

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMANDA FIGUEIREDO PEREIRA

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MISTAS EM
SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO A PRODUÇÃO DE SENSORES
ÓPTICOS**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2019**

AMANDA FIGUEIREDO PEREIRA

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MISTAS EM
SUBSTRATO DE SÍLICA VISANDO A PRODUÇÃO DE SENSORES
ÓPTICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química, do Programa de Pós-graduação em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira.
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Danielle Adati.

CURITIBA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Pereira, Amanda Figueiredo

Crescimento de nanopartículas metálicas mistas em substrato de sílica visando a produção de sensores ópticos [recurso eletrônico] / Amanda Figueiredo Pereira.-- 2019.

1 arquivo texto (122 f.) : PDF ; 9,75 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 06 maio 2019)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Química, Curitiba, 2019

Bibliografia: f. 115-122

1. Química - Dissertações. 2. Nanopartículas. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Sílica. 6. Detectores. 7. Luminescência. I. Oliveira, Marcela Mohallem. II. Adati, Renata Danielle. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 540

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº020

A Dissertação de Mestrado intitulada Crescimento de nanopartículas metálicas mistas em substrato de sílica visando a produção de sensores ópticos, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Amanda Figueiredo Pereira**, no dia 10 de abril de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Inorgânica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Marcela Mohallem Oliveira- Presidente – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Renata Danielle Adati – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Márcio Peres de Araujo – UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 10 de abril de 2019.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

Dedico este trabalho aos meus avós maternos.

AGRADECIMENTOS

Provavelmente os seguintes parágrafos não iram atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase da minha vida, por isso primeiramente gostaria de agradecer a todos de coração.

Agradeço aos meus pais, principalmente a minha mãe, Rozilene Vieira Figueiredo, por todo o carinho e dedicação durante toda a minha graduação e o meu mestrado. Também gostaria de agradecer a todos da minha família por sempre me apoiar.

Agradeço a minha orientadora, à Professora Dra. Marcela Mohallem de Oliveira, pela sua dedicação, orientação e carinho durante todos esses anos.

Agradeço a minha co-orientadora, à Professora Dra. Renata Danielle Adati, pelo seu conhecimento, suporte e dedicação durante este último ano.

Agradeço a todos os meus amigos por sempre estarem ao meu lado tanto nas horas alegres quanto nas horas tristes, em especial a Jeane, Alfredo, Karinna, Carla, Rafaela, Mexicano, Eduardo.

Ao pessoal do Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) gostaria de externar minha satisfação de conviver com eles durante os últimos anos.

Agradeço ao Professor Aldo e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, ao Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes (LSinCOL), especialmente a Maria Izabel, e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), ambos da UTFPR, e ao Instituto de Química Unesp Araraquara por terem disponibilizado os equipamentos e os reagentes necessários para este trabalho.

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, principalmente a Professora Dra. Paula Cristina e ao Professor Dr. Fernando Molin, por terem me ajudado durante estes dois anos. E como representante dos discentes também agradeço ao Colegiado do programa e aos alunos por terem me proporcionado esta oportunidade.

Por fim, agradeço a Capes, ao CNPq, a Fundação Araucária, e a UTFPR por todo o apoio financeiro.

Happiness can be found, even in the darkest of times, if one only remembers to turn on the light.

J. K. Rowling (2004)
"Harry Potter and The Prisoner Of Azkaban"

RESUMO

PEREIRA, Amanda Figueiredo. Crescimento de nanopartículas metálicas mistas em substrato de sílica visando a produção de sensores ópticos. 2019. Dissertação. Mestrado em Química - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

As nanopartículas (NPs) são materiais cujo tamanho encontra-se na escala dos nanômetros, e ainda apresentam propriedades físico-químicas diferentes das de seu sólido estendido. Para que suas propriedades sejam distintas, as nanopartículas necessariamente tem que estar abaixo de um tamanho crítico, sendo necessário o controle e a manutenção tanto de seu tamanho quanto da sua morfologia para que possamos propor uma aplicação viável para estes materiais. Com relação à síntese de nanopartículas, existem métodos que permitem a obtenção de materiais que possam apresentar propriedades moduladas, podendo ser utilizadas, por exemplo, na melhoria da sensibilidade e na seletividade de sensores ópticos. O presente trabalho consistiu em depositar diferentes concentrações de nanopartículas de ouro e prata sobre um substrato de sílica, visando a obtenção de um sistema modelo para uma futura aplicação em sensores baseados em fibras ópticas. As amostras foram sintetizadas por dois métodos diferentes: o método químico e o método térmico. Ao comparar os filmes formados nas lamínulas utilizadas como substrato foi possível visualizar uma grande diferença nas características apresentadas pelas amostras obtidas por cada um dos métodos, indicando uma diferença na banda plasmônica. Além disso, as amostras foram separadas em três grupos para o estudo nas propriedades da mistura entre nanopartículas de ouro e de prata. O primeiro grupo consistiu na deposição de NPs de ouro e na deposição de NPs de prata em etapa posterior. Já o segundo grupo consistiu na deposição de NPs de prata e em seguida na deposição das de ouro. E por fim, o terceiro grupo consistiu na deposição conjunta da mistura dos dois metais. Além da diferença entre as deposições, algumas das amostras foram ancoradas com o complexo β -dicetonato de európio para investigar a interação entre a ressonância plasmonica das NPs e as características de fluorescência do complexo. Para a caracterização de todas as amostras foram utilizadas fundamentalmente a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, a difratometria de raios X, a microscopia eletrônica (MET e MEV-EDS) e a espectroscopia de fotoluminescência. Além dessas análises, também foram feitos estudos de reprodutibilidade e estabilidade dos filmes. As nanopartículas dos três grupos obtidas pelo método químico e térmico são esféricas, sendo que apenas um dos grupos apresentou também NPs cúbicas. A variação tanto pelo método de redução como pelo modo de deposição afeta o tamanho das NPs, indo desde 3,7 a 6,9 nm. As bandas plasmônicas dos métodos e dos grupos divergem entre si, evidenciando que as rotas propostas interferem no resultado das sínteses das nanopartículas. Já para as amostras recobertas com o complexo, houve um deslocamento da banda evidenciando sua interação com as NPs. Através desses estudos, pode-se concluir que estes NMs podem ser empregados em sensores ópticos com a função de aumentar a sensibilidade desses sensores.

Palavras-chave: Nanopartículas bimetálicas. Propriedades ópticas. Complexo Luminescente. Nanocompósito. Sensor óptico.

ABSTRACT

PEREIRA, Amanda Figueiredo. Growth of mixed metallic nanoparticles on silica substrate to aim the production of optical sensors. 2019. Dissertação. Mestrado em Química - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Nanoparticles (NPs) are materials that are on the nanometer scale, and are exhibiting different physical and chemical properties of their extended solid. For its properties to be distinct the nanoparticles necessarily have to be below their critical size, being necessary the control and the maintenance of its size as well as its morphology, so that we can propose a viable application for these materials. For the synthesis of nanoparticles there are methods that allow obtaining materials that can have modified and improved properties, and can be used, for example, in improving the sensitivity of optical sensors. The present work consists of depositing different concentrations of gold and silver nanoparticles on a silica substrate, in order to obtain a model system for a future application in optical fiber based sensors. The samples were synthesized by two different methods: the chemical and the thermal. When comparing the films formed on the coverslips used as substrate, it is possible to visualize a great difference in the characteristics presented by the samples obtained by each of the methods, indicating a difference in the plasmon band. In addition, the samples were separated into three groups for the study on the properties of the mixture between gold and silver nanoparticles. The first group consisted of the deposition of gold NPs and the deposition of silver NPs at a later stage. The second group consisted in the deposition of silver NPs and then in the deposition of gold. And finally, the third group consisted of the joint deposition of the mixture of the two metals. In addition to the difference between the depositions, some of the samples were anchored with the europium(III)- β -diketonate complex to investigate the interaction between the plasmon resonance of the NPs and the fluorescence of the complex. For the characterization of all the samples, the absorption spectroscopy in the UV-Vis region, X-ray diffractometry, electron microscopy (TEM and SEM-EDS) and photoluminescence spectroscopy were used. In addition to these analyzes, studies of reproducibility and stability of the films were also made. The nanoparticles of the three groups obtained by the chemical and thermal method are spherical, with only one of the groups showing cubic NPs. The variation by both the reduction and the deposition methods affects the size of the NPs, ranging from 3.7 to 6.9 nm. The plasmon bands of the methods and the groups diverge among themselves, evidencing that the proposed routes interfere in the result of the synthesis of the nanoparticles. As for the samples covered with the complex, there was a displacement of the band evidencing its interaction with the sample. Through these studies, it can be concluded that these NMs can be used in optical sensors with the function of increasing the sensitivity of these sensors.

Keywords: Bimetallic nanoparticles. Optical property. Luminescent Complex. Nanocomposite. Optical sensor.

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Å	Ângstrons
APTES	3-metiltriétoxisilano
Au ⁰	Ouro metálico
Ag ⁰	Prata metálica
AuNPs	Nanopartículas de ouro
AgNPs	Nanopartículas de prata
DRX	Difração de raios X
EPL	Espectroscopia de Fotoluminescência
g	Gramas
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
GQM	Grupo de Química de Materiais
h	Horas
K	Fator de Scherrer
L	Litros
m	Metros
M ⁰	Metal reduzido
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
mL	Mililitros
n ^o	Número
NP	Nanopartícula
NM	Nanomaterial
nm	Nanômetros
rad	Radianos
RPSL	Ressonância plasmonica de superfície
SPR	Surface plasmon resonance
tta	β-tenoiltrifluoracetato
UV-Vis	Ultravioleta-visível
°	Graus
°C	Graus Celsius
µL	Microlitros

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Cores da radiação visível.....	38
Tabela 2 – Identificação das amostras realizadas durante o um ano de pesquisa.....	51
Tabela 3 – Relação das caracterizações que foram realizadas nos seguintes grupos.....	57
Tabela 4 – Dados das amostras obtidos através dos difratogramas de raios X para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos estimados.....	63
Tabela 5 – Regiões da banda <i>plasmon</i> de cada amostra controle.....	65
Tabela 6 – Regiões da banda <i>plasmon</i> de cada amostra da mistura.....	67
Tabela 7 – Relação entre as amostras e suas respectivas figuras.....	68
Tabela 8 – Regiões de valor máximo da banda <i>plasmon</i> de cada amostra em relação ao tempo de abertura do APTES.....	98
Tabela 9 – Relação entre as amostras obtidas com o número da figura.....	98
Tabela 10 – Relação entre as amostras e as datas de análises.....	102

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da aplicação de nanomateriais na fibra óptica.....	18
Figura 2 – Foto de Richard Feynman.....	19
Figura 3 – Taça de Lycurgus sob (a) luz refletida e (b) luz transmitida.....	20
Figura 4 – Ilustração do aumento da área superficial ao diminuir o tamanho do material.....	21
Figura 5 – Efeito do confinamento quântico em metais.....	21
Figura 6 – Imagem ilustrativa sobre o efeito da ressonância de plasmon de superfície localizado (RPSL) de uma nanopartícula metálica.....	23
Figura 7 – Ilustração da dependência das propriedades ópticas advindas das modificações da morfologia das nanopartículas.....	24
Figura 8 – Ilustração da dependência das propriedades ópticas advindas do índice de refração do meio em que as nanopartículas se encontram.....	25
Figura 9 – Ilustração dos dois métodos de síntese dos nanomateriais.....	30
Figura 10 – Gráfico da concentração do precursor em relação ao tempo.....	31
Figura 11 – Estabilização (a) eletrostática e (b) estérea.....	32
Figura 12 – Ilustração dos diferentes níveis de energia para o íon Eu^{3+}	33
Figura 13 – Ilustração da transferência de energia do ligante para o metal.....	34
Figura 14 – Imagem da estrutura do complexo β -dicetonato de európio.....	35
Figura 15 – Esquema de uma transição eletrônica.....	37
Figura 16 – Esquema simplificado das componentes do espectrômetro UV-Vis.....	38
Figura 17 – Estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl).....	40
Figura 18 – Esquema do equipamento de difração de raios X.....	41
Figura 19 – Difração de raios X em um cristal.....	41
Figura 20 – Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão.....	42
Figura 21 – Tipos de interações do feixe com a amostra pelo MET (destacado em vermelho).....	43
Figura 22 – Projeção da imagem da MET sobre uma amostra.....	43
Figura 23 – Esquema das componentes principais do MEV.....	44
Figura 24 - Tipos de interações do feixe com a amostra pelo MEV (destacado em vermelho).....	45
Figura 25 – Etapas de limpeza das lamínulas de sílica.....	48
Figura 26 – Processo resumido da deposição de nanopartículas metálicas para cada grupo realizado neste trabalho.....	50

Figura 27 – Esquema que representa (1) a funcionalização da sílica com o APTES e (2) a deposição das nanopartículas metálicas sobre a sílica.....	55
Figura 28 – Fotografia das amostras obtidas.....	56
Figura 29 – Resultado visual das amostras do método químico.....	57
Figura 30 – Resultado visual das amostras do método térmico.....	59
Figura 31 – Difratogramas de raios X em filme fino registrados para as amostras (a) QAu/Ag ₄ , (b) QAu ₃ /Ag ₂ , (c) Q Ag/Au ₄ , (d) Q Ag ₂ /Au ₃ , (e) QAuAg ₄ e (f) QAu ₃ Ag ₂	61
Figura 32 – Difratogramas de raios X em filme fino registrados para as amostras (a) TAU/Ag ₄ , (b) TAU ₃ /Ag ₂ , (c) TAUAg ₄ e (d) TAU ₃ Ag ₂ , (e) TAg ₂ /Au ₃	62
Figura 33 – Ilustração de (a) um monocristal (apenas um plano cristalino na partícula) e (b) um policristal (mais de um plano cristalino na partícula, mais de um cristalito).....	64
Figura 34 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras controle da (a) rota química e da (b) rota térmica	65
Figura 35 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras que contém as misturas dos dois metais (a) da rota química e (b) da rota térmica.....	66
Figura 36 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CQ Au ₃ em escala de 100 nm.....	70
Figura 37 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CQ Ag ₂ em escala de 100 nm.....	71
Figura 38 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CT Au ₃ em escala de 200 nm.....	72
Figura 39 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CT Ag ₂ em escala de 500 nm.....	73
Figura 40 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAu ₃ /Ag ₂ em escala de 200 nm.....	74
Figura 41 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAg ₂ /Au ₃ em escala de 200 nm.....	75
Figura 42 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAu ₃ Ag ₂ em escala de 200 nm.....	76
Figura 43 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAU ₃ /Ag ₂ em escala de 200 nm.....	77
Figura 44 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAg ₂ /Au ₃ em escala de 100 nm.....	78
Figura 45 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAU ₃ Ag ₂ em escala de 200 nm.....	79
Figura 46 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAu ₃	80

Figura 47 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAg ₂	81
Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAu ₃ /Ag ₂	81
Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAg ₂ /Au ₃	82
Figura 50 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAu ₃ Ag ₂	82
Figura 51 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T Au ₃	83
Figura 52 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra TAg ₂	83
Figura 53 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T Au ₃ /Ag ₂	84
Figura 54 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra TAg ₂ /Au ₃	84
Figura 55 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T Au ₃ Ag ₂	85
Figura 56 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAu/Ag ₄ em escala de 2 μm.....	88
Figura 57 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAg/Au ₄ em escala de 2 μm.....	89
Figura 58 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAuAg ₄ em escala de 5 μm.....	90
Figura 59 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra T Au/Ag ₄ em escala de 2 μm.....	91
Figura 60 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra TAg/Au ₄ em escala de 2 μm.....	92
Figura 61 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra T AuAg ₄ em escala de 2 μm.....	93
Figura 62 – Imagem de MEV juntamente com os seus respectivos espectros de EDS das amostras (a) QAu/Ag ₄ , (b) QAg/Au ₄ e (c) QAuAg ₄	95
Figura 63 – Imagem de MEV juntamente com os seus respectivos espectros de EDS das amostras (a) T Au/Ag ₄ , (b) TAg/Au ₄ e (c) T AuAg ₄	96
Figura 64 – (a) Imagem das amostras obtidas e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	97

Figura 65 – (a) Imagem das amostras QAu ₃ /Ag ₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	99
Figura 66 – (a) Imagem das amostras T Au ₃ /Ag ₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	99
Figura 67 – (a) Imagem das amostras QAg ₂ /Au ₃ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	100
Figura 68 – (a) Imagem das amostras TAg ₂ /Au ₃ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	100
Figura 69 – (a) Imagem das amostras QAu ₃ Ag ₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	101
Figura 70 – (a) Imagem das amostras T Au ₃ Ag ₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.....	101
Figura 71 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras (a,c,e) da rota química e (b,d,f) da rota térmica.	103
Figura 72 – Imagem das amostras do (a) antes e (b) depois da deposição.....	104
Figura 73 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras sozinhas do método químico (preto) e com o complexo de Eu (vermelho).....	106
Figura 74 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras sozinhas do método térmico (preto) e com o complexo de Eu (vermelho).....	107
Figura 75 – Ilustração do diagrama de energia do modelo de transições de dipolo em agregados H e J na formação de um dímero.....	107
Figura 76 – Espectro de excitação em 614 nm da amostra branco, com aberturas de fenda de emissão e excitação de 10 e 20 nm, respectivamente.....	108
Figura 77 – Espectros de emissão monitorados em $\lambda_{exc.} = 346$ nm da amostra denominada como branco e das amostras (a) QAu ₃ e QAg ₃ , (b) T Au ₃ e TAg ₃ , (c) QAu/Ag ₃ e QAg/Au ₃ e (d) T Au/Ag ₃ e T AuAg ₃ . Os espectros foram obtidos com aberturas de fenda de emissão e excitação de 10 e 20 nm, respectivamente.....	109

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 FIBRAS ÓPTICAS.....	18
2.2 NANOMATERIAIS.....	19
2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	22
2.3.1 Ressonância plasmonica de superfície localizada.....	22
2.3.2 Nanopartículas de Ouro e Prata.....	25
2.3.3 Nanopartículas Bimetálicas.....	26
2.3.4 Métodos de síntese.....	29
2.4 ÍONS LANTANÍDEOS E COMPLEXOS LUMINESCENTES.....	32
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
2.5.1 Espectroscopia eletrônica de absorção UV-Visível e de Fotoluminescência	36
2.5.2 Difratometria de raios X.....	39
2.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	41
2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3 OBJETIVOS	46
3.1 OBJETIVO GERAL	46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4 METODOLOGIA	47
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	47
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.2.1 Limpeza das lâminas de sílica.....	47
4.2.2 Funcionalização da sílica.....	48
4.2.3 Preparo das soluções de ouro e prata.....	48
4.2.4 Método Químico.....	49
4.2.5 Método Térmico.....	49
4.2.6 Ancoramento do complexo luminescente.....	50
4.2.7 Identificação das amostras.....	51
4.2.8 Caracterização das amostras.....	52

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	55
5.2 MÉTODO QUÍMICO.....	57
5.3 MÉTODO TÉRMICO.....	58
5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X COM ACESSÓRIO PARA MEDIDAS DE FILMES FINOS.....	60
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	64
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	68
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	86
5.8 REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE DOS FILMES.....	97
5.9 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VIS E DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCENCIA PARA AS AMOSTRAS COM COMPLEXO LUMINESCENTE.....	104
5.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
6 CONCLUSÕES.....	113
7 TRABALHOS FUTUROS.....	114
8 REFERÊNCIAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

O interesse no estudo e no controle sobre a manipulação dos átomos não é um assunto novo na comunidade científica. Em 1959, Richard Feynman mencionou em sua palestra *There's Plenty of Room at the Bottom*, que existe um grande potencial no estudo em materiais na escala nanométrica. Após essa palestra, surgiu uma nova ciência e uma nova tecnologia, que estuda e aplica esse tipo de manipulação, chamada de nanociência e nanotecnologia. A nanotecnologia é uma área interdisciplinar da ciência que lida com os mais diversos aspectos dos nanomateriais (SHARMA et al., 2017).

