oxidação com oxigênio do ambiente e se degradarem. Assim, mais uma continuidade importante que nasce desse trabalho está relacionada com o estudo e caracterização da obtenção de filmes de grafeno ancorados em substrato de sílica com a utilização de sistemas precursores de nanopartículas de cobre.

Figura 27: Imagens de MET de nanopartículas de cobre obtidas a partir do precursor sulfato de cobre: (a) e (c) são imagens em campo claro das mesmas regiões apresentadas em (b) e (d) respectivamente em campo escuro.



Fonte: Autoria Própria

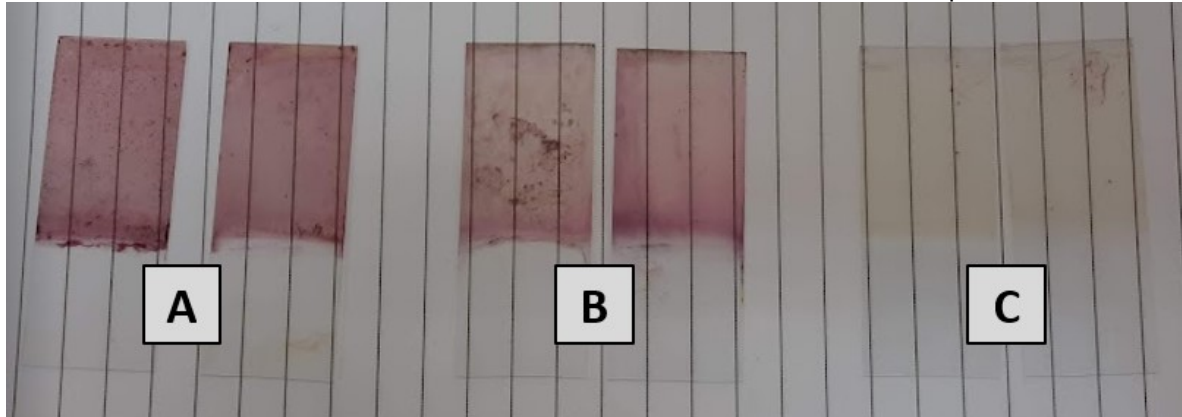
5.3.5 Considerações Gerais

Com os resultados preliminares mostrados até o momento, foi decidido que o sal precursor escolhido para a continuação do trabalho deveria ser o nitrato de cobre, uma vez que, apesar de não ter os filmes mais homogêneos, quando da obtenção dos filmes de NPs bimetálicas, foi o único precursor que resultou em amostras diferentes das de ouro puro. Assim, passaremos agora para a discussão dos resultados dos filmes bimetálicos contendo ouro e cobre.

5.4 Síntese dos filmes de nanopartículas bimetálicas

Nas figuras 28 e 29 temos os filmes de nanopartículas de ouro, cobre/ouro e apenas de cobre com soluções precursoras com concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para o cobre e $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para o ouro na figura 28.

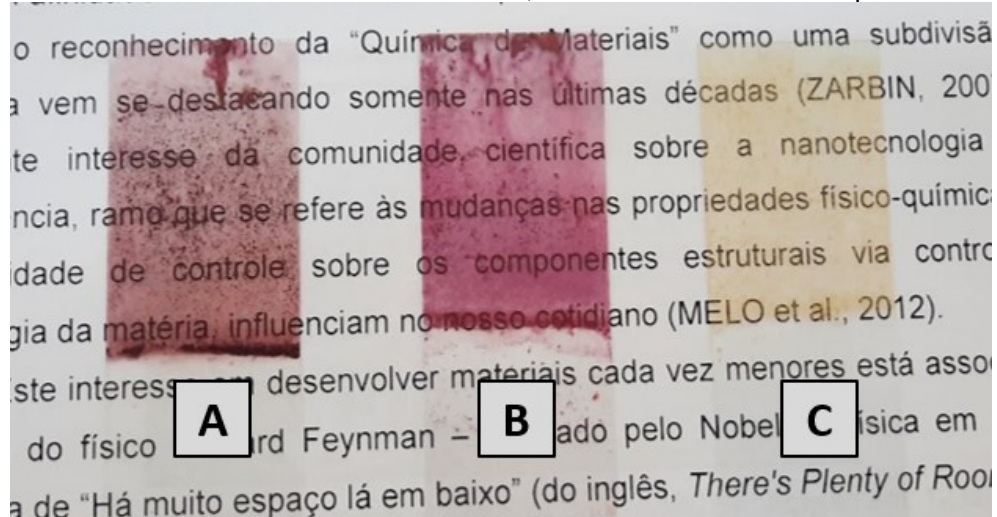
Figura 28: Filmes de nanopartículas metálicas obtidos a partir da solução com nitrato de cobre e ouro, onde em A temos a amostra de filme de ouro, em B cobre/ouro e em C apenas cobre.



Fonte: Autoria própria.

Na figura 29, temos as nanopartículas obtidas com concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ nas soluções de cobre e de ouro 5.10^{-4} mol.L⁻¹, as quais observamos que são mais homogêneas do que as obtidas com a concentração mais baixa e conseguimos distinguir nitidamente as três amostras apenas pela coloração.

Figura 29: Filmes de nanopartículas metálicas obtidos a partir da solução com nitrato de cobre e ouro, onde em A temos a amostra de filme de ouro, em B cobre/ouro e em C apenas cobre.