Os nanomateriais apresentam propriedades físico-químicas diferentes e interessantes quando comparadas com as do seu sólido estendido (*bulk*). As propriedades do nanomaterial dependem exclusivamente do seu tamanho crítico, que é o tamanho que, abaixo dele, as propriedades dos materiais tornam-se diferenciadas (ZARBIN, 2007). Como o tamanho se aproxima da escala nano, a porcentagem de átomos na superfície em relação ao número de átomos no seu interior torna-se muito maior, aumentando significativamente a energia superficial do nanomaterial (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016). Devido as suas propriedades atrativas e diferenciadas, os nanomateriais são aplicados em cosméticos, tintas, produtos de limpeza, catalisadores, sensores, semicondutores, entre outros (NEIVA et al., 2016).

Neste trabalho foi utilizada uma classe extremamente atraente dentre os nanomateriais, as chamadas nanopartículas (NPs) metálicas. Estas NPs tem grande importância devido às suas propriedades ópticas advindas da escala reduzida de tamanho. O fenômeno que explica tais propriedades é chamado de ressonância de *plasmon* de superfície localizado (RPSL), onde a diversidade de cores que são observadas nesses materiais está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, que entram em ressonância com a luz incidente (FERREIRA et al., 2016). As nanopartículas de ouro e de prata apresentam bandas plasmônicas na região do visível do espectro eletromagnético, conferindo cores específicas para cada uma, resultando em materiais atrativos para a aplicação em sensores ópticos (PENG et al., 2015a).

Além disso, as NPs podem ser recobertas com outros materiais e moléculas, como os complexos luminescentes resultando na intensificação ou supressão da absorção do nanomaterial, otimizando assim a sensibilidade dos dispositivos ópticos. Esse tipo de interação é chamado de intensificação da fluorescência por uma superfície metálica (MEF), onde ocorre a interação entre a banda plasmônica das NPs e a fluorescência do centro luminescente (TAN e CHEN, 2012). Para que ocorra esse tipo de interação foi utilizado neste trabalho o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (onde o ligante tta é o 2-tenoiltrifluoracetato), pois este apresenta uma absorção eletrônica em regiões próximas das bandas plasmonicas das NPs de prata e de ouro (aproximadamente 430 nm e 530 nm, respectivamente), além de apresentar uma intensa luminescência (WANG et al, 2008).

Existem vários trabalhos onde superfícies nanoestruturadas, contendo NPs de ouro ou prata, podem melhorar a luminescência de um dispositivo óptico devido às propriedades plasmônicas que estes materiais apresentam (SUN et al., 2006). Entre esses se encontra o trabalho de Guidelli, Ramos e Baffa (2015) onde eles estudaram a utilização de filmes contendo NPs de ouro para aumentar a luminescência opticamente estimulada. Como resultado, eles obtiveram tanto um aumento como uma supressão da luminescência quando a relaxação do RPSL ocorria, respectivamente, de forma radiativa ou não-radiativa. Sendo assim, os autores chegaram a conclusão que este sistema, que contém NPs de ouro, pode ser empregado em detectores de radiação luminescente. Utilizando esse sistema como modelo e o complexo luminescente de európio, pode-se empregar esse nanocompósito em dispositivos ópticos para a constatação do aumento ou da diminuição da luminescência. Esse sistema já vem sendo utilizado pelo nosso grupo, sendo que no trabalho de Teixeira (2017) houve o recobrimento das NPs de prata para a aplicação futura no sensoriamento óptico.

À vista disso, este trabalho tem como foco a deposição de nanopartículas de prata e de ouro mistas sobre substratos baseados em lamínulas de sílica visando o controle de suas propriedades ópticas em relação às suas formas puras. Também foram realizados testes para a investigação do comportamento da propriedade óptica quando é depositado o complexo fotoluminescente nas amostras. Para o acompanhamento deste trabalho de pesquisa foram utilizados métodos de caracterização para atestar as características e propriedades do nanomaterial obtido.

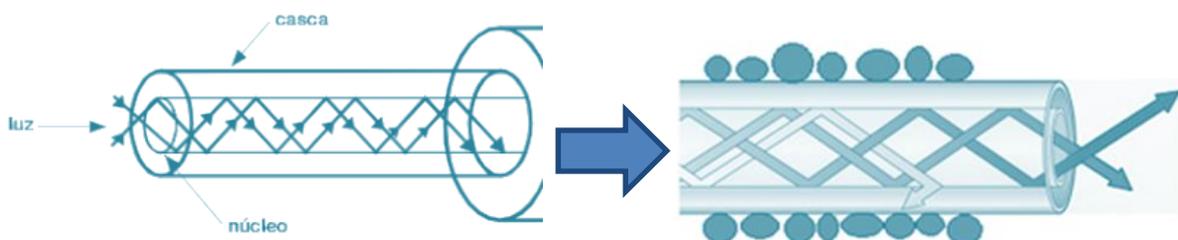
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS ÓPTICAS

Um dos dispositivos intensamente utilizados nos últimos anos é a fibra óptica. A fibra óptica é empregada no transporte de radiação por distâncias relativamente longas. Este dispositivo é aplicado em diversas áreas como nas indústrias bioquímicas, médicas, petroquímicas, telecomunicações, entre outras. O motivo principal dessa ampla aplicação se dá em função das suas vantagens, que vão desde a sua flexibilidade até a sua capacidade de não sofrer interferência eletromagnética do meio externo (GOUVEA et al., 2011).

A fibra óptica consiste de um material com um maior índice de refração (núcleo) que é recoberto por outro material (casca) que apresenta um menor índice de refração. Em função dessa diferença nos índices de refração, a luz fica confinada no núcleo da fibra, mantendo a intensidade óptica ao longo do material (OLIVEIRA, 2014). As fibras ópticas são fabricadas através dos mais diversos tipos de materiais, porém o material que mais se destaca é a sílica (SiO_2). A sílica apresenta boas propriedades ópticas comparadas aos outros materiais. Ao adicionarmos nanomateriais na sílica da fibra, podemos intensificar o sinal recebido, podendo aumentar assim a sensibilidade e a seletividade de um sensor baseado em propriedades ópticas, por exemplo. A Figura 1 esquematiza nossa proposta de aplicação de nanomateriais na superfície da fibra óptica.

Figura 1 – Esquema da aplicação de nanomateriais na fibra óptica



Fonte: Autoria Própria

2.2 NANOMATERIAIS

A afinidade entre os materiais e a química é mais antiga do que se acredita, porém o reconhecimento da “Química de Materiais” como uma subdivisão da Química vem se destacando somente nas últimas décadas (ZARBIN, 2007). O crescente interesse da comunidade científica sobre a nanotecnologia e a nanociência, ramo que se refere às mudanças nas propriedades físico-químicas e à possibilidade de controle sobre os componentes estruturais via controle da morfologia da matéria vem influenciando cada vez mais o nosso cotidiano (MELO et al., 2012).

Este interesse em desenvolver materiais cada vez menores pode ser associado à palestra do físico Richard Feynman – laureado pelo Nobel de física em 1965 – intitulada de “Há muito espaço lá em baixo” (do inglês, *There's Plenty of Room at the Bottom*) em 1959. Feynman (Figura 2) em sua palestra sugeriu que o homem poderia manipular objetos em escalas atômicas para construir estruturas sem muitas dificuldades. Porém, só na década de 1980 que foi possível a síntese controlada de materiais nanoestruturados (PRIYADARSHINI; PRADHAN, 2017).

Figura 2 – Foto de Richard Feynman



Fonte: Imagem disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Feynman>. Acesso em: 12 fev. 2018.

Um dos exemplos mais antigos do uso de nanomateriais é a Taça de Lycurgus (Figura 3), onde durante a sua obtenção ocorreu a incorporação de nanopartículas de ouro e de prata na taça, que gerou uma propriedade óptica bem peculiar. A taça sob luz refletida apresenta-se esverdeada, porém sob luz

transmitida sua coloração se torna avermelhada, num fenômeno chamado de dicroísmo (MELO et al., 2012).

Figura 3 – Taça de Lycurgus sob (a) luz refletida e (b) luz transmitida



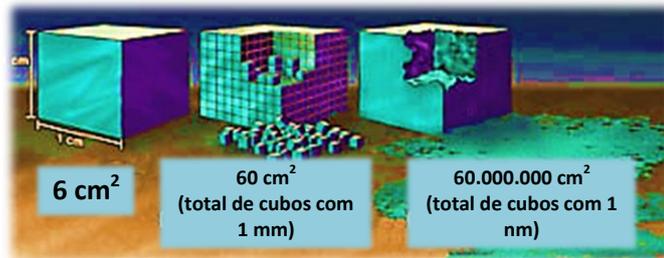
Fonte: Imagem disponível em: < <http://glo.bo/17arMQ7> >. Acesso em: 12 fev. 2018.

Com essas descobertas e com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia criou-se um novo mundo, o qual permite a manipulação das nanoestruturas (D'AMATO et al., 2013). O crescimento da nanotecnologia tem permitido o desenvolvimento de novos métodos e técnicas com aplicações em diversas tecnologias, como: produção e conservação de alimentos, cosméticos, fármacos, tecidos, entre outros (BATISTA, 2010).

Os nanomateriais geralmente apresentam propriedades diferentes quando estão em uma escala de 1 a 100 nm. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Geralmente as nanopartículas possuem propriedades físico-químicas significativamente diferenciadas das do seu sólido estendido (bulk) (SHANTHIL; FATHIMA; GEORGE THOMAS, 2017). Como o tamanho se aproxima da nano escala, a porcentagem de átomos presentes na superfície do material se torna significativa, fazendo com que a área superficial da nanopartícula tenha forte influência no seu comportamento (NEIVA et al., 2016). Por causa dessa alta área superficial, as nanopartículas tem um proeminente número de sítios ativos para interagir com diversas espécies químicas. (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016) Como resultado, essas partículas apresentam propriedades únicas, como potencial catalítico e alta reatividade, na qual os torna um material muitas vezes melhor do que o seu material estendido (bulk). (MATSUSHIMA et al., 2011) Assim, fica claro que certas propriedades do material se diferenciam quando estas estão abaixo de

um tamanho, chamado de tamanho crítico (ZARBIN, 2007). A Figura 4 exemplifica o aumento da área superficial com a diminuição do tamanho do material.

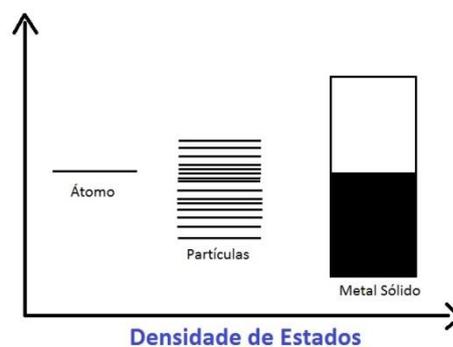
Figura 4 – Ilustração do aumento da área superficial ao diminuir o tamanho do material



Fonte: adaptado de MARTINS e TRINDADE, 2012

Além do aumento da área superficial em relação à área interna do material, existe outro fator que influencia as propriedades dos nanomateriais. Quando miniaturizamos um dado material, os efeitos quânticos se manifestam (CHEN et al., 2017). Este fenômeno surge quando uma das dimensões do nanomaterial se aproxima do comprimento de onda de seus próprios elétrons. Por causa disso, o movimento dos elétrons torna-se quantizado em função dos níveis de energias discretos. Como resultado, o material ao ser miniaturizado pode formar um *gap* de energia em nanomateriais metálicos, ou pode ainda modificar o *gap* em nanomateriais semicondutores e isolantes (SHANTHIL; FATHIMA; GEORGE THOMAS, 2017). A Figura 5 ilustra este efeito em metais (Figura 4) devido ao confinamento quântico, onde as nanopartículas encontram-se entre o comportamento dos átomos e dos sólidos.

Figura 5 – Efeito do confinamento quântico em metais



Fonte: Autoria Própria

Em virtude desses fatores, a habilidade de se modificar as propriedades físico-químicas, como as propriedades ópticas e as propriedades elétricas, sem a alteração de sua composição é uma das grandes vantagens dos nanomateriais (PYRRHO e SCHRAMM, 2016). Outra vantagem é o aumento da área superficial em relação ao volume destes materiais, tendo como resultado a modificação da reatividade, propriedades mecânicas, óticas e elétricas do material. Devido as suas propriedades atrativas e diferenciadas, as nanopartículas estão sendo aplicadas em cosméticos, loções, tintas, produtos de limpeza, catalisadores, semicondutores, etc, como já dito anteriormente. (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015).

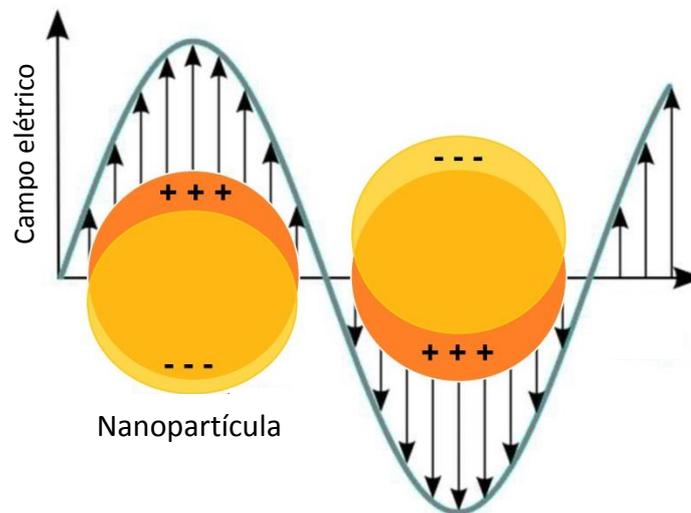
Por esses motivos vem sendo estudadas as mais diversas classes de nanomateriais devido a sua composição – metais, semicondutores e isolantes – e ao seu formato – nanopartículas, nanobastões, nanofolhas, entre outros – que foram descobertos e sintetizados nos últimos anos (SHARMA et al., 2017). Este trabalho será focado nas nanopartículas metálicas, particularmente nas nanopartículas de ouro e de prata, visando o controle e a utilização de suas propriedades.

2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

2.3.1 Ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL)

Dentre as propriedades das nanopartículas de alguns metais de grande interesse estão as propriedades ópticas advindas da escala reduzida do tamanho. (FERREIRA et al., 2016) O fenômeno que explica esta propriedade é chamado de *localized surface plasmon resonance* (LSPR), ou, ressonância de *plasmon* de superfície localizada (RPSL). (MIESZAWSKA et al., 2013) Assim, a diversidade de cores que são observadas nesses materiais está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, que entram em ressonância com a luz incidente (MELO et al., 2012). A Figura 6 ilustra o efeito do RPSL das nanopartículas metálicas.

Figura 6 - Imagem ilustrativa sobre o efeito da ressonância de plasmon de superfície localizado (RPSL) de uma nanopartícula metálica



Fonte: adaptado de HAMMOND et al., 2014

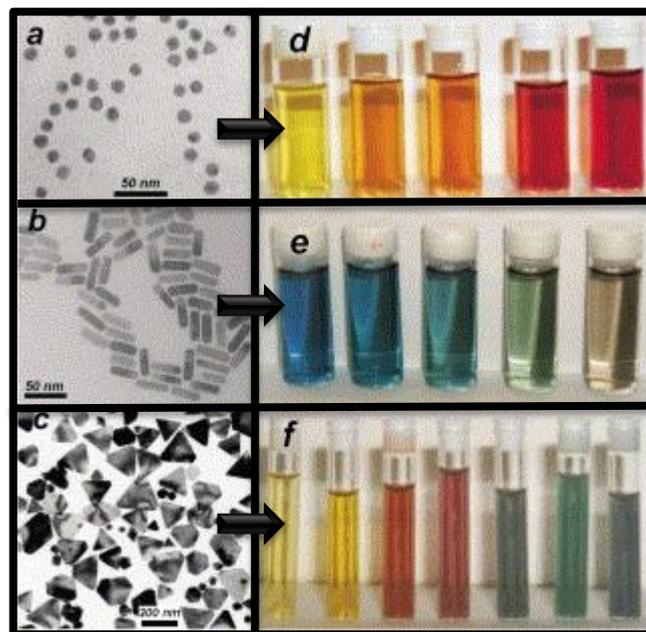
As condições de ressonância são dependentes das propriedades dielétricas e da densidade de elétrons livres. Estes elétrons, quando são excitados por um campo externo, oscilam uniformemente pela nanopartícula, fazendo com que a partícula possua uma densidade de carga na sua superfície (PEREIRA, 2009). O ouro e a prata possuem uma frequência de ressonância de RPSL na parte visível do espectro eletromagnético, e é esse um dos motivos de grande interesse no estudo nos efeitos plasmônicos destes metais (MARTINS, TRINDADE, 2012).

O efeito RPSL depende do tamanho das nanopartículas, ou seja, quando a nanopartículas tem seu tamanho aumentado, a ressonância ocorre em comprimentos de onda mais elevados (deslocamento para o vermelho) juntamente com um alargamento na banda de absorção de plasmon. Além do tamanho, o RPSL depende também do tipo do metal utilizado – nanopartículas de prata e ouro, mesmo possuindo o mesmo tamanho, apresentaram bandas diferentes. O formato do nanomaterial também interfere em suas propriedades, assim como o meio que as circunda (GOUVEA et al., 2011). Por exemplo, em nanopartículas com forma de bastões surgem duas bandas plasmônicas no espectro eletrônico, que estão relacionadas com as oscilações transversal e longitudinal dos elétrons (MARTINS, TRINDADE, 2012).

A Figura 7 mostra a relação da morfologia das nanopartículas com as cores resultantes das amostras. Pode-se observar que ao aumentarmos ou diminuirmos

uma nanoesfera, modificamos a coloração das mesmas (Figura 7a e 7d). Outro exemplo é o aumento da razão comprimento e largura dos nanobastões (Figura 7b e 7e), assim como a modificação das dimensões dos nanoprismas de prata (Figura 7c e 7f). Através deste exemplo fica claro a dependência das propriedades ópticas sobre as modificações do tamanho, formato, tipo do material e do meio em que as nanopartículas se encontram.

Figura 7 – Ilustração da dependência das propriedades ópticas advindas das modificações da morfologia das nanopartículas



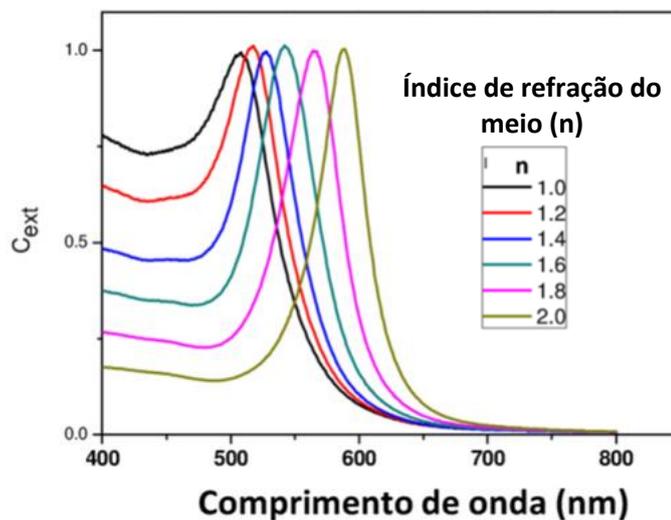
Fonte: adaptado de MARZÁN, 2004

Outro exemplo que ilustra este efeito são as propriedades ópticas das nanopartículas de ouro que dependem tanto de seu formato quanto do tamanho das partículas (HASAN; HASAN, 2016). Assim, o ouro metálico aparenta ter cor amarelada em luz refletida, porém em filmes finos sua coloração geralmente encontra-se em tons de magenta. Vale ainda lembrar que ao aumentar o tamanho da nanoesfera a coloração do ouro muda do azul para o laranja ou para outras cores com tonalidade vermelha (CASANOVA, 2010).