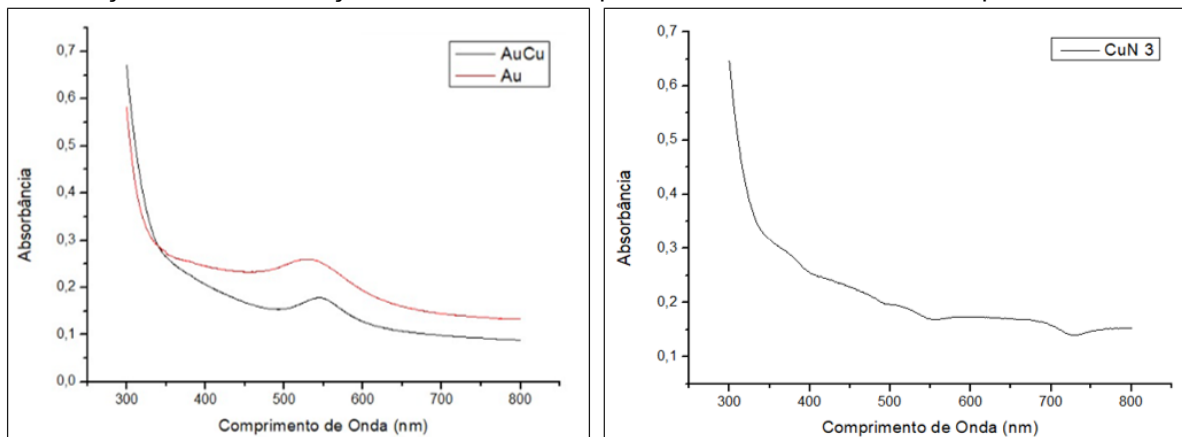
Fonte: Autoria própria.

Diante da análise visual das amostras fica claro que as amostras obtidas com precursores de ambos os metais resultaram em filmes diferenciados daqueles obtidos com um único metal. Passaremos então para a discussão dos resultados obtidos para esses sistemas até o presente momento.

5.4.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível

Na figura 30 temos os espectros UV-VIs dos filmes de nanopartículas de cobre, cobre/ouro e ouro com concentração de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ para o cobre e 5.10^{-3} mol.L⁻¹ para o ouro.

Figura 30: Espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis dos filmes de nanopartículas bimetálicas de cobre/ouro, de nanopartículas de ouro e de nanopartículas de cobre, obtidas com as soluções em concentração de 5.10^{-3} mol.L⁻¹ para o ouro e de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ para o cobre.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros dos filmes de nanopartículas de cobre não mostraram até o presente momento a absorção plasmon na região visível do espectro eletromagnético com era esperado, entretanto na análise comparativa dos espectros dos filmes de ouro puro e ouro + cobre, temos as respectivas absorções plasmônicas com seus máximos deslocados, indicando que a formação do filme de nanopartículas bimetálicas pode ter ocorrido. Assim, na figura 30, destacamos a comparação das bandas plasmônicas dos filmes de nanopartículas bimetálicas de cobre/ouro e dos filmes de nanopartículas de ouro, onde verificamos um desvio nos valores de máximos das bandas, de 529nm para 545nm, indicando o sucesso na obtenção de nanopartículas mistas. Vale mencionar que os resultados obtidos para o filme de nanopartículas de cobre que, como foi dito, não resultou na absorção plasmônica esperada, pode ser relacionado com duas possibilidades: i) oxidação do cobre metálico a óxido de cobre no filme obtido, ou ainda ii) não obtenção de nanopartículas em função da pirólise parcial do sistema precursor, como visto anteriormente. Assim, temos que a presença do ouro aparentemente facilita a decomposição térmica dos precursores e conseqüente formação do filme, mesmo em condições onde o cobre sozinho não formou as nanopartículas esperadas.

5.4.2 Difractometria de Raios x dos sistemas bimetálicos

Nas figuras 31, 32 e 33, observamos os difratogramas de raios X, onde na figura 31 podemos verificar a presença de um pico alargado e centrado em 38,2 graus, indicando a presença de nanopartículas de ouro na fase cúbica de face centrada (cfc). Sabe-se que alargamento dos picos de difração está diretamente relacionado com o tamanho dos cristalitos, sendo um indicativo da formação das nanopartículas. Na figura 32, temos a presença de 2 picos, um centrado em 38 graus indicando a presença de nanopartículas de ouro e outro em 44 graus indicando a presença de nanopartículas de cobre, também na fase cfc. E finalmente na figura 33 temos o difratograma dos filmes de nanopartículas de cobre, o qual não resultou em picos de reflexão relacionados com distâncias interplanares do cobre metálico, como já discutido anteriormente.

Figura 31: Difratoograma de Raios X dos filmes de nanopartículas de ouro obtida com uma solução de concentração de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