No caso do sensoriamento óptico, um fator que também vai contribuir com a alteração da banda plasmônica é o índice de refração, onde a mudança no índice de refração do meio vai modificar a região de absorção dessa banda para um mesmo tamanho e forma de NPs (MARTINS e TRINDADE, 2012). A Figura 8 ilustra a

dependência das propriedades ópticas advindas do índice de refração do meio em que as nanopartículas se encontram. Sendo assim, é possível alterar a posição das ressonâncias alterando o comprimento e o formato das nanopartículas, e o índice de refração do meio. Tudo isso faz com que o desenvolvimento de materiais com controle desses parâmetros seja extremamente importante (DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2016). A dependência nesses fatores leva a mudanças drásticas nas cores transmitidas, como visto na Figura 7 (PÉREZ-JUSTE et al., 2005).

Figura 8 – Ilustração da dependência das propriedades ópticas advindas do índice de refração do meio em que as nanopartículas de ouro se encontram



Fonte: adaptado de MARTINS e TRINDADE, 2012

2.3.2 Nanopartículas de Ouro e Prata

Entre as nanopartículas metálicas, as mais utilizadas atualmente dentro da nanotecnologia são as nanopartículas de ouro e prata. Devido ao confinamento quântico, e por consequência a ressonância plasmônica de superfície, as soluções coloidais das nanopartículas desses metais apresentam uma coloração diferente das suas soluções precursoras metálicas. Por exemplo, o ouro puro apresenta uma coloração amarelada com brilho característico, enquanto que na forma coloidal, o ouro apresenta uma coloração avermelhada (MELO et al, 2012). Os comprimentos de ondas que tradicionalmente são absorvidos pelo ouro se encontram na região de 500 nm a 560 nm, aproximadamente, enquanto que as NPs de prata se encontram na região de 380nm e 435nm (VIEIRA, 2012).

As nanopartículas de ouro e prata são aquelas com propriedades ópticas extremamente interessantes, e usadas em muitas aplicações, tais como em biossensores, bioterapia, células solares orgânicas, e fotocatalisadores, todas as citadas baseadas na propriedade única da absorção plasmon (HEIDEMANN et. al., 2015), onde fótons incidentes interagem fortemente com os elétrons confinados das nanopartículas, gerando uma absorção intensa que neste caso pode ocorrer na região do espectro visível (SHANTHIL; FATHIMA; GEORGE THOMAS, 2017). Por causa de sua estabilidade química e da fácil modificação de sua superfície, o ouro é muitas vezes utilizado para aplicações biomédicas devido à sua alta biocompatibilidade. Enquanto que a prata é mais atrativa para as aplicações em optoeletrônica, fotovoltaica e sensores, devido a um melhoramento plasmônico e eletromagnético na região do visível (SRIVASTAVA; GUSAIN; SHARMA, 2015). Além disso, as nanopartículas de prata são ótimas agentes bactericidas, e por esse motivo elas podem ser empregada, por exemplo, na desinfecção de dispositivos médicos e no tratamento de águas (MIGUEL, 2012).

2.3.3 Nanopartículas Bimetálicas

Nanopartículas bimetálicas são nanopartículas compostas por dois diferentes metais, sendo que estas podem tornar-se mais interessantes do que as nanopartículas monometálicas no ponto de vista científico e tecnológico (FU et al, 2017). Tanto o tamanho como os metais que constituem são fatores que determinam as propriedades dessas nanopartículas. Portanto, as nanopartículas bimetálicas oferecem uma tendência na otimização da ressonância plasmônica, que proporciona a sua utilização nas mais diversas áreas, principalmente na área de sensores (NASRABADI et al., 2016).

Algumas propriedades desses materiais podem ser diferentes de suas partículas puras, sendo que estes estudos só começaram a uma década atrás (TALAPIN; SHEVCHENKO, 2016). Existem diversas propostas quanto à preparação e caracterização das nanopartículas bimetálicas, sendo que as formas mais usuais são: as ligas, *core-shell*, e agregado de contato. Um exemplo das novas propriedades desses nanomateriais são as propriedades catalíticas, onde o efeito eletrônico desempenha um papel importante que descreve a transferência de carga no processo (ZALESKA-MEDYNSKA et al., 2016).

Devido a este enorme interesse nos métodos de preparação, nas propriedades e nas aplicações das nanopartículas bimetálicas nos últimos anos, vários artigos foram discutidos (AHMAD et al., 2015). Estes artigos abordam rotas de preparação e caracterização de nanopartículas bimetálicas (TOSHIMA e YONEZAWA, 1998), incluindo nanoclusters (BELLONI, 2006), aplicação de nanopartículas em bioanálise (PENN et al., 2003), nanopartículas bimetálicas obtidas por métodos úmidos (DUAN e WANG, 2012), nanopartículas bimetálicas para remediação de águas subterrâneas (O'CARROLL et al, 2012) e propriedades plasmônicas de NPs (EUSTIS e EL-SAYED, 2005).

Por causa desse grande potencial de aplicação, existem diversos métodos de preparação propostos e as propriedades físico-químicas adquiridas das amostras que contêm nanopartículas bimetálicas, especialmente aquelas que contêm ouro e prata (PENG et al., 2015b). Assim, as propriedades ópticas e antimicrobianas únicas, juntamente com possíveis aplicações e eventual impacto ambiental das nanopartículas de prata e de ouro foram abordados por diversos autores, como os mostrados a seguir.

Um dos artigos que este trabalho foi baseado foi o artigo de Oldenburg e colaboradores (1998) onde o seu objetivo era o de controlar o crescimento das NPs de ouro sobre microesferas de sílica funcionalizadas até o seu total recobrimento. O resultado disso nas propriedades ópticas foi um grande deslocamento da banda de absorção plasmônica na região de 700 à 1100 nm e que são dependentes da espessura da casca que recobriu a microesfera. Também vale mencionar que o agente funcionalizante que proporcionou a ligação entre a sílica e as NPs foi o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), que também foi utilizado neste trabalho.

Lee e El-Sayed (2006) relacionaram a sensibilidade da ressonância plasmon de nanobastões de ouro e prata para a detecção em sensores e em imagens. Os autores chegaram à conclusão que existem dois fatores de controle: o primeiro envolve a concentração de cada metal que constitui os nanobastões, e o segundo envolve a sua razão de aspecto, sendo que a sensibilidade é linearmente proporcional aos dois fatores. Um fato curioso que os autores salientaram foi que, ao aumentar a concentração de prata, foi observado um grande aprimoramento na magnitude e nitidez da banda de ressonância plasmon, o que proporcionou uma melhor resolução de detecção.

Sun e Wei (2010) utilizaram o APTES como agente estabilizante e também como agente redutor para a formação de NPs de ouro. Para a obtenção dessas NPs os autores fizeram uma mistura contendo o APTES e uma solução precursora de ouro sob aquecimento. Através dessa reação, a solução que era antes amarelada tornou-se roxa, indicando a formação das NPs. Em virtude desses resultados o método térmico também foi empregado neste trabalho para comparar com o método químico.

Fu e colaboradores (2017) sintetizaram e caracterizaram filmes sensíveis a pressão baseados na dependência das propriedades plasmônicas dos nanoprismas de prata e de ouro em uma matriz polimérica. Os autores perceberam que a mudança de orientação dos nanoprismas era impelida pela deformação da matriz polimérica sob pressão, resultando em uma mudança na intensidade da banda, sendo que essa mudança dependia da intensidade e da duração da pressão. Eles concluíram que esse filme sensível à pressão poderia ser utilizado para registrar a magnitude e a distribuição da pressão entre duas superfícies de contato por meio de informações ópticas.

Ribeiro e colaboradores (2017) criaram uma nova metodologia para estudar artefatos por fluorescência em NPs de ouro revestidas com sílica. Eles sintetizaram as NPs revestidas, com tamanhos entre 7-13 nm. Este novo método evitou a extinção da fluorescência, permitindo medir aumentos de emissão de 5 a 30 vezes, e oferecendo assim excelentes perspectivas para desenvolvimento de sondas fluorescentes, sensores e dispositivos fotônicos mais eficientes.

Em seu trabalho, Vikesland (2018) discute sobre a produção de nanosensores para o monitoramento da qualidade da água, sendo este sensor deveria ser de baixo custo no monitoramento de produtos químicos, microrganismos e outros analitos na água potável. O autor cita que uma das opções para o monitoramento seria utilizar NPs metálicas que apresentam o efeito RPSL, podendo ser facilmente identificadas pela mudança na coloração do sensor.

Por fim três artigos de Jia (2018), Urrutia (2018) e Wu (2018) e colaboradores estudaram a interferência das NPs de ouro sobre os sensores de fibra óptica. No primeiro trabalho, a especificidade do sensor mostrou-se alta avaliando a resposta de íons de metais pesados, sendo que o sensor proposto foi de baixo custo e tinha potencial em avaliações ambientais reais. Já no segundo trabalho, foram sintetizados nanobastões de ouro em matriz polimérica, onde estes passaram por

testes de umidade, dureza e a constatação da diferença no índice de refração devido a banda plasmônica. Os resultados mostraram uma excelente sensibilidade, confirmando o potencial deste tipo de sensor de fibra óptica. No último artigo foi desenvolvido um modelo teórico simples para analisar o espectro das NPs de ouro no núcleo da fibra e na superfície do vidro, otimizando assim a sensibilidade do sensor de fibra óptica através da ressonância plasmônica das NPs. Esse trabalho também estudou a interação entre as NPs em relação a banda plasmônica, sendo que quando isoladas as bandas se deslocaram para menores comprimentos de onda e quando próximas, apresentaram bandas em maiores valores de comprimentos de onda.

O nosso grupo já vem trabalhando com a modificação, intensificação e melhoria de sinais de dispositivos ópticos utilizando as NPs metálicas nos últimos anos. Heidemann e colaboradores (2015) utilizaram as NPs de ouro ancoradas na fibra óptica e em lâminas, onde ocorreu uma intensificação do sinal e por consequência melhorando a sensibilidade do sensor, porém em uma região muito pequena do espectro mensurado. Sendo assim, a melhoria na modificação das NPs pode ampliar a sensibilidade ou ainda ampliar a região de maior sensibilidade desse sensor e foi dentro dessa ideia que foi proposto este trabalho.

2.3.4 Métodos de síntese

Existem inúmeras técnicas para a síntese das nanopartículas metálicas que permitem a obtenção de diversos tamanhos e também das mais diversas formas geométricas (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014). Com isso, métodos de síntese foram e são ainda desenvolvidos para obtenção de nanopartículas de morfologia controlada com baixo grau de aglomeração e uma pequena faixa de distribuição de tamanho.

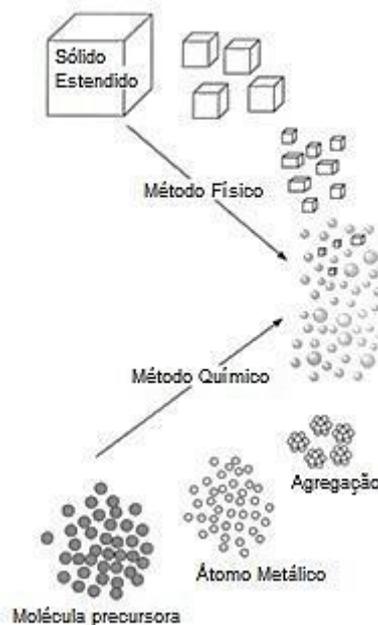
Graças ao desenvolvimento da nanotecnologia, obteve-se uma grande melhoria na capacidade de controlar as estruturas desses materiais através de métodos que possuem uma boa precisão, modificando assim as propriedades desejadas do material. Esses métodos classificam-se em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*. A primeira categoria, também conhecida como “de cima para baixo”, envolve os métodos físicos, sendo que não há um grande controle no tamanho final

das partículas. Este método constitui em utilizar o sólido estendido (*bulk*) de um material para em seguida transforma-lo em um nanomaterial (DUAN; WANG, 2013).

Já a segunda categoria, “de baixo para cima”, envolve métodos químicos, que fazem com que as nanopartículas cresçam de forma mais controlada (SCHULZ, 2005), levando a resultados melhores do que o *top-down* no que diz respeito à homogeneidade de tamanhos e de formas (MARCONE, 2015).

Sendo assim, ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens quando são comparados. Geralmente o método *bottom-up* leva um tempo de síntese maior do que o *top-down*, porém o *bottom-up* chega a uma maior homogeneidade quando comparado ao *top-down* (OLIVEIRA, 2015). A Figura 9 ilustra a diferença entre estes dois métodos.

Figura 9 – Ilustração dos dois métodos de síntese dos nanomateriais

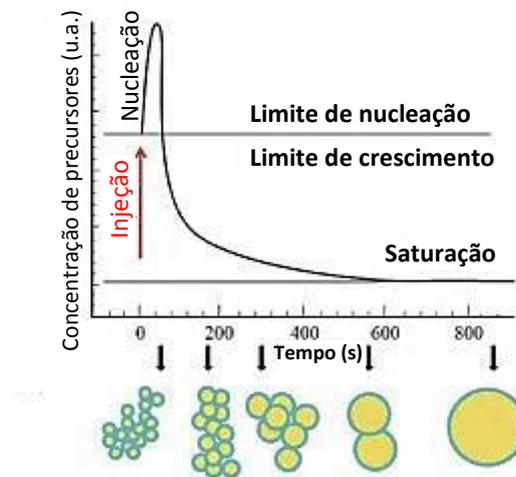


Fonte: adaptado de NASRABADI et al., 2016

Para este trabalho, o método a ser utilizado foi o *bottom-up* devido a necessidade de controle da morfologia e tamanho das nanopartículas. Vale mencionar aqui que, em função da aplicação para a qual propomos, uma alta estabilidade mecânica do filme de NPs é desejada, e as rotas químicas de síntese nos permite alcançar essa estabilidade em função da escolha dos reagentes utilizados na síntese. Este método ainda apresenta duas etapas importantes para a formação desses nanomateriais. A primeira etapa consiste na precipitação de um

sólido a partir de uma solução precursora, onde são formados centros iniciais de cristalização (núcleos). Esta etapa é chamada de nucleação, sendo que ela depende da concentração do precursor. A segunda etapa envolve na junção desses pequenos núcleos para a formação de uma partícula, chamada de etapa de crescimento. A Figura 10 mostra a relação da concentração do precursor com o tempo de reação.

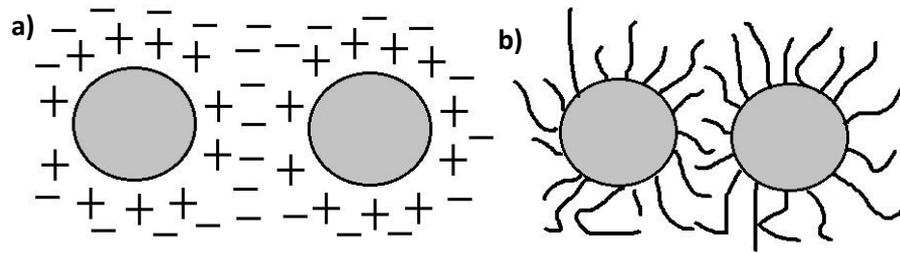
Figura 10 – Gráfico da concentração do precursor em relação ao tempo



Fonte: adaptado de SILVA et al., 2010

Como dito anteriormente, as nanopartículas apresentam uma alta energia superficial, o que acarreta na ocorrência de uma aglomeração desses nanomateriais na tentativa de diminuição desta energia (ZHANG et al., 2013). Se esses núcleos crescerem muito, os materiais formados poderão ultrapassar a escala nanométrica desejada. Para contornar este problema é necessária a utilização de compostos que estabilizem essas partículas. As nanopartículas podem ser estabilizadas por efeitos eletrostáticos ou por efeitos estéreos. Na estabilização eletrostática, as nanopartículas são estabilizadas por cargas na sua superfície, gerando uma repulsão entre as partículas. Já na estabilização estérea, as nanopartículas são protegidas por agentes de proteção (ou passivantes) com cadeias longas que não deixam as nanopartículas se juntarem e sofrerem aglomeração. A Figura 11 ilustra essas duas possíveis estabilizações.

Figura 11 – Estabilização (a) eletrostática e (b) estérea



Fonte: Autoria própria

Vale mencionar que pode-se obter diversas características de um mesmo material ao modificar algum aspecto na síntese dos nanomateriais. Essas formas só são possíveis de serem controladas empregando certa metodologia para cada substância, e por esse motivo, cada nanomaterial possui uma aplicação ideal específica (RIBEIRO, 2015).

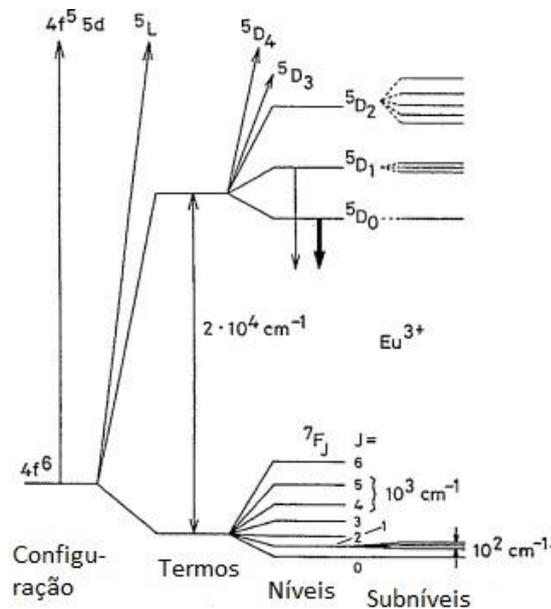
2.4 ÍONS LANTANÍDEOS E COMPLEXOS LUMISCENTES

Os íons lantanídeos apresentam os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ preenchidos, resultando na blindagem do orbital $4f^n$ ($n = 0-14$). Por serem elementos de transição interna, os íons desse grupo apresentam linhas de absorção referentes as transições f-f. Devido as várias interações internas, como a repulsão dos elétrons (interação coulômbica), há o desdobramento dos níveis de energia da mesma configuração.

Devido ao núcleo pesado desses íons, ocorre o acoplamento spin-órbita, onde os termos se dividem em níveis de íons livres, sendo que esses são descritos como $^{(2S+1)}L_J$, onde: $2S+1$ se refere a multiplicidade total de spin, L o momento angular orbital e J ($L+S$) o momento angular dos elétrons f. Quando ocorre a coordenação desses íons a uma matriz com ligantes orgânicos ou cristalina, acontece o desdobramento do campo cristalino, onde os níveis de íons livres se dividem originando os subníveis.

Como neste trabalho será utilizado o complexo fotoluminescente de európio, a Figura 12 mostra desdobramentos dos níveis de energia do íon Eu^{3+} . (BINNEMANS, 2015).