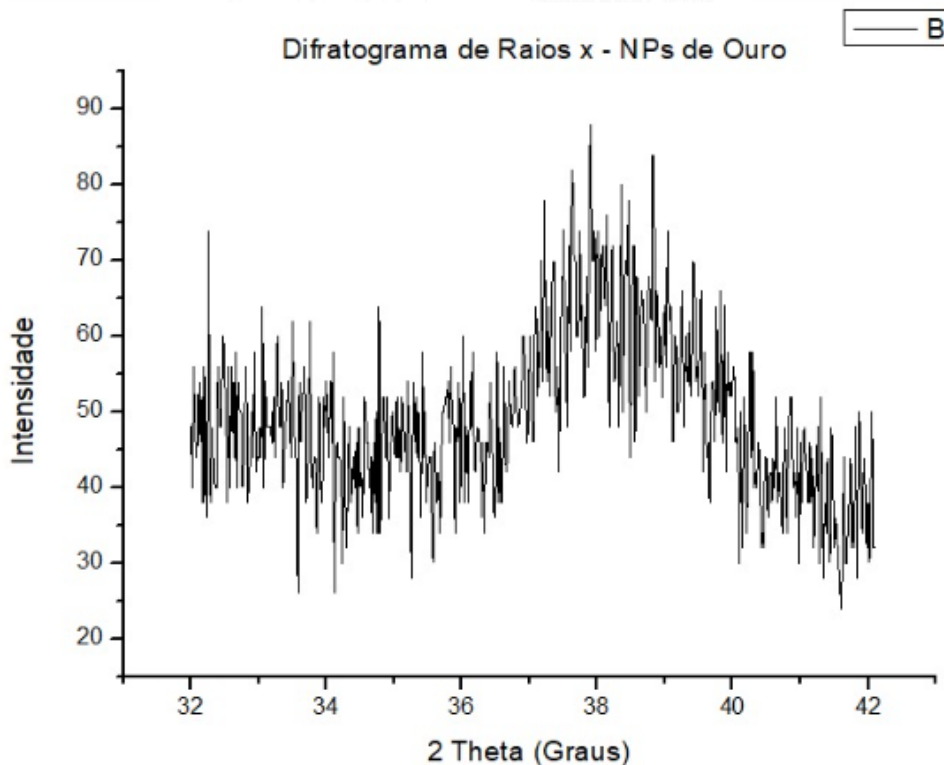
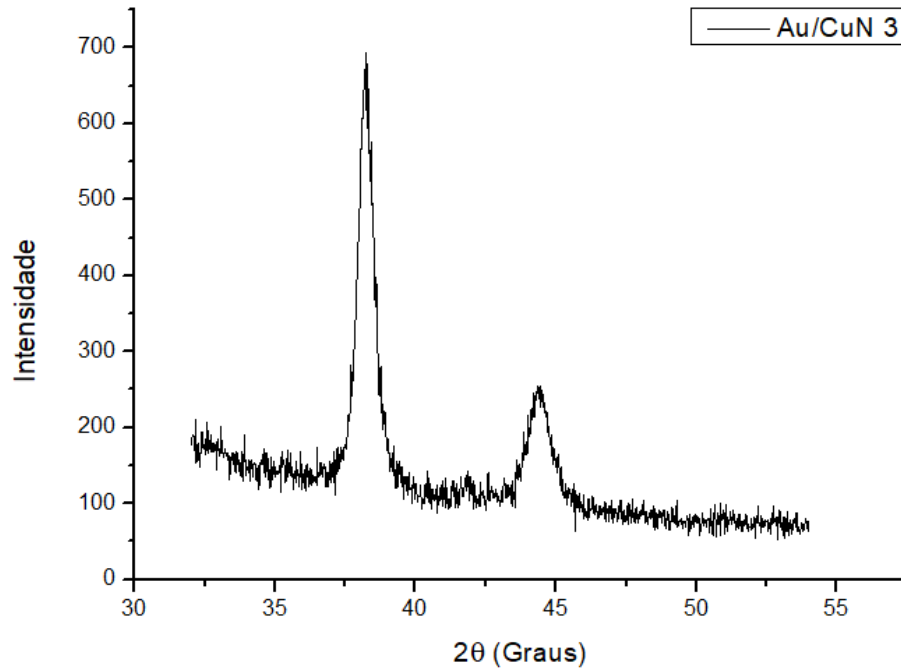


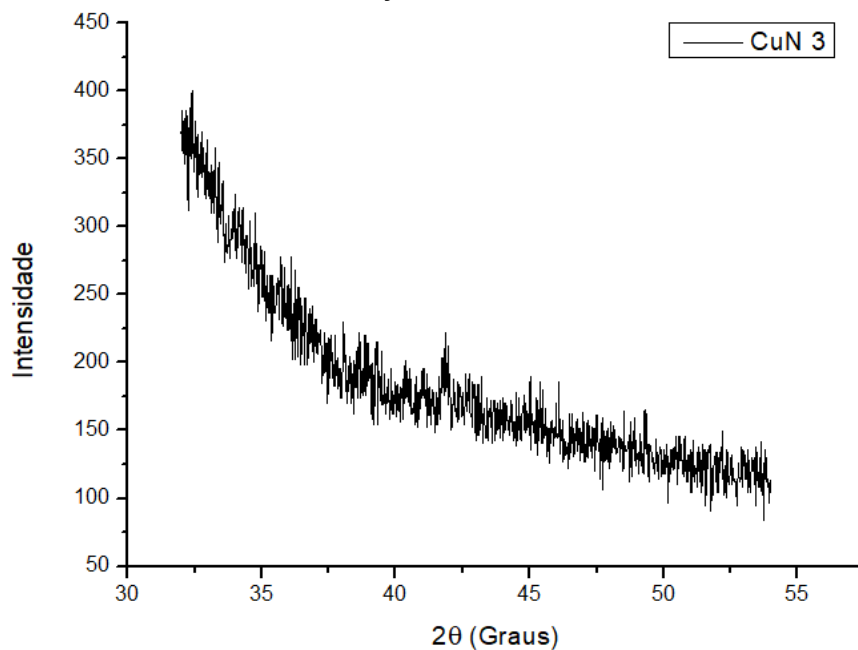
Figura 32: Difratoograma de Raios X dos filmes de nanopartículas bimetálicas de cobre/ouro obtidas com as soluções em concentração de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ para o cobre e $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ para o ouro.



Fonte: Autoria própria.

Vale mencionar aqui que a presença do pico centrado em 44 graus em 2θ no difratoograma das nanopartículas bimetálicas sugere que a obtenção dessas estruturas acaba trazendo uma estabilidade adicional ao cobre metálico, uma vez que, até o momento, não foram detectados sinais de oxidação com as medidas já realizadas.

Figura 33: Difratoograma de Raios X do filme de nanopartículas de cobre obtida com a solução em concentração de 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

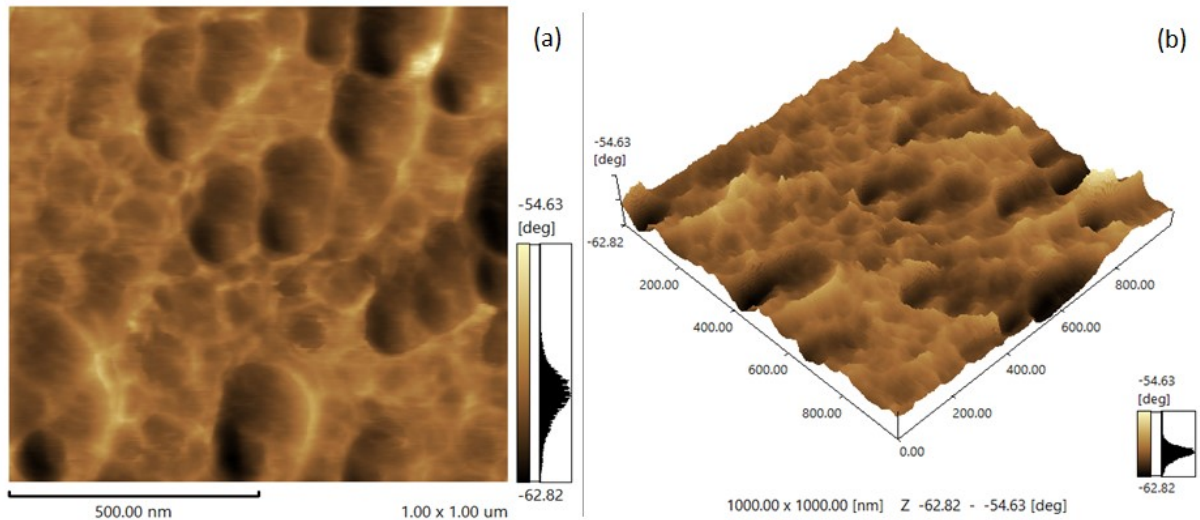


Fonte: Autoria própria.

5.4.3 Microscopia de Força Atômica

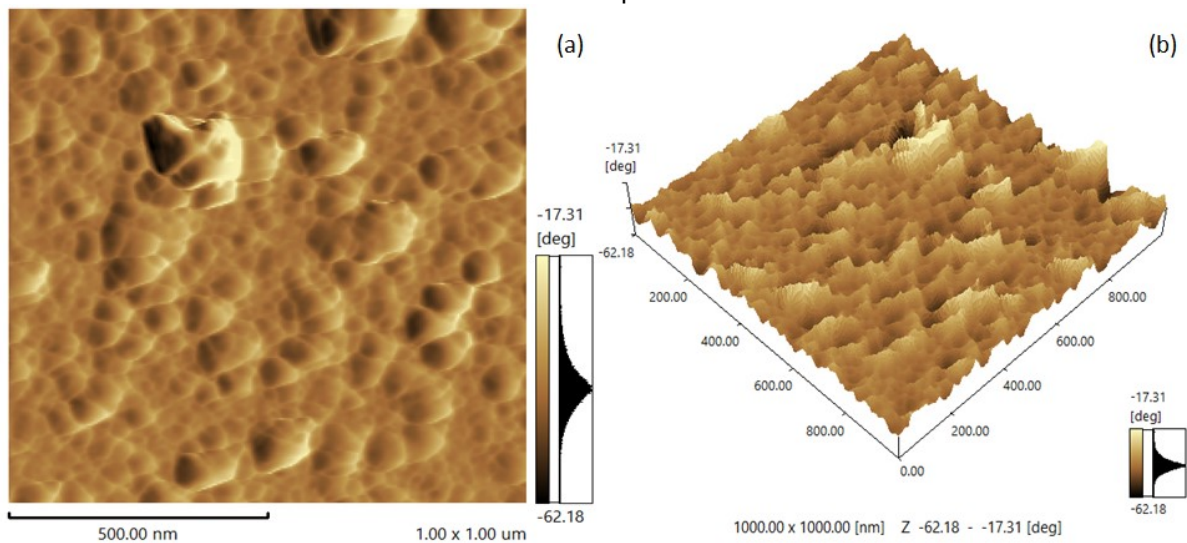
Para a verificação da homogeneidade dos filmes, bem como a sua composição, foram feitas imagens de AFM e os resultados estão presentes nas figuras 34, 35 e 36.

Figura 34: Imagens de AFM bidimensional (a) e tridimensional (b) obtidas a partir do filme de nanopartículas de cobre com uma concentração de 10^{-3} mol.L $^{-1}$.



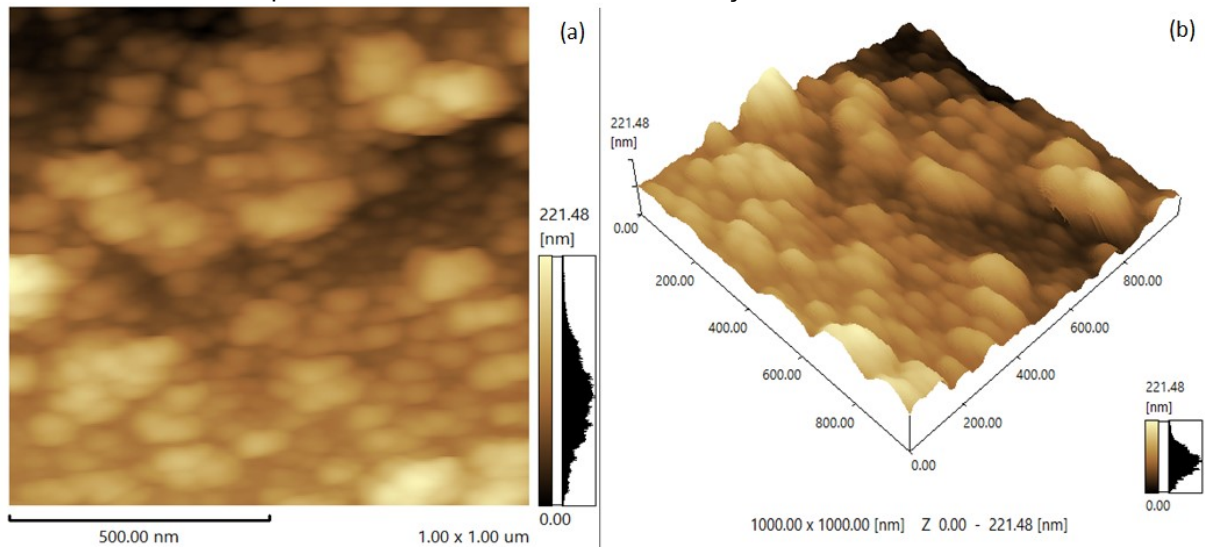
Fonte: Autoria própria.