Figura 12 – Ilustração dos diferentes níveis de energia para o íon Eu^{3+} .



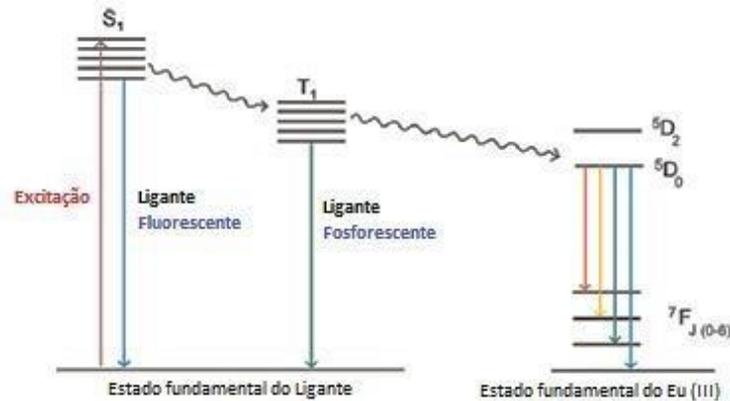
Fonte: adaptado de BINNEMANS (2015)

Os íons trivalentes (Ln^{3+}) vêm sendo estudados para inúmeras aplicações ópticas, como células solares, amplificação óptica, e também para terapia fotodinâmica de câncer (SILBERBERG, 2008, DEROM et al, 2013). Especialmente, os complexos de Eu apresentam várias aplicações importantes devido as particularidades de sua configuração eletrônica. Esses complexos podem ser utilizados nas áreas de química, física e até mesmo na medicina como bio-sensores (SYAMCHAND e SONY, 2015).

Considerando a regra de seleção de *Laporte* (transições intraconfiguracionais f-f são proibidas) e tanto os processos de absorção quanto emissão as bandas de absorção são fracas (BINNEMANS, 2015). Uma vez que íons Eu^{3+} exibem baixa absorvidade molar, da ordem de ($<10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), para as aplicações citadas é necessário que a coordenação seja realizada. O uso de certos ligantes que atuem como antena podem garantir o mecanismo de absorção / transferência de energia. Neste sentido, é determinante que ocorra a transferência de carga do ligante para metal ao ser excitado. O ligante antena absorve a radiação, onde o estado excitado singlete (S_1) transfere a energia para o estado tripleto (T_1). Já este por sua vez transfere a sua energia para o nível de energia 5D_0 do metal central, que decai para um dos níveis 7F_J . Porém, para que esse efeito aconteça, o ligante precisa

apresentar o estado tripleto de menor energia maior que a energia do estado excitado do metal para que ocorra um aumento na população 5D_0 do Eu (KHUYEN et al., 2015). A Figura 13 mostra a transferência de energia do ligante para o metal.

Figura 13 – Ilustração da transferência de energia do ligante para o metal.

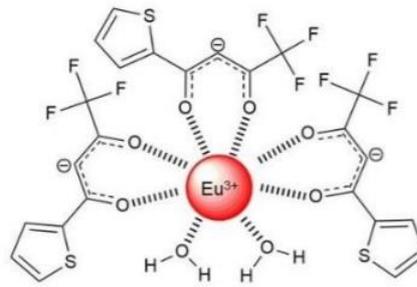


Fonte: adaptado de SYAMCHAND e SONY, 2015

Para a caracterização das transições dos complexos luminescentes é necessário a utilização de espectrofluorímetro, sendo que o espectro de emissão ocorre quando é fixado um comprimento de onda de excitação do composto, onde acontece a relaxação das espécies excitadas. O espectro dos compostos de európio (III) mostra uma intensa luminescência que decai de 5D_0 (estado excitado) até os níveis J do estado fundamental 7F na transição de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$).

Neste trabalho será utilizado o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (Figura 14) (tta = 2-tenoiltrifluoracetona) para analisar o efeito das propriedades ópticas do complexo sobre as NPs mistas de Au e Ag. Sabe-se pela literatura que ao depositar um complexo luminescente sobre as NPs metálicas pode ocorrer a intensificação ou a supressão da fluorescência ou até mesmo a modificação da absorção do nanocompósito (WANG et al., 2007). Este efeito é chamado de MEF (*metal-enhanced fluorescence*) que é a interação entre o RPSL das NPs metálicas e a fluorescência do complexo. Esse tipo de nanomaterial vem sendo muito utilizado devido ao aumento na estabilidade das NPs e também na sensibilidade e na seletividade dos sensores (MA et al, 2009).

Figura 14 – Estrutura do complexo β -dicetonato de európio.



Fonte: Teixeira (2017)

Em seu trabalho Nabika e Deki (2003) utilizaram o complexo $\text{Eu}(\text{dinic})$, sendo *dinic* o ácido dinicotínico, juntamente com AgNPs para analisar as propriedades ópticas da mistura. Os autores relataram que houve uma intensificação da emissão do nanocompósito, atribuída a quantidade de NPs. O aumento da concentração da AgNPs em solução acarreta na intensificação da emissão, até determinada condição ótima.

Sun e colaboradores (2005) sintetizaram AgNPs recobertas com o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por espectros de absorção na região do UV-Vis foi identificada a formação do agregado J (batocrômico – para o vermelho) sob a superfície da NP, além da supressão da absorção plasmon provocada pela interação AgNP e complexo. A intensificação da emissão foi atribuída a baixa energia de transferência entre o complexo de európio e a prata, e também ao campo eletromagnético resultante da polarização da RPSL das AgNPs.

Já Zheng e colaboradores (2006) estudaram as propriedades luminescentes de dois complexos: $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sendo *DBM* o dibenzoilmetano). Esses complexos foram estudados em solução contendo AgNPs. Apenas o primeiro complexo apresentou a intensificação da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função do aumento da concentração de partículas de Ag. Os autores atribuíram esses resultados a presença de diferentes grupos orgânicos presentes nas estruturas da beta-dicetonas (TTA e DBM), sendo que o complexo contendo o ligante TTA formou agregados sob a superfície das AgNPs, enquanto que o complexo contendo o ligante DBM não exibiu nenhuma interação com as nanopartículas. Há indícios de que a presença do grupo tenoil do ligante (TTA) possibilita algum tipo de interação entre AgNP e complexo luminescente.

A influência de diferentes centros de emissão dos complexos beta-dicetonatos foi investigada por Wu e colaboradores (2007), os complexos [Eu(tta)₃(Bipy)] e [Tb(tta)₃(Bipy)] (sendo *Bipy* o 2,2'-bipiridina) foram estudados para recobrir a superfície das NPs de prata. Com a finalidade de evitar a supressão da fluorescência decorrida da concentração do complexo de Eu na superfície da partícula e também na formação do agregado J os autores propuseram a deposição do complexo de Tb. O menor deslocamento das bandas de absorção referente a transição $\pi-\pi^*$ do ligante tta e intensificação da emissão da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ demonstraram que a estratégia do estudo foi bastante interessante.

Estudos realizados por Khuyen e colaboradores (2015), utilizaram o método Stöber modificado para a síntese de NPs de ouro recobertas com complexo de Eu. Espectros UV-Vis dos nanocampósitos de aproximadamente 115 nm exibiram bandas de absorção na região de 200 – 600 nm e intensificação da emissão em 613 nm. Os autores sugeriram que a compreensão da interação dos níveis eletrônicos dos ligantes do lantanídeo com a RPSL podem otimizar mecanismos que contribuam para aplicação em biosensores e em bio-imagem.

Já em artigos sobre nanocompósitos sobre a sílica temos os trabalhos de Ma e colaboradores (2009). Os autores sintetizaram NPs de Ag sobre nanoesferas de sílica ancoradas com o complexo de Eu utilizando um agente silano. Como resultado, as amostras com AgNPs apresentaram intensificação da fluorescência e na fotoestabilidade ao comparar apenas as microesferas de sílica com o complexo. Esse sistema é parecido com o que foi utilizado neste trabalho, as amostras contendo NPs mistas se encontram sob um substrato de sílica ancoradas com um agente silano (APTES) e que também foram recobertas com o complexo luminescente de Eu para estudar a interação entre o complexo e as NPs. O nosso grupo (GQNano) já vem utilizando esse tipo de sistema, sendo que Teixeira (2017) foi a primeira a utilizar as AgNPs juntamente com um complexo luminescente. Ela obteve como resultado um melhoramento na luminescência do nanomaterial, assim como um excelente candidato para otimizar a sensibilidade dos sensores ópticos.

2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

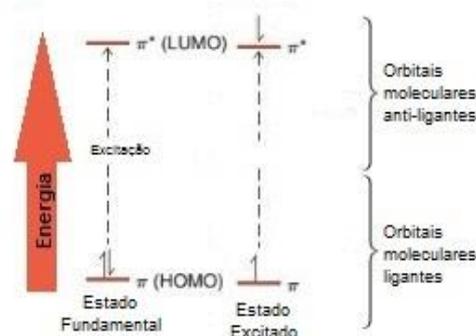
Após a síntese do nanomaterial é necessário a investigação do mesmo e, para isso, faz-se necessário utilizar métodos que verifiquem a morfologia (tamanho e

forma), a composição e até mesmo os defeitos presentes na amostra, permitindo uma associação do método de síntese com o material final obtido. Este tópico será dividido em quatro partes, as quais se remetem aos métodos de caracterização das nanopartículas que foram utilizados neste trabalho.

2.5.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Visível e Espectroscopia de fluorescência

Diante do exposto frente à modificação da coloração das dispersões de nanopartículas quanto da modificação de sua morfologia e do meio em que se encontra, temos um dos principais métodos de caracterização para estes nanomateriais, a espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). Esta espectroscopia compreende a faixa de 100 a 800 nm no espectro da luz onde normalmente é associada à excitação dos elétrons, onde eles passam de um estado eletrônico ocupado de baixa energia (HOMO) para um estado não ocupado de alta energia (LUMO) (MARTINHO, 1994). A Figura 15 esquematiza essa transição.

Figura 15 – Esquema de uma transição eletrônica

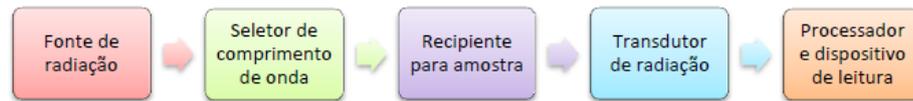


Fonte: Autoria Própria

A espectroscopia pode ser utilizada para investigar as propriedades eletrônicas das nanopartículas metálicas, por apresentarem uma banda *plasmon* quando estão na escala nanométrica. As nanopartículas de ouro e de prata possuem uma ressonância *plasmon* na região do UV-Vis, porém nem todos os metais apresentam tal fenômeno nesta região. Tradicionalmente o ouro, a prata e o cobre apresentam as absorções plasmônicas dentro desta faixa.

Existem diversos equipamentos de espectroscopia para medir a absorção das substâncias nas regiões ultravioleta e visível, porém todas elas apresentam alguns componentes em comum (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). A Figura 16 mostra um esquema simplificado das componentes de um espectrômetro UV-Vis.

Figura 16 – Esquema simplificado das componentes do espectrômetro UV-Vis



Fonte: Autoria Própria

A Lei de Beer (Equação 1) relaciona a absorbância (A) de um analito com a potência incidente na amostra (P_0), a potência transmitida pela amostra (P), a transmitância (T), a absorvidade molar (ϵ), o caminho óptico da amostra (b) e a concentração do analito (c). Esta equação é muito utilizada para relacionar a absorção com a concentração do analito (PAIVA et al., 2010).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

A Tabela 1 mostra as cores da radiação em certos comprimentos de onda juntamente com seus complementos (EWING, 1998). Por exemplo, uma amostra que absorve em um comprimento de onda de 500 nm, terá uma coloração vermelho-púrpura, pois a amostra absorveu a cor verde. Esta tabela será importante para a identificação visual das amostras como complemento a espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.

Tabela 1 – Cores da radiação visível

Intervalo aproximado de comprimento de onda (nm)	Cor	Complemento
400-465	Violeta	Verde-amarelo
465-482	Azul	Amarelo
482-487	Azul-esverdeado	Alaranjado
487-493	Turquesa	Vermelho-alaranjado
493-498	Verde-azulado	Vermelho
498-530	Verde	Vermelho-púrpura
530-559	Verde-amarelado	Púrpura-avermelhado
559-571	Amarelo-verde	Púrpura
571-576	Amarelo-esverdeado	Violeta
576-580	Amarelo	Azul
580-587	Laranja-amarelado	Azul
587-597	Alaranjado	Azul-esverdeado
597-617	Laranja-avermelhado	Turquesa
617-780	Vermelho	Turquesa

Fonte: ERWING, 1998.

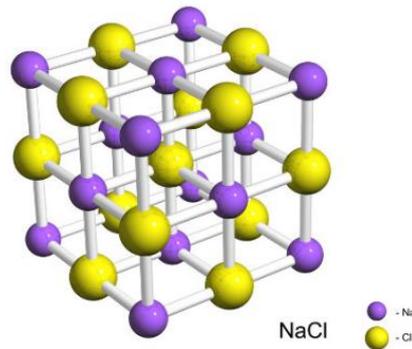
Já o espectrofotômetro apresenta uma fonte de radiação que é uma lâmpada que pode ser de deutério ou de tungstênio que emite feixes de radiação na amostra, Além da lâmpada, o equipamento apresenta componentes ópticos, como os equipamentos dispersivos (grade de difração). Dependendo do tipo de equipamento o espectro pode melhorar a sua resolução. E por fim, existe os detectores que pode ser o tubo de fotomultiplicação que pode ser ou de vidro ou de quartzo. Esse tipo de detecção ocorre quando a radiação incide sobre as placas metálicas que por sua vez induzem uma corrente elétrica (efeito fotoelétrico) (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

O espectro de um composto luminescente é principalmente determinado pela sua estrutura química. A luminescência pode ser dividida em fluorescência e fosforescência quando estimuladas por uma radiação de absorção. O espectrofotômetro observa a radiação emitida por uma espécie quando ocorre a transferência radiativa de um nível de energia excitado para outro nível menor de energia. Como visto na Figura 13, a diferença entre a fluorescência e a fosforescência é pelo tipo de transição eletrônica. A fluorescência ocorre quando o estado excitado se encontra no estado singlete (sem mudança no spin) e a fosforescência ocorre quando o estado excitado se encontra no estado tripleto (com mudança no spin). Isto é, a diferença se encontra na orientação do spin do elétron excitado. Devido a esta diferença, a fosforescência é mais lenta do que a fluorescência, pois o spin deve ser invertido após o decaimento. O tempo de vida da fluorescência é na ordem de 10^{-9} a 10^{-6} s, enquanto que o da fosforescência tem um tempo de vida maior que o da fluorescência que vai da ordem de 10^{-4} a 10s. (SOTOMAYOR et al.,2008).

2.5.2 Difratometria de raios X

Os materiais podem ser classificados pela organização de seus átomos em sua estrutura, sendo que uma das classificações possíveis são os materiais cristalinos. Os materiais cristalinos nada mais são do que materiais que possuam o arranjo ordenado e periódico dos átomos nas três dimensões (EWING, 1998). Um dos exemplos mais usuais para os materiais cristalinos é o cloreto de sódio, que possui uma ordem no arranjo de seus átomos (Figura 17).

Figura 17 – Estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl)



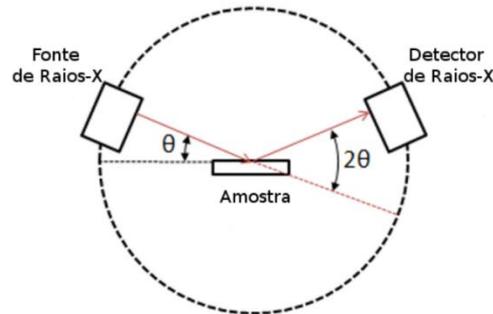
Fonte: Imagem disponível em: <<https://pt.dreamstime.com/fotografia-de-stock-modelo-da-estrutura-molecular-no-fundo-reflexivo-verde-image29809662>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

Os materiais cristalinos podem apresentar diversas estruturas no ordenamento de seus átomos, sendo estas as chamadas 14 redes de Bravais. Através dessas redes é possível constatar o número de coordenação do material, a densidade, o fator de empacotamento e os parâmetros de rede (tamanho das dimensões e os ângulos) da célula unitária (EWING, 1998). Para isso é necessária a utilização de uma técnica de caracterização destes materiais. Uma das ferramentas mais utilizadas para classificar um material como cristalino é a difratometria de raios X.

As radiações eletromagnéticas de raios X correspondem a uma faixa de 10 nm a 0,1 nm. Os raios X são produzidos quando um feixe de elétrons é acelerado por uma diferença de potencial, que acabam incidindo em um material alvo (geralmente cobre) gerando assim a radiação que chega ao material que se deseja analisar. Assim como a luz, os raios X são ondas eletromagnéticas que conseguem sofrer o fenômeno de difração (ERWING, 1998). Quando passam pela amostra, os raios X podem ser espalhados elasticamente, ou seja, o fóton do raio após colidir com o elétron da amostra mantém a sua energia, mas muda sua trajetória.

Os materiais cristalinos apresentam um espalhamento arranjado, na qual o efeito dos raios X pode ser observado em vários ângulos (HALLIDAY, 2007). Resumindo, este aparelho tem como objetivo determinar em quais ângulos ocorre difração em uma amostra (Figura 18).

Figura 18 – Esquema do equipamento de difração de raios X

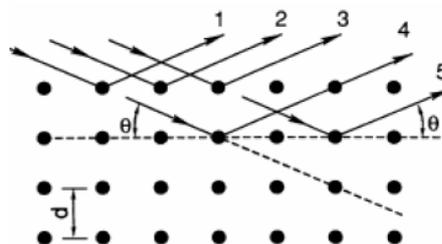


Fonte: Laboratório de Física Moderna (UNICAMP, 2018)

A lei de Bragg (Equação 2) determina que as variáveis da difração são a diferença do caminho percorrido (d) pelos raios que incidem em um determinado ângulo (θ) e o seu comprimento de onda (λ) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A Figura 19 esquematiza o efeito da difração em um analito.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

Figura 19 – Difração de raios X em um cristal



Fonte: adaptado de EWING, 1998

A caracterização da amostra é feita através de um difratograma característico que pode ser comparado à uma base de dados ao final desse processo. Além disso, a difração de raios X pode ser utilizada para realização de uma estimativa do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer (BEDÊ, 2010), que será utilizada mais adiante para uma aproximação do tamanho médio das nanopartículas, utilizando os dados da difração de raios X.

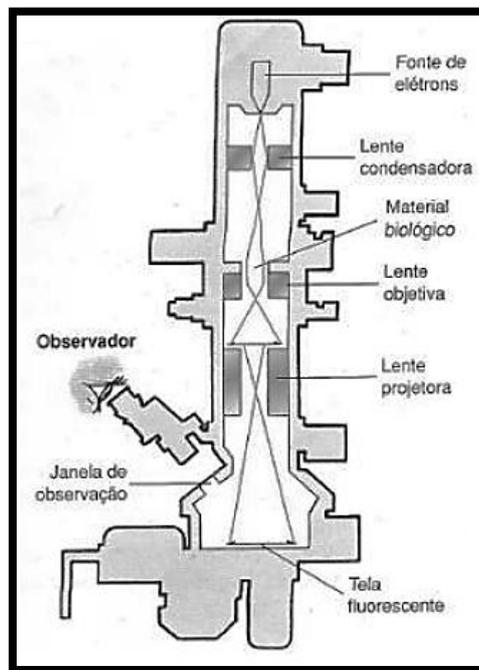
2.5.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Outro método de caracterização fundamental para a caracterização de nanomateriais é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MET permite a

análise de defeitos e a verificação das fases internas dos materiais, ou seja, ela mostra a parte interna do material em estudo através da formação de uma imagem bidimensional com o feixe que atravessa a amostra (PADILHA, 2011).

O MET é um excelente método de caracterização para a obtenção de imagens das nanopartículas, pois através dela pode-se determinar o tamanho e o formato bidimensional dos nanomateriais, além de determinar os defeitos internos que não são possíveis de serem visualizados na microscopia óptica e na microscopia de varredura (EWING, 1998). A Figura 20 esquematiza as componentes e o funcionamento do microscópio.

Figura 20 – Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão

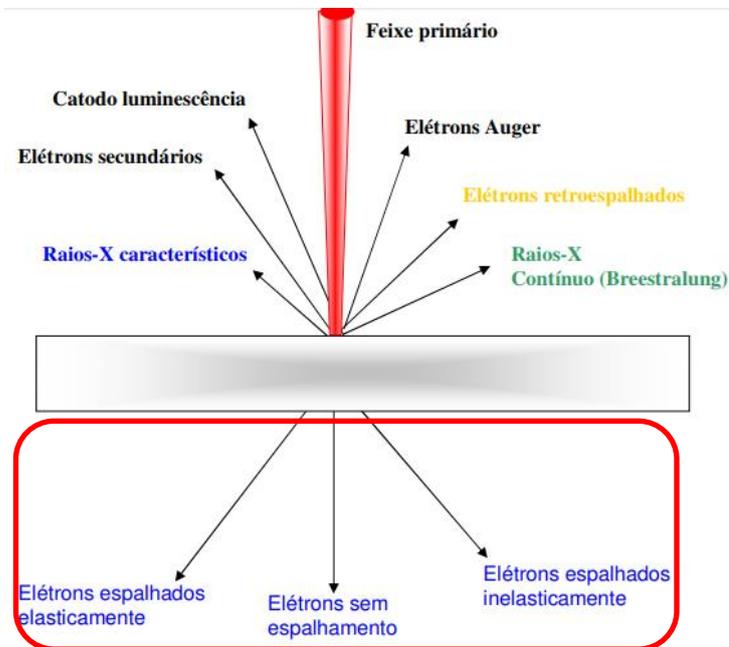


Fonte: adaptado de FIGUEIREDO, 2016.

O microscópio irradia a amostra com um feixe de elétrons que é gerado por um canhão de elétrons. Estes feixes interagem com a amostra (Figura 21), que combinados com as lentes vão trazer as mais diversas informações como: tamanho, formato bidimensional, defeito, composição, entre outros. Essa interação resulta em elétrons sem espalhamento, espelhados elasticamente e inelasticamente. O equipamento também pode ter outros detectores especiais como EDS (dispersão de energia) e EELS (perda de energia de elétrons), que informa ainda a composição do material (FIGUEIREDO, 2016). A imagem resultante da MET é a projeção de uma

determinada espessura do material. A Figura 22 ilustra como se forma a projeção da amostra na imagem da microscopia.

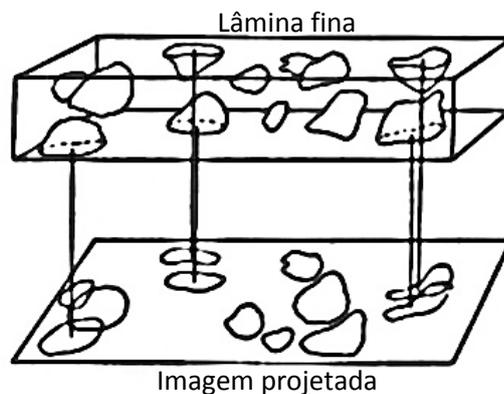
Figura 21 – Tipos de interações do feixe com a amostra pelo MET (destacado em vermelho)



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG, 2012

Através da imagem consegue-se observar que algumas partículas da amostra da Figura 22 ficam sobrepostas umas as outras quando estão em planos diferentes. Por causa desse motivo são necessárias caracterizações complementares enquanto a morfologia e o arranjo dos materiais. Muitas áreas, como a química e a biologia, utilizam a MET para saber como é a estrutura interna do analito (RAMOS, 2013).

Figura 22 – Projeção da imagem da MET sobre uma amostra.



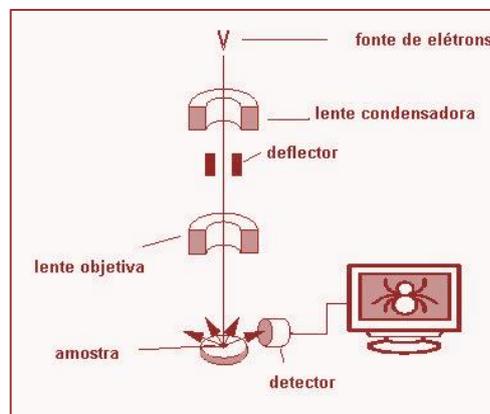
Fonte: adaptado de RAMOS, 2013.

2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Assim como na microscopia eletrônica de transmissão, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons ao invés de um feixe de luz branca, que é utilizado pelos microscópios ópticos. O MEV é um equipamento que fornece informações da morfologia (tamanho e formato) do material analisado. Sua utilização vai desde a medicina, biologia e farmácia até a química, física e geologia. As imagens obtidas por MEV são muito importantes devido a aparência tridimensional que a imagem apresenta, mostrando o formato em três dimensões além da disposição do material analisado, ou seja, como imagem de topologia (DEDAVID et al., 2007).

O funcionamento do MEV consiste em uma coluna óptico-eletônica – onde se encontra o canhão de elétrons e sistemas de demagnificação –, da unidade de varredura, da câmara da amostra, dos detectores e do sistema de visualização da imagem. A Figura 23 esquematiza as componentes principais do MEV.

Figura 23 – Esquema das componentes principais do MEV



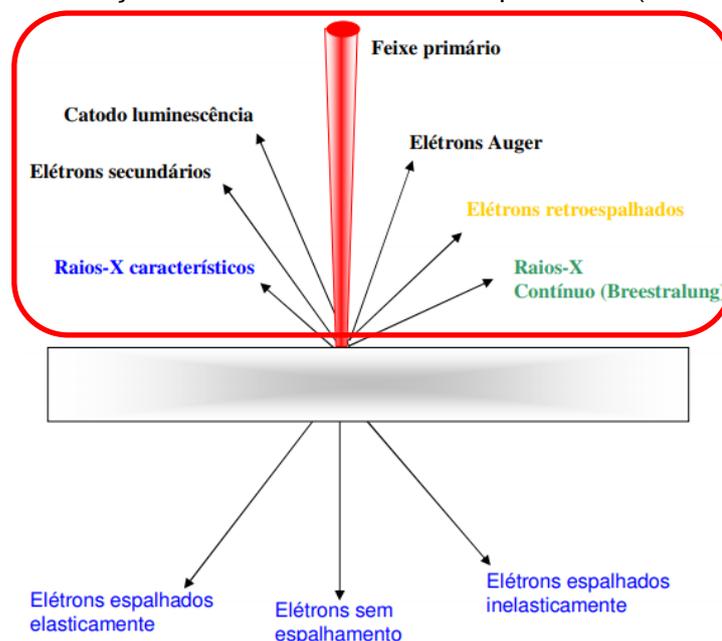
Fonte: adaptado de DEDAVID et al., 2007

Os elétrons do feixe perdem energia ao longo do caminho na amostra, sendo que esta energia é liberada das mais diversas formas (Figura 24), na qual depende do tipo de interação entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra. Estas interações podem ser tanto elásticas quanto inelásticas, gerando elétrons retroespalhados. Além desses elétrons, também são gerados elétrons secundários devido a ocorrência de ionização que são provenientes de uma região de muito

pouca profundidade. Estes elétrons são fundamentais para a montagem da imagem do MEV (FIGUEIREDO, 2016).

Assim como no MET, o MEV pode ter detectores especiais acoplados ao equipamento como um detector de raios X. Este detector permite a realização de análise química na amostra que provém do resultado da interação dos elétrons primários com a superfície. Através desta análise é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra (DEDAVID et al., 2007).

Figura 24 - Tipos de interações do feixe com a amostra pelo MEV (destacado em vermelho)



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG, 2012

Através destas quatro técnicas de caracterização foi possível a determinação do nanomaterial final obtido por este trabalho, no qual tem como objetivo sintetizar e caracterizar os filmes de nanopartículas de ouro e prata depositadas sobre substrato de sílica, visando uma aplicação futura em sensoriamento óptico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de filmes de nanopartículas de ouro, prata e da mistura de ambos os metais, depositadas sobre o substrato de sílica, visando uma aplicação futura em sensoriamento óptico com este sistema.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Aperfeiçoar a metodologia da deposição de nanopartículas no substrato escolhido, visando a obtenção de propriedades ópticas controladas;
- 2) Comparar os resultados da deposição das nanopartículas de ouro e prata e de suas misturas, com diferentes ordens de deposição do metal;
- 3) Testar a reprodutibilidade das amostras com os filmes de melhor qualidade;
- 4) Estudar a interação entre as NPs e o complexo luminescente de európio ($[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

As lamínulas utilizadas neste projeto foram da marca Olen, possuindo uma área de 24 x 60 mm e de espessura de 0,13 - 0,16 mm. Para a lavagem das lamínulas foi utilizado Extran MA 02 neutro (Merck S.A.) e ácido nítrico 65% PA (Qhemis). Para a 1ª etapa da funcionalização da sílica das lamínulas 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 - APTES (>98% Sigma-Aldrich) em tolueno P.A. (Dinâmica – Química Contemporânea Ltda.). As soluções precursoras dos metais foram preparadas usando ácido tetracloroauríco (>49% de ouro Sigma-Aldrich) e nitrato de prata PA (Alphatec) em água. Para a solução do agente redutor (método químico) foi utilizada uma pastilha de boridreto de sódio e para o método térmico foi utilizado uma estufa Odontobras. O complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] utilizado foi sintetizado pelo Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes (LSinCOL), sendo utilizado o procedimento descrito por Melby e colaboradores em 1964 para a síntese do complexo. Já a sua solução foi preparada com etanol PA (Neon) como solvente.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

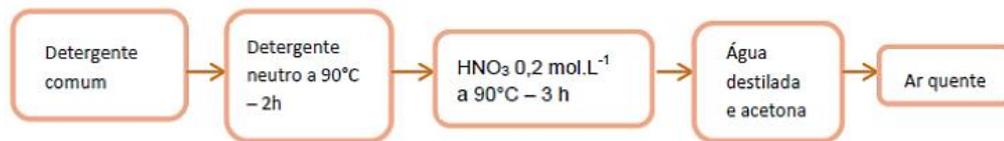
As etapas de limpeza, funcionalização e deposição das nanopartículas de ouro foram exaustivamente estudadas por Pereira (2016). Já a etapa de deposição das nanopartículas de prata (item 4.2.3) foi estudada por Teixeira (2017). Ambos os trabalhos foram produzidos pelo Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano). Estes trabalhos serviram como apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

4.2.1 Limpeza das lâminas de sílica

Primeiramente as lâminas foram lavadas com detergente comum e em seguida tratadas com EXTRAN (10%) a uma temperatura entre 90 °C e 100 °C

durante duas horas. Em seguida, as lâminas foram lavadas com HNO_3 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ durante três horas em uma temperatura de 90°C . Após a lavagem, as lâminas foram armazenadas em HNO_3 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Antes do uso as lâminas foram lavadas com água deionizada e acetona, e em seguida secas com ar quente. A Figura 25 demonstra as etapas da limpeza das lâminas.

Figura 25 – Etapas de limpeza das lamínulas de sílica



Fonte: Autoria Própria

4.2.2 Funcionalização da sílica

Após a secagem na etapa anterior, as lamínulas foram mergulhadas em solução piranha 2:1 (H_2SO_4 concentrado e peróxido de hidrogênio, respectivamente) em volume por 30 minutos. Elas foram novamente enxaguadas com água deionizada e depois colocadas em cadinhos, para serem levadas à estufa a 250°C num período de 24 horas. Para a funcionalização da sílica foi utilizado o APTES, usando como solvente o tolueno. Foi feita uma solução de APTES, com uma concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. As lâminas foram mergulhadas na solução durante uma hora a aproximadamente 40°C em banho-maria, e em seguida foram lavadas com tolueno para a retirada do excesso de APTES.

4.2.3 Preparo das soluções de ouro e prata

Durante a etapa de funcionalização das lamínulas, foram preparadas oito soluções do sal metálico que foram dissolvidos em água deionizada:

- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de HAuCl_4 ;
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de AgNO_3 ;
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ da mistura de AgNO_3 e HAuCl_4 .
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da mistura de HAuCl_4 e AgNO_3 , respectivamente.
- $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ da mistura de HAuCl_4 e AgNO_3 , respectivamente.

Foram preparadas no total 57 lamínulas, sendo que 33 lamínulas foram utilizadas para o método químico e as outras lamínulas foram utilizadas para o método térmico. A identificação de todas as amostras encontra-se no item 4.2.7.

4.2.4 Método Químico

Após a preparação das soluções dos cátions metálicos e da funcionalização das lamínulas, estas foram separadas em três grupos. As lamínulas do primeiro grupo (Au/Ag) foram levadas primeiramente a solução de ouro durante 3 horas, e em seguida foram levadas para a solução $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaBH_4 durante 5 minutos. Após a solução redutora, as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e levadas novamente a uma solução do sal metálico, porém dessa vez elas foram levadas a uma de solução de prata durante 3 horas. Novamente as lâminas foram levadas a solução redutora durante 5 minutos e enxaguadas com água deionizada.

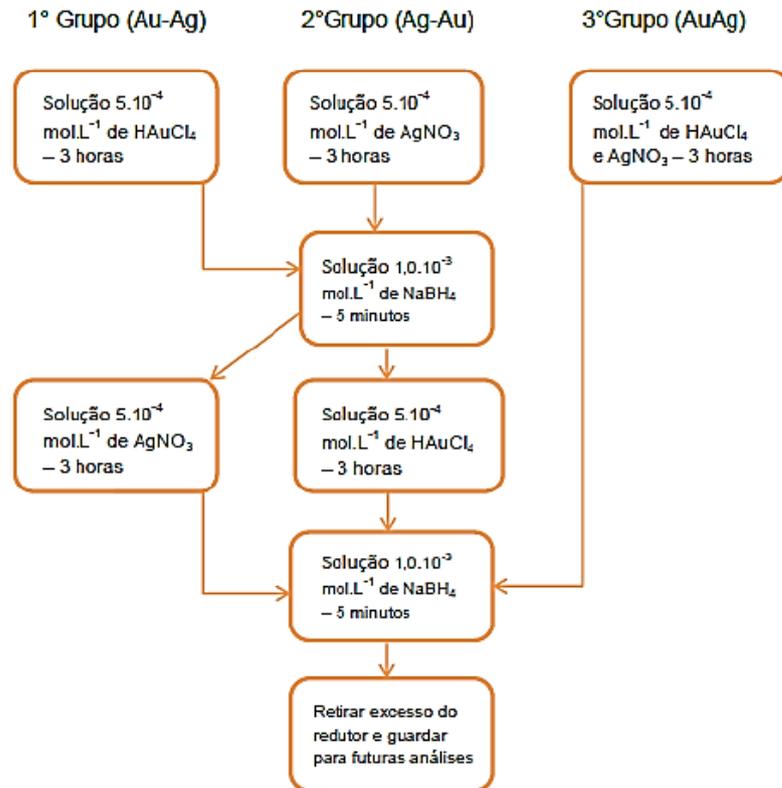
As lamínulas do segundo grupo (Ag/Au) passaram pelo processo inverso do primeiro grupo – primeiro elas foram levadas para as soluções de prata e depois deixadas na solução de ouro. Já as lamínulas do terceiro e último grupo (AuAg) foram levadas a uma solução que contém a mistura de ouro e prata durante 3 horas, em seguida foram levadas à solução redutora durante 5 minutos e enxaguadas para retirar o excesso do NaBH_4 . A Figura 26 resume o processo que foi realizado para estas amostras.

4.2.5 Método Térmico

Assim como no método químico, após a funcionalização das lamínulas e da preparação das soluções dos cátions metálicos, as lamínulas foram separadas em três grupos, sendo que as lamínulas do primeiro grupo (Au/Ag) foram levadas primeiramente a solução de ouro durante 3 horas, e em seguida foram levadas para a estufa a $185 \text{ }^\circ\text{C}$ para a redução do metal. Depois de 10 minutos na estufa, as lamínulas do primeiro grupo (Au/Ag) foram levadas para a segunda solução metálica, sendo neste caso a solução de prata. Após as 3 horas na solução precursora, as lamínulas foram levadas novamente para a estufa a $185 \text{ }^\circ\text{C}$. Após as 24 horas, as lamínulas foram guardadas para futuras análises. As lamínulas do segundo (Ag/Au) e terceiro (AuAg) grupo passaram pelo mesmo processo, sendo

que uma passou primeiramente pela solução de prata e depois a de ouro, e a outra passou pela mistura dos dois precursores, respectivamente.

Figura 26 – Processo resumido da deposição de nanopartículas metálicas para cada grupo realizado neste trabalho.



Fonte: Autoria Própria

4.2.6 Ancoramento do Complexo Luminescente

Para esta etapa foram selecionadas as amostras que apresentaram um filme de NPs mais aparente e homogêneo. A solução do complexo foi preparada com etanol PA em concentração de $0,05$ mol.L⁻¹. A solução foi gotejada sob a lamínula com as NPs a cada 15 minutos, recobrando toda a superfície, por um período de uma hora. Após este tempo as amostras foram lavadas com etanol PA e armazenadas para posterior caracterização.

4.2.7 Identificação das amostras

As cinquenta e sete lamínulas foram identificadas de acordo com cada etapa do procedimento. O modelo a seguir apresenta a identificação de cada uma das amostras obtidas durante os experimentos (Tabela 2):



Onde:

T (tipo), se a amostra foi um teste (t) ou se ela foi uma amostra de controle (C), caso seja uma amostra padrão não apresentara esta identificação;

M (método), se a amostra foi realizada pelo método químico (Q) ou pelo método térmico (T);

(?), se a amostra foi realizada para testar a reprodutibilidade (r) e se o APTES é recém-aberto (N) ou não (A);

A, se o metal a ser depositado primeiro foi ouro (Au) ou prata (Ag);

/B, se o metal a ser depositado por último foi ouro (Au) ou prata (Ag);

Eu, se a amostra contém o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$;

[], a concentração da solução precursora do metal ou do complexo utilizado.

Tabela 2 – Identificação das amostras realizadas durante o um ano de pesquisa.