Figura 35: Imagem de AFM bidimensional (a) e tridimensional (b) obtidas a partir do filme de nanopartículas bimetálicas de cobre/ouro com uma concentração de 10^{-3} mol.L $^{-1}$ para o cobre e $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ para o ouro.



Fonte: Autoria própria.

Figura 36: Imagem de AFM bidimensional (a) e tridimensional (b) obtidas a partir do filme de nanopartículas de ouro com uma concentração de $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

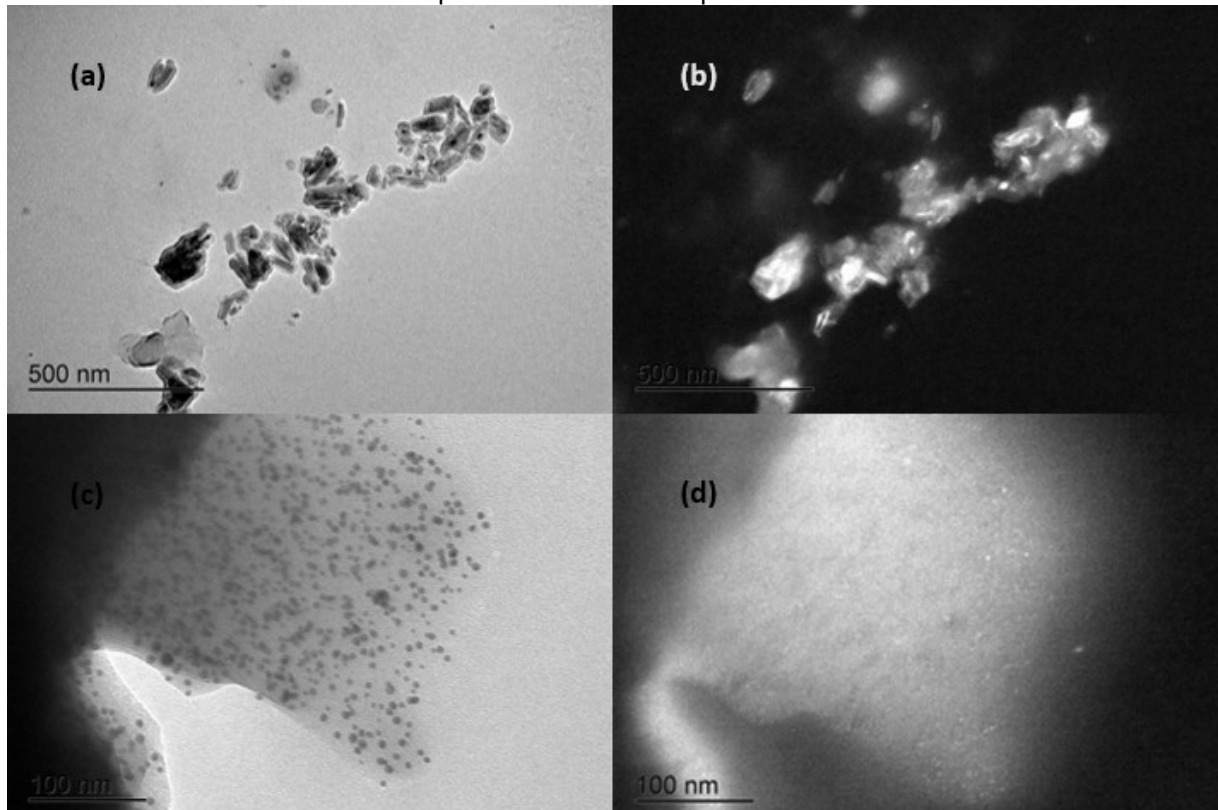
Ao analisarmos o tamanho médio dos picos obtidos com as amostras, podemos perceber que os picos formados pelas nanopartículas bimetálicas de cobre e ouro na figura 35 com tamanho médio com cerca de 30nm são menores que as formadas apenas por nanopartículas de cobre com tamanho médio de cerca de 62nm, e menores ainda que os picos formados pelas nanopartículas de ouro com cerca de 48nm. Assim, temos indício que a estrutura bimetálica é formada através de mecanismo diferente das suas nanopartículas puras. Assim, a ideia de que a presença do ouro facilita a obtenção do cobre metálico fica mais uma vez respaldada.

Para dar continuidade à análise das estruturas, morfologias e tamanhos médios de nanopartículas obtidas para esses sistemas, passaremos para a análise das imagens de MET de cada um dos filmes.

5.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para complementar as caracterizações dos filmes de nanopartículas metálicas, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As figuras 37, 38 e 39 a seguir são representativas de cada uma das amostras.

Figura 37: Imagens de MET obtidas a partir dos filmes de nanopartículas de ouro, em que as imagens (a) e (c) são imagens em campo claro das mesmas regiões apresentadas em (b) e (d) respectivamente em campo escuro.