Identificação	Teste (t) ou controle (C)	Rota	Réplica (r)	1° precursor	2° precursor	Concentração dos precursores
tQ Au/Ag ₄	Teste	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
tQ Ag/Au ₄	Teste	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
tQ AuAg ₄	Teste	Química	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
CQ Au ₄	Controle	Química	-	HAuCl ₄	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
CQ Ag ₄	Controle	Química	-	AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q Au/Ag ₄	-	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q Ag/Au ₄	-	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q AuAg ₄	-	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
CT Au ₄	Controle	Térmica	-	HAuCl ₄	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
CT Ag ₄	Controle	Térmica	-	AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T Au/Ag ₄	-	Térmica	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T Ag/Au ₄	-	Térmica	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T AuAg ₄	-	Térmica	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
CQ Au ₃	Controle	Química	-	HAuCl ₄	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
CQ Ag ₃	Controle	Química	-	AgNO ₃	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q Au/Ag ₃	-	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q Ag/Au ₃	-	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q AuAg ₃	-	Química	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
CT Au ₃	Controle	Térmica	-	HAuCl ₄	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
CT Ag ₃	Controle	Térmica	-	AgNO ₃	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹

Identificação	APTES/ Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Rota	Réplica (r)	1° precursor	2° precursor	Concentração dos precursores
T Au/Ag ₃	-	Térmica	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T Ag/Au ₃	-	Térmica	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T AuAg ₃	-	Térmica	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q _{r1} Au/Ag ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r1} Ag/Au ₄	-	Química	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r1} AuAg ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r1} Au/Ag ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r1} Ag/Au ₄	-	Térmica	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Tr ₁ AuAg ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _A Au/Ag ₄	antigo	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _A Ag/Au ₄	antigo	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _A AuAg ₄	antigo	Química	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _N Au/Ag ₄	novo	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _N Ag/Au ₄	novo	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _N AuAg ₄	novo	Química	-	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r2} Au/Ag ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r2} Ag/Au ₄	-	Química	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r2} AuAg ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r2} Au/Ag ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r2} Ag/Au ₄	-	Térmica	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Tr ₂ AuAg ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r3} Au/Ag ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r3} Ag/Au ₄	-	Química	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q _{r3} AuAg ₄	-	Química	Sim	HAuCl ₄ e AgNO ₃	-	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r2} Au/Ag ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
T _{r2} Ag/Au ₄	-	Térmica	Sim	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Tr ₂ AuAg ₄	-	Térmica	Sim	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
Q Au ₃ /Ag ₂	-	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹
Q Ag ₂ /Au ₃	-	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ e 5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T Au ₃ /Ag ₂	-	Térmica	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e 5.10 ⁻² mol.L ⁻¹
T Ag ₂ /Au ₃	-	Térmica	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ e 5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q Au/Ag ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q Ag/Au ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Química	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T Au/Ag ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Térmica	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T Ag/Au ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Térmica	-	AgNO ₃	HAuCl ₄	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
Q AuAg ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Química	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹
T Ag/Au ₃ Eu ₂	Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	Térmica	-	HAuCl ₄	AgNO ₃	5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹

4.2.8 Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Todas as amostras passaram por esta técnica para a constatação das bandas de ressonância plasmonica das amostras. Para esta técnica foi utilizado uma

lamínula que foi até a etapa da mufla como branco para remover a banda de 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 a 900 nm, da LAMAQ-UTFPR.

Difratometria de Raios X de Pó

Algumas das amostras da rota química e da rota térmica 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ 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 da rota química e da rota térmica 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. Após a preparação, as amostras foram dispersas 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 eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Algumas das amostras da rota química e da rota térmica foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para determinar a homogeneidade das nanopartículas e a composição das amostras. O equipamento utilizado para a obtenção das imagens das amostras foi o microscópio eletrônico de varredura *TESCAN MIRA3 FEG-SEM SE* do grupo GQM da UFPR com detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) acoplado com um detector *OXFORD EDS*. Foi utilizado um pedaço de cada amostra para a análise.

Espectroscopia de Fotoluminescência

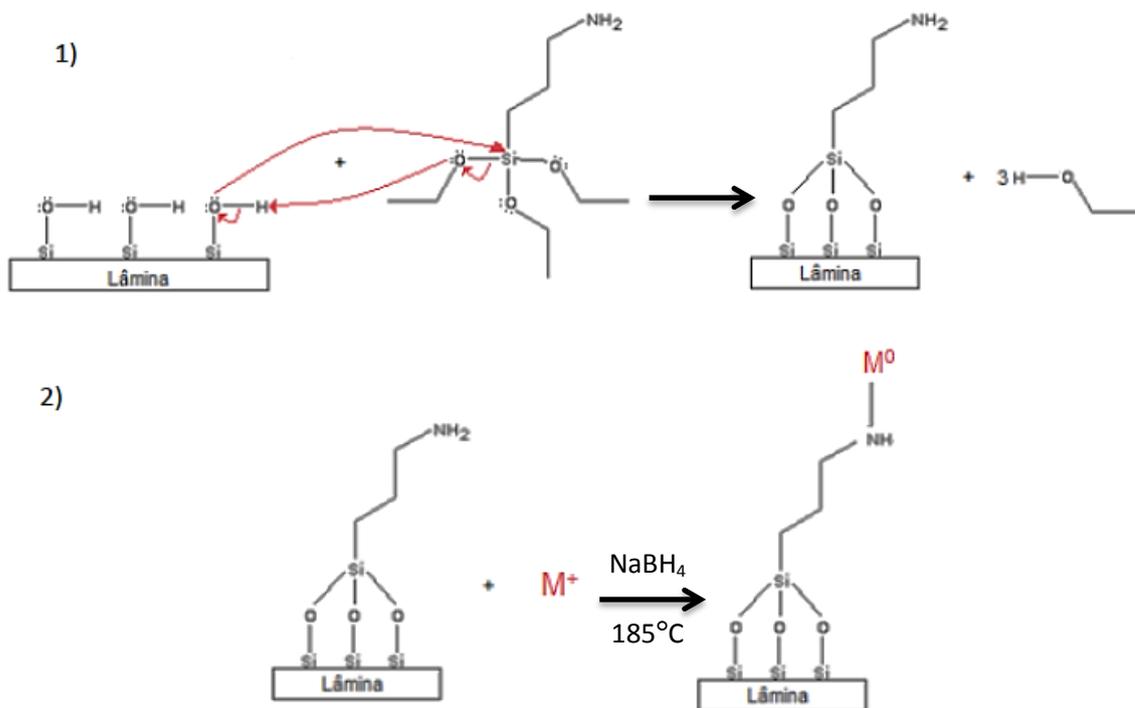
Algumas das amostras da rota química e da rota térmica contendo o complexo de európio foram caracterizadas pela espectroscopia de fotoluminescência. As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Química Unesp Araraquara. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro *SHAMROCK 163* da Andor Tech., sendo que a detecção foi realizada através da fibra-óptica (*SR-OPT-8050* da RoMack Inc., *one way fiber bundle*, 100 μm core, HON-UV/VIS, 6,0 m) acoplada ao espectrofotômetro. A grade de difração do equipamento é de 600 linhas mm^{-1} e detector tipo câmera CCD iDus DV401A-BV da Andor Tech. De 1024 x 127 pixels.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

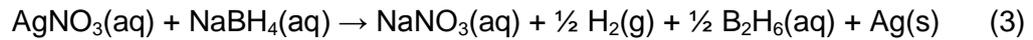
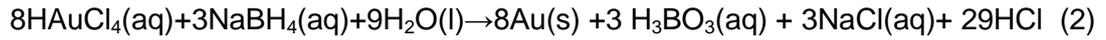
A etapa de tratamento da sílica consiste na sua funcionalização com o APTES, sendo que as nanopartículas ligam-se à outra extremidade pelo grupo $-NH_2$ do reagente. Entretanto, é necessário primeiro expor a lamínula à solução piranha, composta por uma mistura de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, seguida de aquecimento para aumentar a quantidade de grupos silanóis, para que estes se liguem ao APTES. O processo de funcionalização da sílica e da deposição das nanopartículas pode ser representado pela Figura 27.

Figura 27 – Esquema representativo (1) da funcionalização da sílica com o APTES e (2) da deposição das nanopartículas metálicas sobre a sílica.



Fonte: Autoria Própria

Após a etapa de funcionalização da sílica ocorre a etapa da deposição dos metais, onde os cátions do ouro e da prata são reduzidos pela solução do agente redutor ($NaBH_4$) no método químico para a formação das nanopartículas dos respectivos metais, como é representação pelas equações (2 e 3) a seguir:

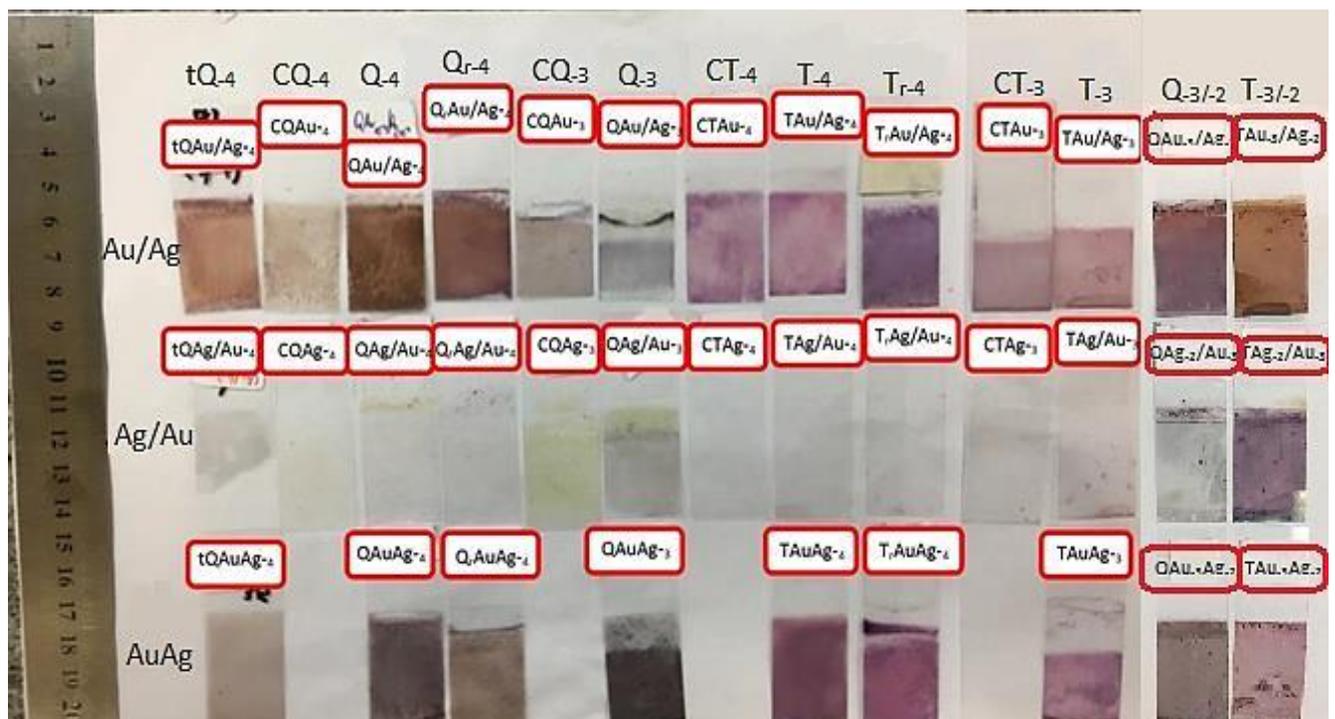


Esta rota de deposição das NPs de ouro e prata sobre as lâminas de sílica já foi exaustivamente estudada por Pereira (2016) e Teixeira (2017), respectivamente, no grupo GQNano, sendo que as NPs de prata formam um filme de cor amarela e as NPs de ouro formam um filme de cor magenta.

Já pelo método térmico ainda não foi proposto um mecanismo para a reação de redução das nanopartículas, porém Sun e Wei (2010) propuseram que ao misturar o APTES com o HAuCl_4 sob aquecimento, ocorre a protonação do reagente, gerando uma carga negativa do AuCl_4^- e uma carga positiva no APTES. Os autores sugerem que isto ocorre devido a uma interação eletrostática entre os dois compostos que levam a gerar a estruturas supramoleculares de escala nanométrica. Contudo, os autores afirmam que é necessário um estudo mais aprofundado deste mecanismo.

As fotografias de cada amostra produzida até o presente momento estão presentes na Figura 28, sendo que cada uma das amostras já foi identificada na Tabela 2.

Figura 28 – Fotografia das amostras obtidas.



Fonte: Autoria Própria

Primeiramente todas as amostras foram analisadas visualmente para constatar a homogeneidade e a coloração dos filmes, e em seguida elas foram devidamente caracterizadas, como representado pela Tabela 3.

Tabela 3 – Relação das caracterizações que foram realizadas nos seguintes grupos

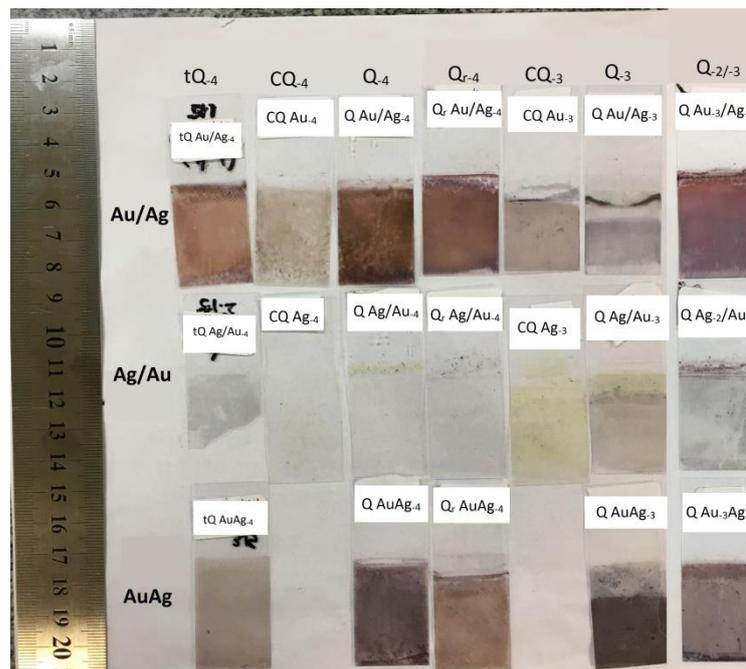
Análise	Finalidade
DRX	Verificar a presença do ouro e da prata metálicos
UV-Vis	Verificar a banda <i>plasmon</i>
MET	Verificar o formato e o tamanho das nanopartículas
MEV/EDS	Verificar a homogeneidade, a composição e a dispersão das nanopartículas sobre o filme
EFL	Verificar a luminescência do complexo depositado sobre os filmes

As caracterizações e as comparações entre as amostras serão discutidas a seguir.

5.2 MÉTODO QUÍMICO

As amostras obtidas pelo método químico encontram-se na Figura 29, onde se pode verificar um padrão de cores para cada grupo.

Figura 29 – Resultado visual das amostras do método químico



As amostras obtidas através das soluções menos concentradas dos sais metálicos ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) apresentaram filmes mais homogêneos e estáveis do que as amostras mais concentradas ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Um dos motivos principais pode estar relacionado com a rápida oxidação da prata – uma vez que a concentração aumentou 10 vezes –, a qual gera filmes menos estáveis. Outro motivo seria o aumento da concentração de NaBH_4 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ao invés $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$) que libera uma quantidade maior de hidrogênio durante a reação, fazendo com que as NPs sejam produzidas em um meio com alta liberação de gases da maior concentração dos metais, resultando em uma maior aglomeração e por consequência aumentando o tamanho das NPs.

As amostras do primeiro grupo (Au/Ag) apresentaram filmes mais alaranjados, sendo a coloração mais esperada, pois a junção das nanopartículas de ouro com as nanopartículas de prata – onde uma possui a coloração magenta e a outra amarelada, respectivamente – pode resultar em uma variação desta cor.

Já as amostras do segundo grupo (Ag/Au) apresentaram filmes amarelados bem claros. Um dos motivos seria a baixa concentração da prata, uma vez que é possível visualizar um filme amarelado na lamínula de controle (CQ Ag₃). Contudo, as lamínulas mais concentradas do segundo grupo (Q Ag/Au₃) apresentaram um filme amarelado indo para tons mais escuros, uma vez que estas passam pela solução redutora duas vezes, reforçando a constatação anterior de que a alta concentração do NaBH_4 aumenta o tamanho das NPs. Por fim, as amostras do terceiro grupo (AuAg), apresentaram filmes homogêneos e alaranjados como esperado.

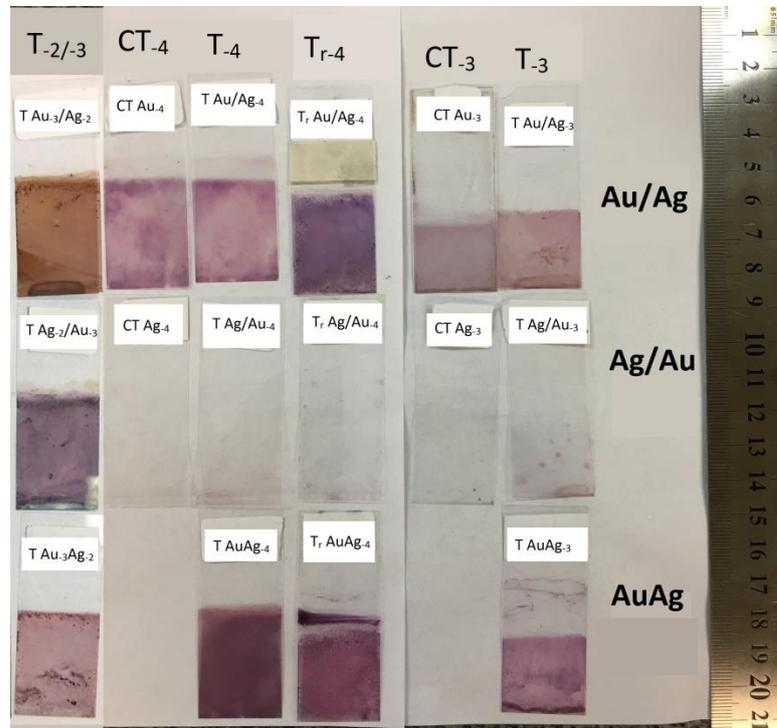
5.3 MÉTODO TÉRMICO

Assim como as amostras do método químico, as amostras do método térmico apresentam um padrão de cores para cada grupo, como pode ser constatado pela Figura 30.

As amostras do primeiro grupo (Au/Ag) apresentaram filmes de nanopartículas metálicas de coloração magenta. As colorações dos filmes desse grupo indica uma maior formação de nanopartículas de ouro quando comparamos as lamínulas T Au/Ag₄ com a amostra controle CT Au₄. Contudo, é necessária uma

análise mais detalhada para verificar se existe formação de NPs de prata na amostra.

Figura 30 – Resultado visual das amostras do método térmico



Fonte: Autoria Própria

Já as amostras do segundo grupo (Ag/Au) apresentaram algumas regiões isoladas de nanopartículas – indicadas por uma coloração roseada –, porém não é possível visualizar um filme uniforme e homogêneo nas amostras. Por fim, as amostras do terceiro grupo apresentaram filmes com coloração rosada e homogênea. A coloração desses filmes se destaca por serem diferentes dos filmes do primeiro grupo (Au/Ag), indicando uma possível formação de nanopartículas mistas.

Deve-se ressaltar que as amostra com concentrações mistas ($T_{-2/-3}$) apresentaram filmes com colorações diferentes das outras amostras equivalentes do primeiro (Au/Ag) e do segundo (Ag/Au) grupo. A amostra T_{Au_3/Ag_2} apresentou um filme mais alaranjado, enquanto que a amostra T_{Ag_2/Au_3} apresentou um filme roxo indo para o azul bem mais aparente visualmente do que as outras amostras do segundo grupo.

Ao compararmos os filmes do método térmico com os filmes do método químico pode-se visualizar uma maior homogeneidade nos filmes da rota térmica,

além de uma diferença na coloração dos filmes, que pode ser devido ao tamanho das NPs, ou da quantidade de ouro em relação à prata, ou até mesmo ao tipo de interação entre os dois metais na formação de cada NP.

5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X COM ACESSÓRIO PARA MEDIDAS DE FILMES FINOS

A técnica de difração de raios X foi utilizada para verificar a formação das NPs metálicas, bem como o tamanho dos cristalitos de cada amostra. Esta técnica consiste em incidir um feixe de raios X no filme, que acaba interagindo com os átomos em regiões de alta organização presentes na amostra, originando assim, o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2012). Amostras cristalinas apresentam picos no difratograma, enquanto que amostras amorfas abstêm-se de qualquer pico.

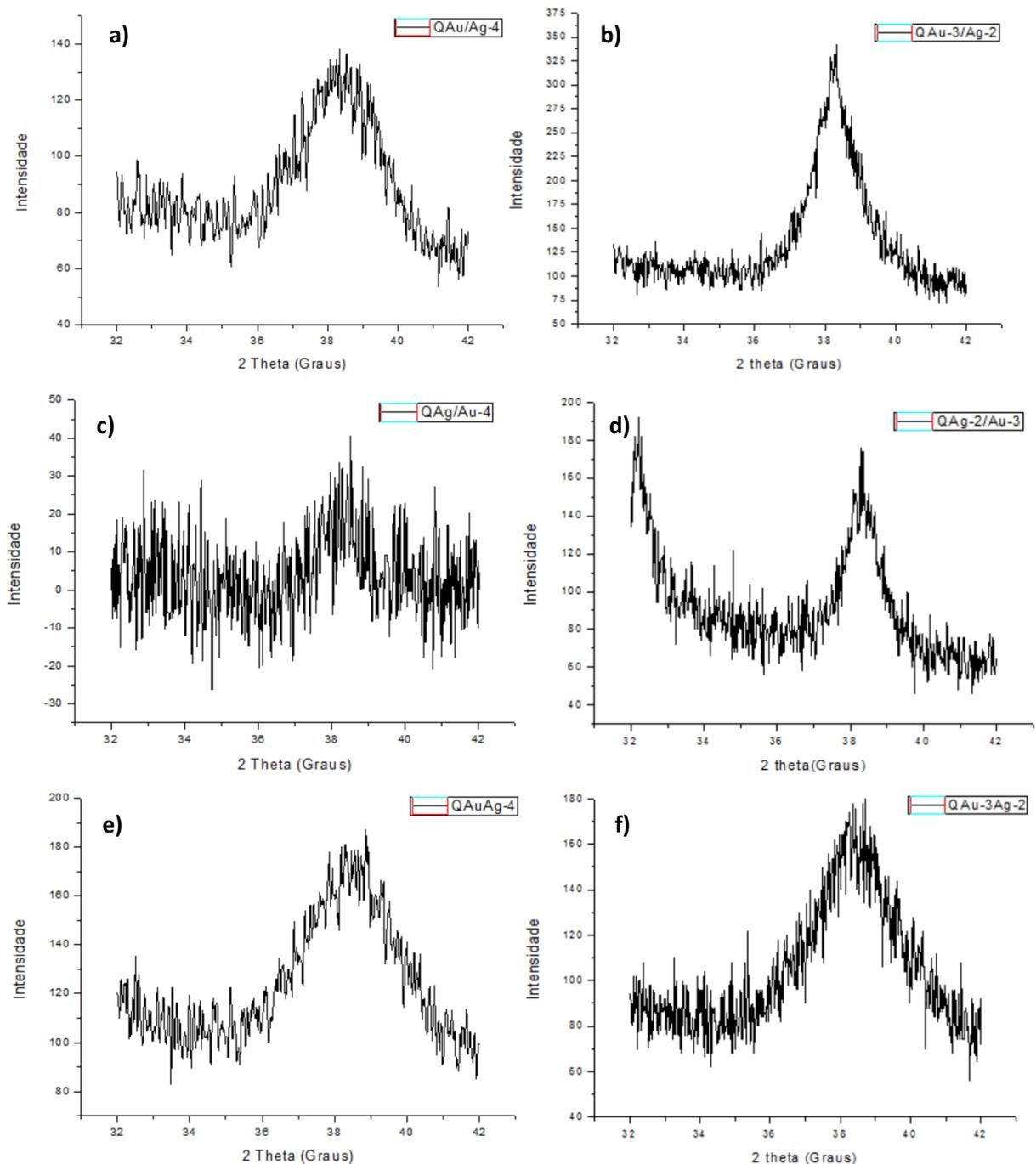
Para esta análise foram utilizadas as amostras com concentrações iguais ($[Au] = [Ag] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e diferentes ($[Au] = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Ag] = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) dos precursores dos metais nas seis rotas. Através desses difratogramas podemos constatar se houve a redução dos metais e também se alguma diferença ocorreu com a modificação das concentrações no tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer. Os difratogramas das amostras encontram-se nas Figuras 31 e 32.

A dificuldade na obtenção de difratogramas é grande devido às amostras serem compostas por um filme muito fino de NPs e sendo assim, foi utilizado um acessório para medidas em ângulo rasante, que permite a obtenção dos difratogramas desse tipo de amostra, porém o tempo de medida aumenta, bem como a intensidade do sinal difratado diminui. Por esse motivo, a análise foi feita apenas na região do pico 100% de intensidade relativa de cada uma das espécies, uma vez que em trabalhos anteriores no grupo (PEREIRA, 2016 e TEIXEIRA, 2017), sabe-se que tanto as NPs de ouro quanto as de prata estão presentes nestes sistemas na fase cúbica de face centrada (CFC).

Os máximos desses picos, relacionado com difração da face (111) dos metais CFC, estão centrados em valores em torno de 38,2 graus em 2θ . Assim, em todos os difratogramas foram confirmadas as reduções das espécies presentes, resultando em amostras de NPs como era esperado. Como os máximos da prata e do ouro metálicos CFC são muito próximos para tal pico, não foi possível diferenciar as quantidades de cada espécie em cada amostra.

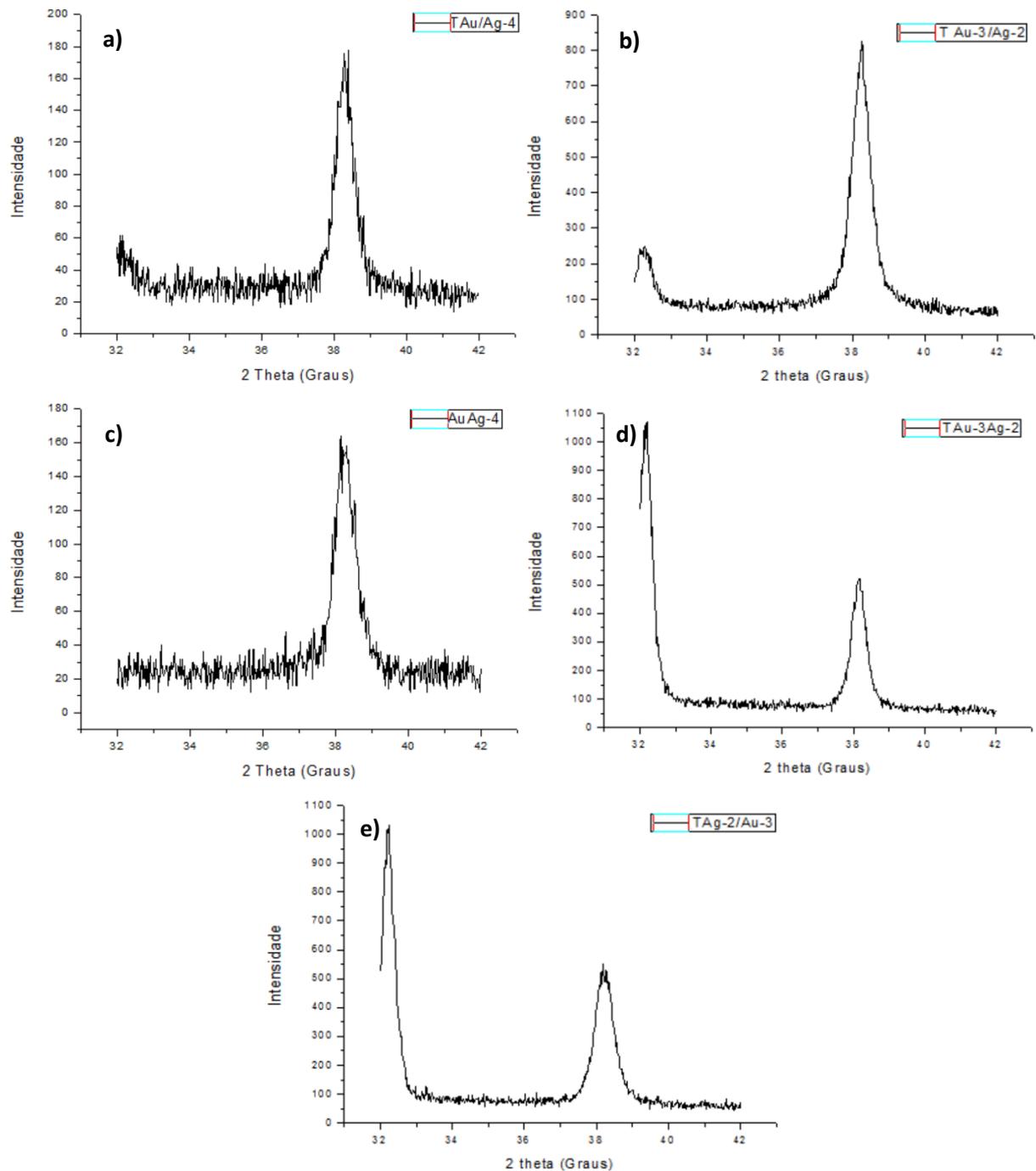
Através dos difratogramas podemos verificar que amostras da rota térmica (T) apresentaram picos mais estreitos do que as amostras da rota química (Q). Além disso, as amostras com concentrações diferentes também apresentaram picos mais estreitos do que as suas correspondentes de concentrações iguais. Com estas informações é possível fazer uma estimativa do tamanho do cristalito das amostras.

Figura 31 – Difratogramas de raios X em filme fino registrados para as amostras (a) QAu/Ag₄, (b) QAu₃/Ag₂, (c) QAg/Au₄, (d) QAg₂/Au₃, (e) QAuAg₄ e (f) QAu₃Ag₂.



Fonte: Autoria Própria

Figura 32 – Difratoogramas de raios X em filme fino registrados para as amostras (a) T Au/Ag-4, (b) T Au-₃/Ag-2, (c) T AuAg-4 e (d) T Au-₃Ag-2, (e) T Ag-₂/Au-3.



Fonte: Autoria Própria

Para a estimativa do tamanho do cristalito, foi utilizado a Equação 4 que relaciona o tamanho do cristalito com a largura a meia altura do pico (β) dos difratogramas em radianos (KALINGE e ZARBIN, 2014). O fator de forma de Scherrer (K) geralmente é 0,9 (inferindo partículas esféricas), o comprimento de

onda da radiação incidente (λ) do equipamento foi de 0,15418 nm, enquanto que o valor em grau (θ) de cada pico depende de cada amostra (MACHADO, 2011).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

A Tabela 4 apresenta os máximos dos picos, a largura a meia altura, e o tamanho do cristalito, aplicando a Equação 4.

Tabela 4 – Dados das amostras obtidos através dos difratogramas de raios X para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos estimados.

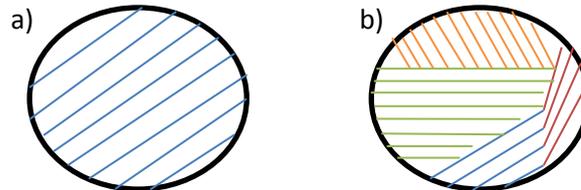
Amostra	2 θ (Graus)	β	Tamanho do cristalito (nm)
Q Au/Ag ₋₄	38,29	0,03979	3,64
Q Ag/Au ₋₄	38,24	0,02199	6,55
Q AuAg ₋₄	38,42	0,04538	3,27
Q Au ₋₃ /Ag ₋₂	38,26	0,02112	6,84
Q Ag ₋₂ /Au ₋₃	38,30	0,01937	7,50
Q Au ₋₃ Ag ₋₂	38,39	0,04594	3,21
T Au/Ag ₋₄	38,28	0,01431	10,12
T AuAg ₋₄	38,26	0,01535	9,41
T Au ₋₃ /Ag ₋₂	38,24	0,01148	12,54
T Ag ₋₂ /Au ₋₃	38,22	0,01155	12,43
T Au ₋₃ Ag ₋₂	38,15	0,008936	15,94

Sabe-se pela literatura que quanto maior a largura a meia altura dos picos (β), menor será o tamanho do cristalito. Através dessa informação, percebemos que as amostras QAu/Ag₋₄, QAg/Au₋₄, QAuAg₋₄, QAu₋₃/Ag₋₂, QAg₋₂/Au₋₃ e QAu₋₃Ag₋₂ possuem um β maior e por consequência o tamanho de seus cristalitos são menores do que as T Au/Ag₋₄, T Ag/Au₋₄, T AuAg₋₄, T Au₋₃/Ag₋₂, T Ag₋₂/Au₋₃ e T Au₋₃Ag₋₂.

Vale ressaltar que o tamanho do cristalito não indica o tamanho real da NP, pois uma partícula cristalina pode ser formada por mais de um plano cristalino, formando assim um policristal (Figura 33). Sendo assim, para saber o tamanho médio das nanopartículas é necessário fazer outras análises complementares, como por exemplo, imagens de microscopia eletrônica. Vale mencionar também que a estimativa feita com o uso dessa equação para as NPs metálicas trás erros grandes, sendo mais adequada uma estimativa feita com a transformada de Fourier.

Entretanto, difratogramas ruidosos, como no caso deste trabalho, inviabilizam o uso de tal técnica.

Figura 33 – Ilustração de (a) um monocristal (apenas um plano cristalino na partícula) e (b) um policristal (mais de um plano cristalino na partícula, mais de um cristalito).



Fonte: Autoria Própria

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VIS

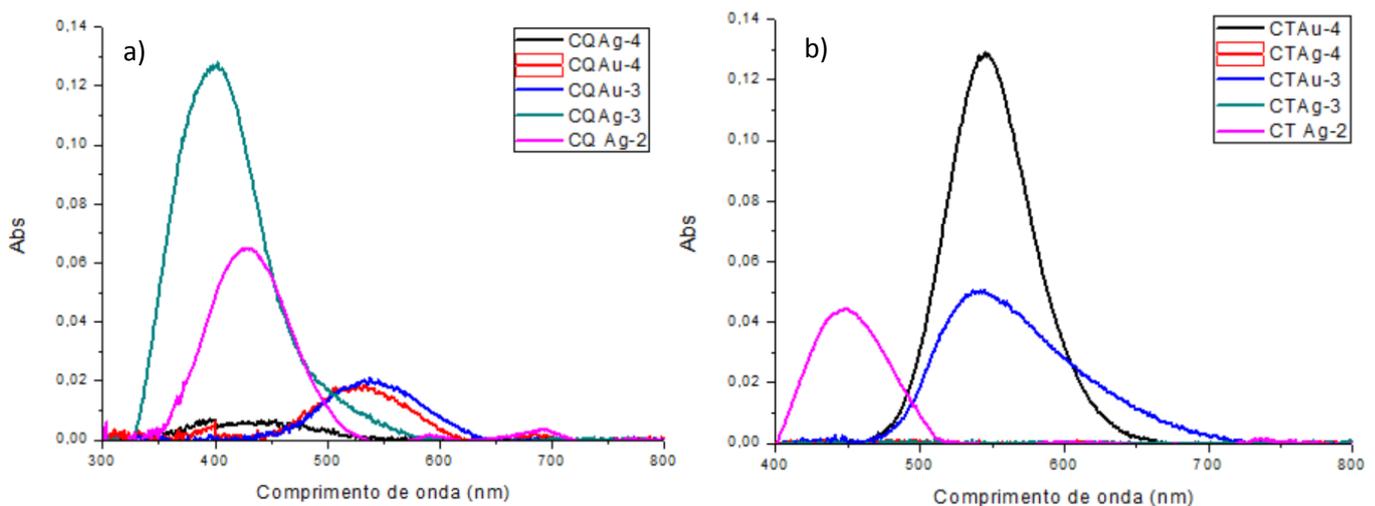
As NPs metálicas apresentam a ressonância plasmônica de superfície localizada e devido a este fenômeno, é possível estudar as características das amostras utilizando a espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Visível. A identificação da banda plasmônica torna-se ainda extremamente importante por ser um fator necessário para o sensoriamento óptico, resultando em uma futura aplicação na área, principalmente devido à metodologia de deposição que pode ser aplicada, tal qual foi feita neste trabalho, para produção de NPs na fibra óptica.

Para estudos comparativos, foi realizada uma série de amostras de somente nanopartículas de ouro (CQ Au-4, CQ Au-3, CT Au-4 e CT Au-3) e nanopartículas de prata (CQ Ag-4, CQ Ag-3 e CQ Ag-2, CT Ag-4, CT Ag-3 e CT Ag-2), que são chamadas de amostras controle. As amostras controle serviram para examinar o deslocamento da banda *plasmon* para maiores ou menores valores de energia das amostras que contém a mistura dos dois metais. Os espectros de absorção na região do UV-Vis com correção na linha base através de um *software* de todas as amostras estão apresentados na Figura 34 e na Figura 35.

As NPs de prata apresentam absorções plasmônicas em regiões de maior energia, enquanto que as de ouro se encontram em regiões de menor energia. Como já explicado anteriormente, as bandas *plasmon* dependem não só da morfologia da NP, mas também do material, gerando assim bandas distintas para cada metal.

Ao compararmos as amostras controle do método térmico com as do método químico, pode-se afirmar que houve um deslocamento das bandas para as NPs de ouro. Também há diferença na largura das bandas de absorção e na ausência da banda plasmônica detectável das amostras que contêm prata. A não formação do filme de NPs de prata pode ser devido à temperatura de tratamento térmico não ter sido suficientemente alta para reduzir o metal, ou por apresentar uma concentração baixa do precursor do metal, lembrando que o substrato pode ser um fator limitante na obtenção de um espectro definido para as amostras com baixa concentração de NPs. A Tabela 5 apresenta os valores de máximos das bandas plasmônicas de cada amostra controle.