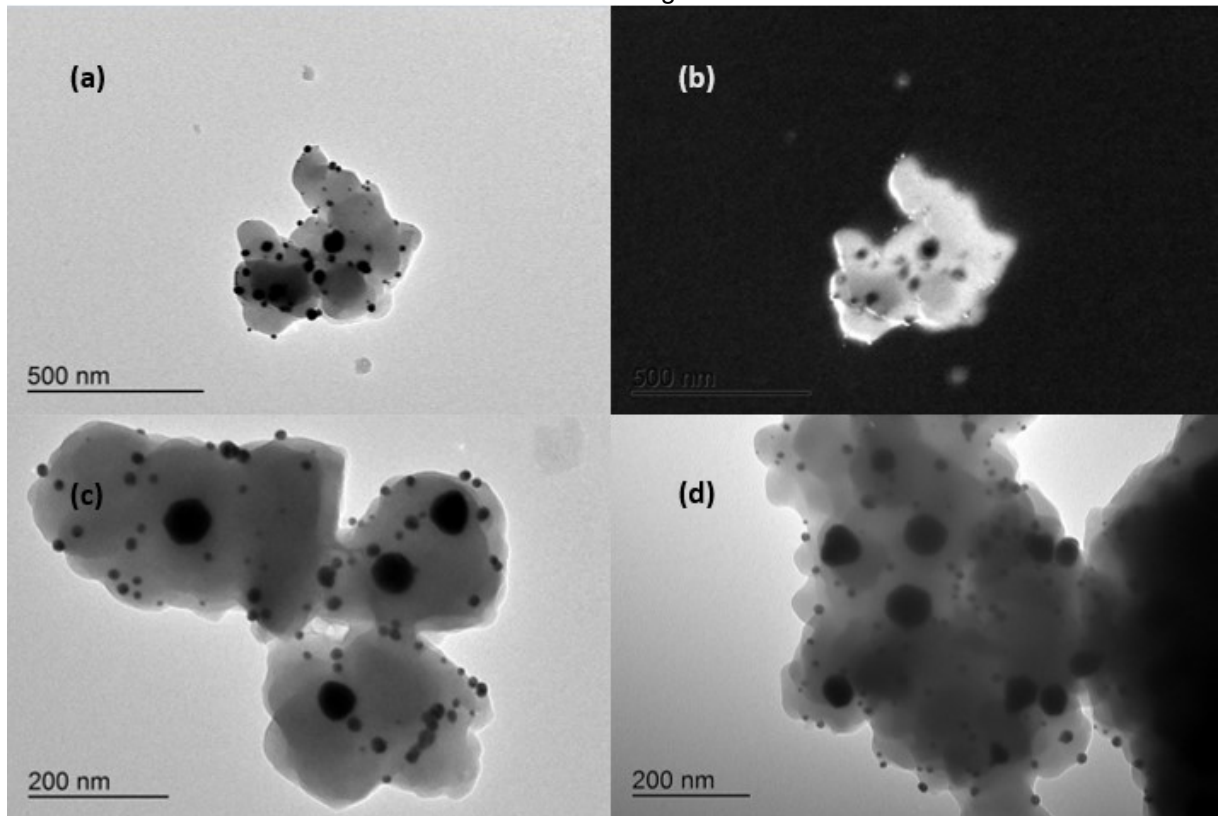
Fonte: Autoria Própria

A obtenção de filmes de nanopartículas de ouro já foi amplamente estudada em trabalho do GQNano, seja através de uma rota química de redução, ou mesmo pela rota térmica utilizada neste trabalho. Entretanto aqui foi necessária uma adaptação no experimental onde, ao invés de funcionalizarmos o substrato com o APTES e numa etapa posterior depositarmos o cátion metálico como foi feito em trabalhos anteriores, no nosso caso o APTES foi primeiramente misturado à solução de cátion metálico e posteriormente depositado no substrato previamente preparado. Assim, com a alteração de uma das etapas de síntese, fez-se necessário caracterizarmos os filmes de ouro, uma vez que essa alteração pode resultar em características diferentes dos filmes produzidos em trabalhos anteriores.

Como esperado, nos filmes de ouro temos imagens que mostram a presença de massas com baixo contraste, com pontos de maior contraste que podem ser relacionados com as AuNPs, e temos ainda algumas estruturas que fogem do formato esférico, como visto na imagem da figura 37 (a). Temos ainda que tais nanopartículas anisotrópicas apresentam uma capa protetora que pode ser resultado da pirólise do APTES previamente ligado ao precursor de ouro. Assim, essa nova

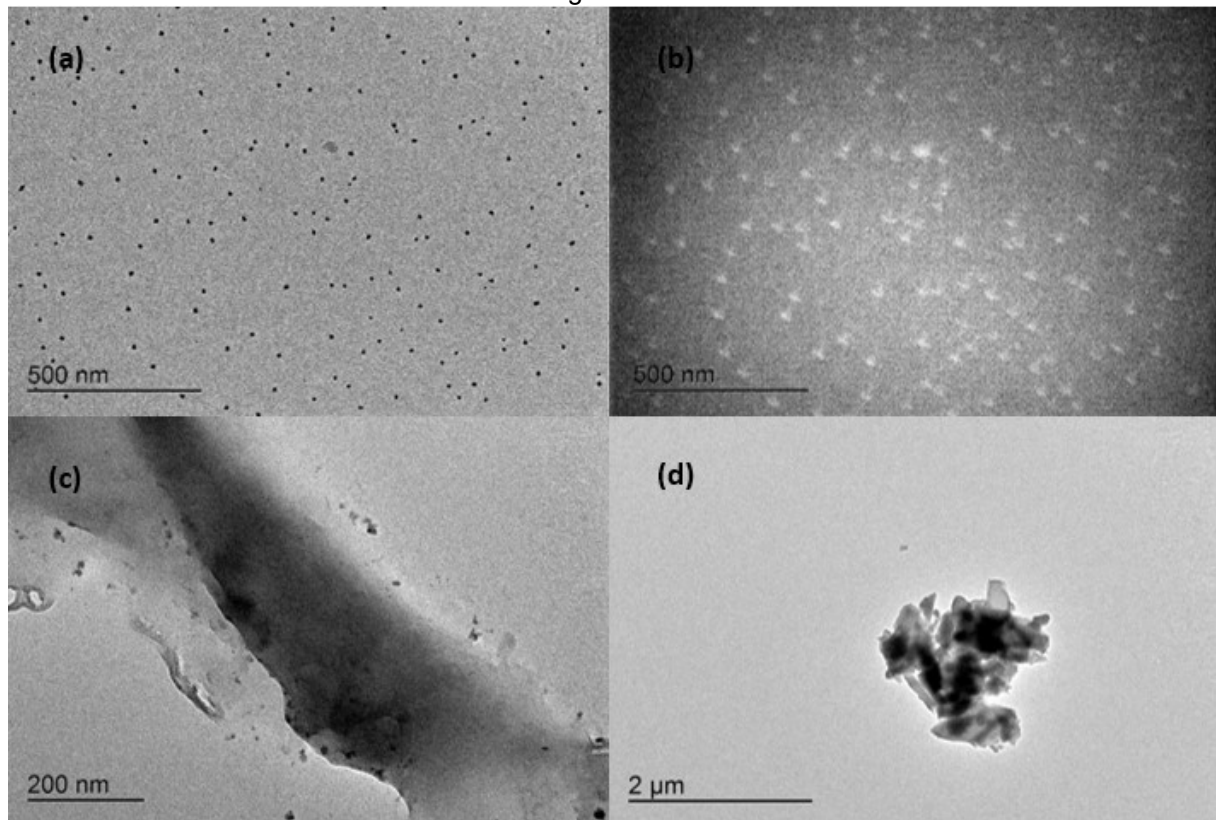
forma de obtermos os filmes pode também ser uma rota cuja adaptação permita a obtenção de nanopartículas com formatos anisotrópicos.

Figura 38: Imagens de MET obtidas a partir dos filmes de nanopartículas de ouro/cobre obtidos a partir do precursor nitrato de cobre, em que as imagens (a) e (b) são imagens em campo claro e campo escuro respectivamente da mesma região, já as imagens (c) e (d) são imagens em campo claro de outras duas regiões distintas.



Fonte: Autoria Própria

Figura 39: Imagens de MET obtidas a partir dos filmes de nanopartículas de cobre obtidos a partir do precursor nitrato de cobre, em que as imagens (a) e (b) são imagens em campo claro e campo escuro respectivamente da mesma região, já as imagens (c) e (d) são imagens em campo claro de outras duas regiões distintas.



Fonte: Autoria Própria

Nas imagens das amostras bimetálicas temos claramente a presença de dois grupos de nanopartículas com tamanhos diferenciados, mostrando uma distribuição bimodal de tamanhos. Assim, medidas de MET de alta resolução juntamente com espectroscopia de raios X por dispersão de energia, EDX, seriam complementares para o entendimento da obtenção dessas nanopartículas, mostrando se cada um dos tamanhos está relacionado com a presença de apenas um dos metais, ou se em algum dos casos temos nanoligas ou ainda estruturas core-shell, que poderiam ser um dos resultados das estruturas das NPs dessas amostras.

5.5 Considerações finais

Com os resultados obtidos até o presente momento temos que os sistemas propostos têm um grande potencial tanto na obtenção de filmes de nanopartículas de cobre, nanopartículas mistas de cobre e ouro e ainda na obtenção de estruturas bidimensionais de carbono. Vale mencionar aqui que, em função do isolamento imposto pela pandemia da covid-19, o tempo disponível para a realização deste

trabalho ficou prejudicado. Entretanto, mesmo com tais impedimentos, pudemos provar que os sistemas propostos mostram um potencial imenso na obtenção de filmes depositados em substrato de sílica, com diferentes características e com inúmeras possibilidades de aplicação. Assim, este trabalho abriu um leque enorme de possibilidades e certamente será um ponto de partida para muitos trabalhos do GQNano.

6 CONCLUSÃO

A rota proposta para a obtenção de filmes de nanopartículas bimetálicas mostrou-se eficiente, resultando em filmes homogêneos dependendo do sal precursor e da concentração das soluções precursores utilizadas. Conseguimos realizar a deposição dos metais propostos nas diferentes concentrações. Verificamos que as deposições dos diferentes metais nos filmes são diferentes da obtenção dos filmes dos metais bimetálicos. Foi possível reproduzir os diferentes filmes obtidos a partir da nova rota proposta com uma reprodutibilidade adequada. Com a finalização das caracterizações propostas no decorrer deste trabalho, alcançamos uma gama importante de características e assim podemos correlacionar as variáveis sintéticas com a qualidade das amostras obtidas

7 TRABALHOS FUTUTOS

- Estudo da síntese e caracterização de grafeno catalisado pelos filmes de nanopartículas de cobre;
- Repetir as caracterizações das etapas de funcionalização da sílica com APTES;
- Repetir o estudo de Difração de raios X de todas as amostras obtidas comprovando a obtenção de filmes metálicos com partículas em escala nanométrica;
- Estudo de espectroscopia Raman das amostras que contém cobre com a finalidade de determinar a ocorrência de oxidação dos filmes;
- Estudo da reprodutibilidade e estabilidade das amostras de nanopartículas de cobre e nanopartículas de cobre/ouro;

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R. et al. Nanocomposites of Gold Nanoparticles@Molecularly Imprinted Polymers: Chemistry, Processing, and Applications in Sensors. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 16, p. 5464–5478, 2015.
- ALENCAR, CATARINE S.L.; PAIVA, ANA R.N.; VAZ, JORGE M.; SPINACE, ESTEVAM V. Preparação de nanopartículas de cobre e ouro suportadas em TiO₂ para uso como catalisador na oxidação preferencial de CO em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX). *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE, 20, 1-5 setembro, 2019, São Paulo, SP. **Anais**. 2019.
- BELLONI, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. **Catalysis Today**, v. 113, n. 3–4, p. 141–156, 2006.
- CARLESSO, C. L.; RESCHKE, C.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Qualidade sanitária das sementes de híbridos de milho tratadas com nanopartículas de cobre. **Brazilian Journal of Development**. v.7, n.4, Curitiba, 2021.
- CHEN, C. et al. Shape Control of Soft Nanoparticles and Their Assemblies. **Chemistry of Materials**, p. acs.chemmater.6b04700, 2017.
- CONTRERAS, O. E. O. **Nanopartículas bimetálicas de oro-cobre suportadas como catalizadores plasmônicos para la conversión de dióxido de carbono en combustibles**. (TCC). Mexico, 2021.
- DAUTHAL, P.; MUKHOPADHYAY, M. Noble Metal Nanoparticles: Plant Mediated Synthesis, Mechanistic Aspects of Synthesis and Applications Noble Metal Nanoparticles: Plant Mediated Synthesis, Mechanistic Aspects of Synthesis 1. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 36, p. 9557–9577, 2016.
- DUAN, S.; WANG, R. Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 2, p. 113–126, 2013.
- EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006.
- FERREIRA, J. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.
- FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 6, p.1042-1050, mar. 2011.
- FU, L. S.; WANG, W. S.; XU, C. Y.; LI, Y.; ZHEN, L. Design, Fabrication and Characterization of Pressure-Responsive Films Based on the Orientation Dependence of Plasmonic Properties of Ag@Au Nanoplates. **Scientific Reports** -

Nature, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017.

GARNICA, D. J. F., **Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos de Ni e Cu**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

GONÇALVES, A. R. **Estudo Bibliográfico: a fibra óptica condutora da luz**. (TCC). Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará Instituto de ciências exatas Faculdade de Física. Pará, 2016.

GOUVÊA, Paula M. P. et al. Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers. **J. Appl. Phys.**, [s.l.], v. 109, n. 10, p.103114-103120, maio 2011.

HEIDEMANN, B. R.; PEREIRA, J. C.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; FABRIS, J. Matching long-period grating modes and localized plasmon resonances: effect on the sensitivity of the grating to the surrounding refractive index. **Applied Optics**, v. 55, p. 8979, 2016.

HEIDEMANN, Bárbara Rutyna et al. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. **Applied Optics**, Curitiba, v. 54, n. 27, p.8192-8194, 17 set. 2015

JAIN, S.; JAIN, A.; DEVRA, V. Copper nanoparticles catalyzed oxidation of threonine by peroxomonosulfate. **Journal of Saudi Chemical Society**. January, 2016.

KLIMPOVUZ, C. R. **Síntese de Filmes de Nanopartículas de Ouro e Copolímero de Fluoreno Quiral em Substrato de Sílica para Aplicação em Sensores Óticos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

LIMA, D. W. **Use of PdCu bimetallic nanoparticles in the production of clean and renewable energy**. Dissertação (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2022.

MACHRY, Karine. **Modificação de filtros de ar condicionado com nanopartículas de cobre com efeito biocida para ambientes indoor rooms**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2020.

MARTINS, M A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1434-1446, jun. 2012.

MATSUSHIMA, J T et al. Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.11-16, jul. 2012.

MELO, 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**, [s.l.], v. 35, n. 9, p.1872-1878, jul. 2012.

MIESZAWSKA, A. J. et al. Multifunctional Gold Nanoparticles for Diagnosis and Therapy of Disease.pdf. **Molecular pharmaceuticals**, v. 10, p. 831–847, 2013.

NASRABADI, H. T. et al. Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 44, n. 1, p. 376–380, 2016.

NEIVA, Eduardo G.C. et al. Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 468, p.34-41, abr. 2016.

O'CARROLL, D. et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Advances in Water Resources**, v. 51, p. 104–122, 2013.

OLEKSZYSZEN, D. N. **Avaliação do modo de ação de nanopartículas bimetálicas paládio/cobre em reações de acoplamento tipo sonogashira**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina Campus Trindade Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 2019.

OLIVEIRA, R. E. P. **Fabricação e caracterização de fibras ópticas contendo nanopartículas de ouro e conversão de frequências em microrressonadores em anel**. 2014. 96 f. Tese (Doutorado). Curso de doutorado em Engenharia Elétrica. Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2015.

PENG, Y. et al. Recent advances in optical imaging with anisotropic plasmonic nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 200–215, 2015.

PENN, S. G.; HE, L.; NATAN, M. J. Nanoparticles for bioanalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 7, n. 5, p. 609–615, 2003.

PEREIRA, A. F. **Crescimento de Nanopartículas Metálicas Mistas em Substrato de Sílica Visando a Produção de Sensores Ópticos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

PEREIRA, J. C. **Crescimento de Nanopartículas de Ouro em Superfície de Sílica, com Posterior Deposição de Grupo Luminescente para Futura Aplicação em Sensores Ópticos**. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

PEREIRA, J. de C. **Crescimento de nanopartículas de ouro em substrato de sílica para futura aplicação em sensores ópticos**. 2013. 96 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

POLUSHKIN, N. I. et al. Electrical switching of magnetization in a layer of α -Fe with a naturally hydroxidized surface. **J. Mater. Chem. C**, [s.l.], v. 4, n. 33, p.7751-7755, jul. 2016.

QUERES, L. S. A.; TEIXEIRA, R. C. Monitoramento tecnológico sobre fibra óptica aplicada à indústria de energia: estudo do mercado brasileiro. **Cad. Prospec.**, Salvador, v. 7, n. 1, p. 20-31, jan./mar. 2014

RIBEIRO, E. M. de C. **Desenvolvimento de sistema de diagnóstico de dengue utilizando nanopartículas de ouro**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Ciências Biológicas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2015.

RIBEIRO, J. A. J. Características da Propagação em Fibras Ópticas. **Research Gate**. January, 1999.

SHANTHIL, M.; FATHIMA, H.; GEORGE THOMAS, K. Cost-Effective Plasmonic Platforms: Glass Capillaries Decorated with Ag@SiO₂ Nanoparticles on Inner Walls as SERS Substrates. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.6b12478, 2017.

SRIVASTAVA, V.; GUSAIN, D.; SHARMA, Y. C. Critical Review on the Toxicity of Some Widely Used Engineered Nanoparticles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 24, p. 6209–6233, 2015.

TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V. Introduction: Nanoparticle chemistry. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10343–10345, 2016.

TAVARES, C. J. **Nanopartículas de cobre auto-suportadas em vidros borofosfatos para reações click**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2020.

TEIXEIRA, R. R. **Crescimento de Nanopartículas de Prata em Substrato de Sílica e Ancoramento de Complexo Luminescente para Futura Aplicação em Sensores Ópticos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

TEIXEIRA, R. R. **Crescimento de Nanopartículas de Prata em Substrato de Sílica para Futura Aplicação em Sensores Ópticos**. 2014. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998.

ZAFAR, N.; SHAMAILA, S.; KHALID, H. Synthesis of copper nanoparticles by chemical reduction method. **Research Gate**. November, 2015.

ZARBIN, Aldo J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.1469-1479, dez. 2007.

ZALESKA-MEDYNSKA, A. et al. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 80–107, 2016.