Figura 34 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras controle da (a) rota química e da (b) rota térmica



Fonte: Autoria Própria

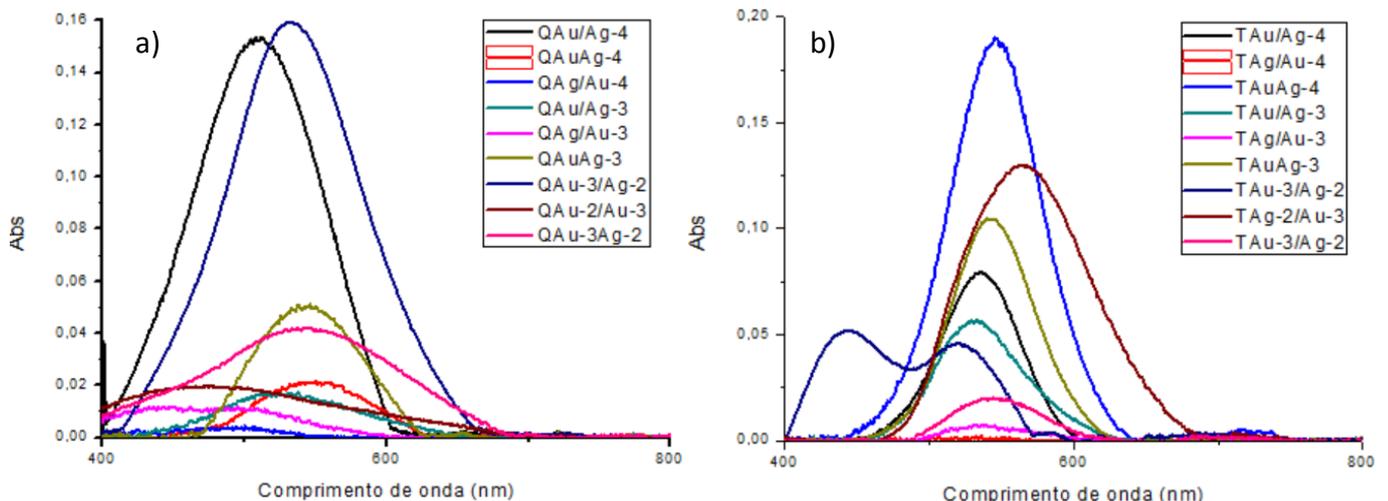
Tabela 5 – Regiões e largura a meia altura da banda *plasmon* de cada amostra controle

Amostra	Comprimento de onda rota química (Q)	Comprimento de onda rota térmica (T)	Largura a meia altura rota química (Q)	Largura a meia altura rota térmica (T)
C Au ₄	529 nm	547 nm	91 nm	70 nm
C Ag ₄	433 nm	-	119 nm	-
C Au ₃	539 nm	557 nm	103 nm	103 nm
C Ag ₃	402 nm	-	89 nm	-
C Ag ₂	429 nm	447 nm	86 nm	63 nm

Para as amostras que contêm a mistura dos metais, os espectros de absorção com correção na linha base encontram-se na Figura 35, assim como a tabela que apresenta os máximos de cada uma das bandas (Tabela 6).

As amostras do primeiro grupo (Au/Ag) e do terceiro grupo (AuAg) apresentaram bandas de maior intensidade devido a formação de um filme mais visualmente mais espesso e homogêneo, como esperado pela análise visual das amostras. Já as amostras do segundo grupo (Ag/Au) apresentaram bandas de baixa intensidade devido à formação de um filme menos aparente, além de uma supressão em suas bandas quando comparado com as amostras controle. Segundo Chen e colaboradores (2002) em sistemas de NPs bimetálicas de Au e Ag, uma monocamada de Au já é o suficiente para diminuir drasticamente a intensidade da banda plasmonica da Ag. Os autores relacionaram esse fenômeno ao fato de que o aumento da concentração de Au na superfície da nanopartícula resultou na supressão da banda *plasmon* da Ag subjacente, além desse fenômeno ter sido esperado pela equação completa de Mie.

Figura 35 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras que contêm as misturas dos dois metais (a) da rota química e (b) da rota térmica



Fonte: Autoria Própria

A maioria das amostras tiveram deslocamentos de suas bandas dentro da região de absorção das amostras controle. As amostras em que foram depositadas primeiramente as AuNPs, apresentaram suas bandas deslocadas para menores comprimentos de onda após a segunda deposição. Enquanto que as amostras em

que foram depositadas primeiramente as AgNPs, apresentaram as bandas deslocadas para maiores comprimentos de onda quando depositado o Au. Mediante a essa informação, podemos afirmar que as amostras formaram NPs bimetálicas (INTARTAGLIA et al., 2012). Entretanto para definir a morfologia, ainda são necessárias medidas complementares.

Tabela 6 – Regiões e largura a meia altura da banda *plasmon* de cada amostra da mistura

Amostra	Comprimento de onda rota química (Q)	Comprimento de onda rota térmica (T)	Largura a meia altura rota química (Q)	Largura a meia altura rota térmica (T)
Au/Ag ₄	508 nm	535 nm	106 nm	64 nm
Ag/Au ₄	478 nm	531 nm	112 nm	52 nm
AuAg ₄	547 nm	545 nm	93 nm	77 nm
Au/Ag ₃	531 nm	535 nm	116 nm	73 nm
Ag/Au ₃	467 nm	542 nm	153 nm	67 nm
AuAg ₃	544 nm	544 nm	86 nm	69 nm
Au ₃ /Ag ₂	534 nm	444 nm e 519 nm	117 nm	52 e 45 nm
Ag ₂ /Au ₃	494 nm	567 nm	189 nm	102 nm
Au ₃ Ag ₂	538 nm	547 nm	165 nm	69 nm

Ao compararmos as bandas de absorção das amostras da rota química e da rota térmica, é possível visualizar que as bandas da rota térmica apresentam-se mais estreitas, indicando uma menor distribuição de tamanhos das NPs. É possível observar também que a amostra T Au₃/Ag₂ apresentou duas bandas em 444 e 519 nm, indicando uma possível interação do tipo core/shell entre NPs de ouro e prata (GONZÁLEZ et al., 2005). Essa diferença entre as outras bandas pode ser devido a um recobrimento parcial do ouro pela prata. Enquanto que as outras amostras, por apresentarem uma banda, podem ter recoberto por completo a primeira NP (YANG et al., 2008).

Além disso, as bandas de absorção das amostras realizadas pelo método químico apresentaram um maior deslocamento para regiões de maior energia, provavelmente essas amostras apresentam NPs menores do que as amostras do método térmico. Para a constatação dessa afirmação é necessária a análise por MET.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para uma visualização mais detalhada do formato e do tamanho médio das NPs metálicas obtidas neste trabalho, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras analisadas por esta técnica foram as amostras controle: CQAu₋₃, CQAg₋₂, CTAu₋₃ e CTAg₋₂, e as amostras mistas: QAu₋₃/Ag₋₂, QAg₋₂/Au₋₃ e QAu₋₃Ag₋₂, TAU₋₃/Ag₋₂, TAg₋₂/Au₋₃ e TAU₋₃Ag₋₂. A Tabela 7 mostra a relação entre as amostras e as suas respectivas figuras.

Tabela 7 – Relação entre as amostras e suas respectivas figuras.

Amostra	Figura	
	campo claro/campo escuro	análise do diâmetro
CQAu ₋₃	36	46
CQAg ₋₂	37	47
CTAu ₋₃	38	48
CTAg ₋₂	39	49
QAU ₋₃ /Ag ₋₂	40	50
QAg ₋₂ /Au ₋₃	41	51
QAU ₋₃ Ag ₋₂	42	52
TAU ₋₃ /Ag ₋₂	43	53
TAg ₋₂ /Au ₋₃	44	54
TAU ₋₃ Ag ₋₂	45	55

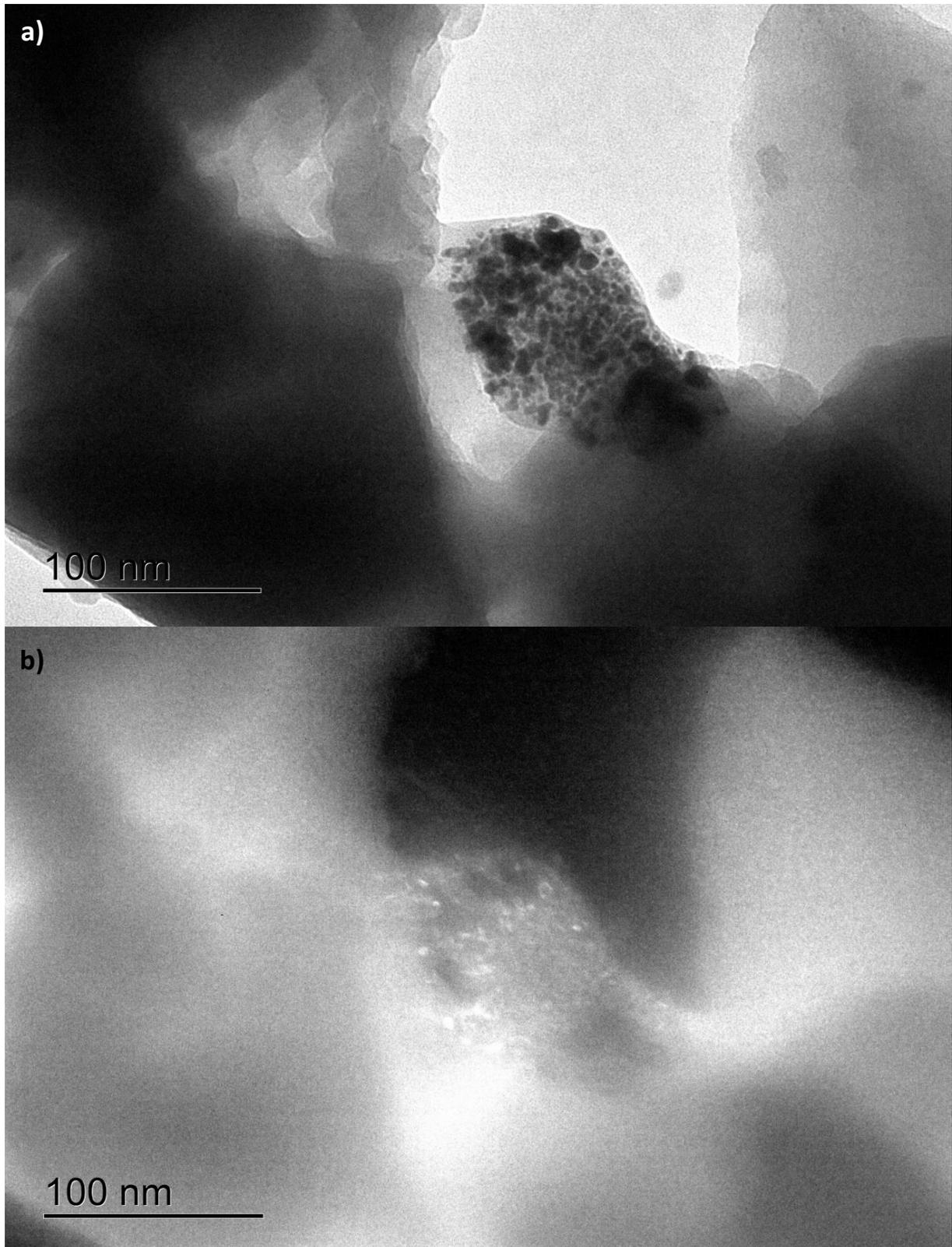
Vale lembrar que é possível de se obter imagens por MET em dois modos distintos, o campo claro e o campo escuro. No primeiro caso a imagem é formada pelo feixe transmitido, e no segundo pelo feixe difratado, trazendo informação sobre porções cristalinas da amostra e complementando o leque de dados sobre cada uma das amostras obtidas.

A técnica de MET, como dito anteriormente, proporciona a visualização de materiais cristalinos nas amostras por análise de difração de elétrons. Assim, a análise de MET permite a obtenção de imagens em duas situações. Na primeira, a imagem é obtida com o feixe transmitido (campo claro), deixando clara a forma bidimensional, tamanho e ocorrência de partículas e demais fases presentes na amostra. Na segunda situação, podem-se obter imagens com feixe difratado (campo escuro), revelando apenas as porções cristalinas da amostra, e complementando os dados obtidos com as imagens de campo claro. Estas imagens provam a presença

de NPs cristalinas que podem ser relacionadas com as espécies metálicas cristalinas (altamente brilhantes), diferenciando da sílica, que é amorfa.

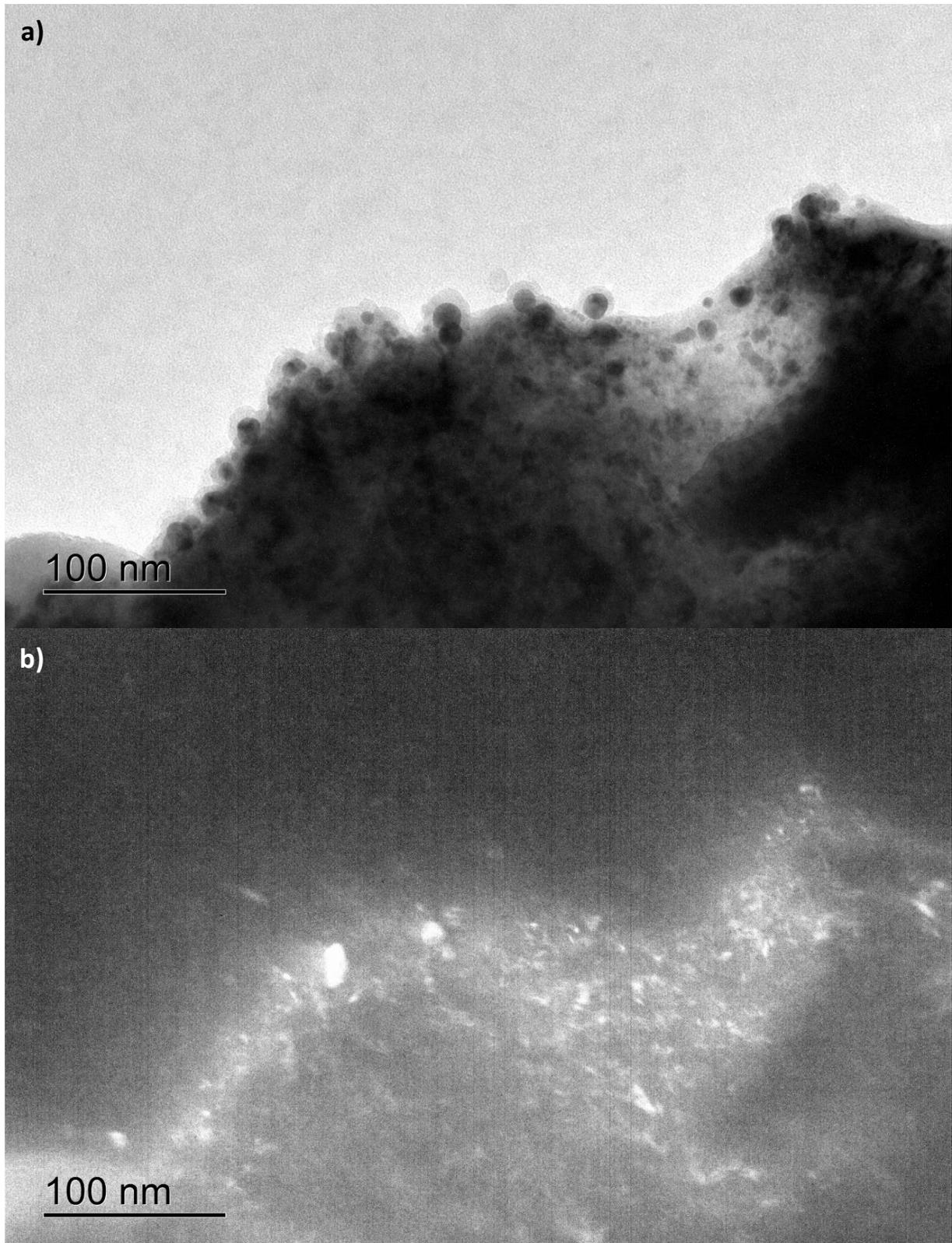
É possível visualizar pelas imagens que a formação de maior contraste é constituída por NPs aderidas a um meio de menor contraste, constituído por sílica e APTES. Com base nessas imagens, é possível verificar a morfologia das nanopartículas, que apresentam uma forma esférica nas amostras CQAu₃, CQAg₂, QAu₃/Ag₂, QAg₂/Au₃ e QAu₃Ag₂, CTAu₃, CTAg₂, TAU₃/Ag₂ e TAU₃Ag₂. A amostra TAg₂/Au₃, além de apresentar nanopartículas esféricas, também apresentou nanocubos que podem ser devido a baixa estabilidade da prata, podendo resultar em mudanças no seu formato (SARKAR e DAS, 2015).

Figura 36 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CQ Au₃ em escala de 100 nm.



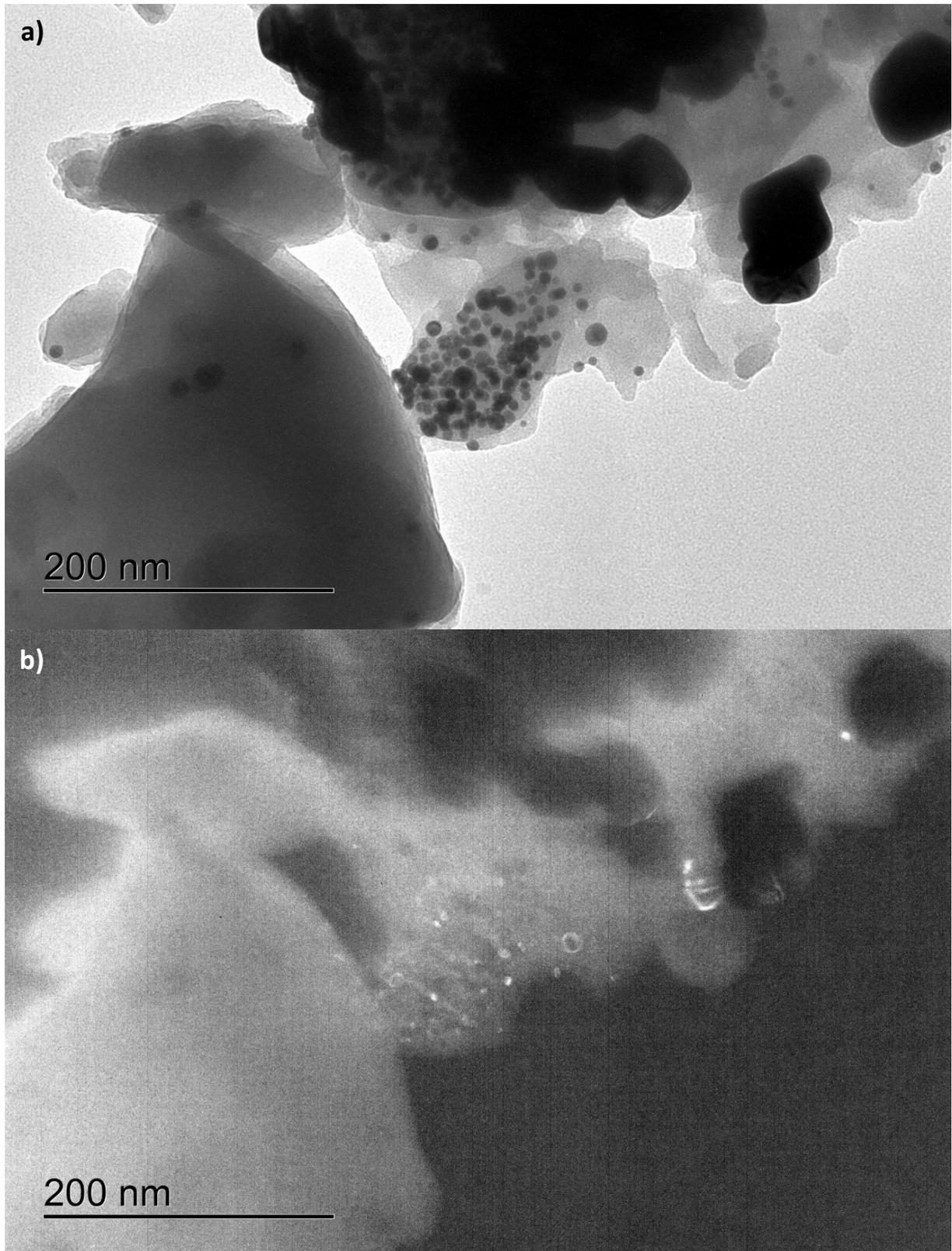
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 37 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CQ Ag₂ em escala de 100 nm.



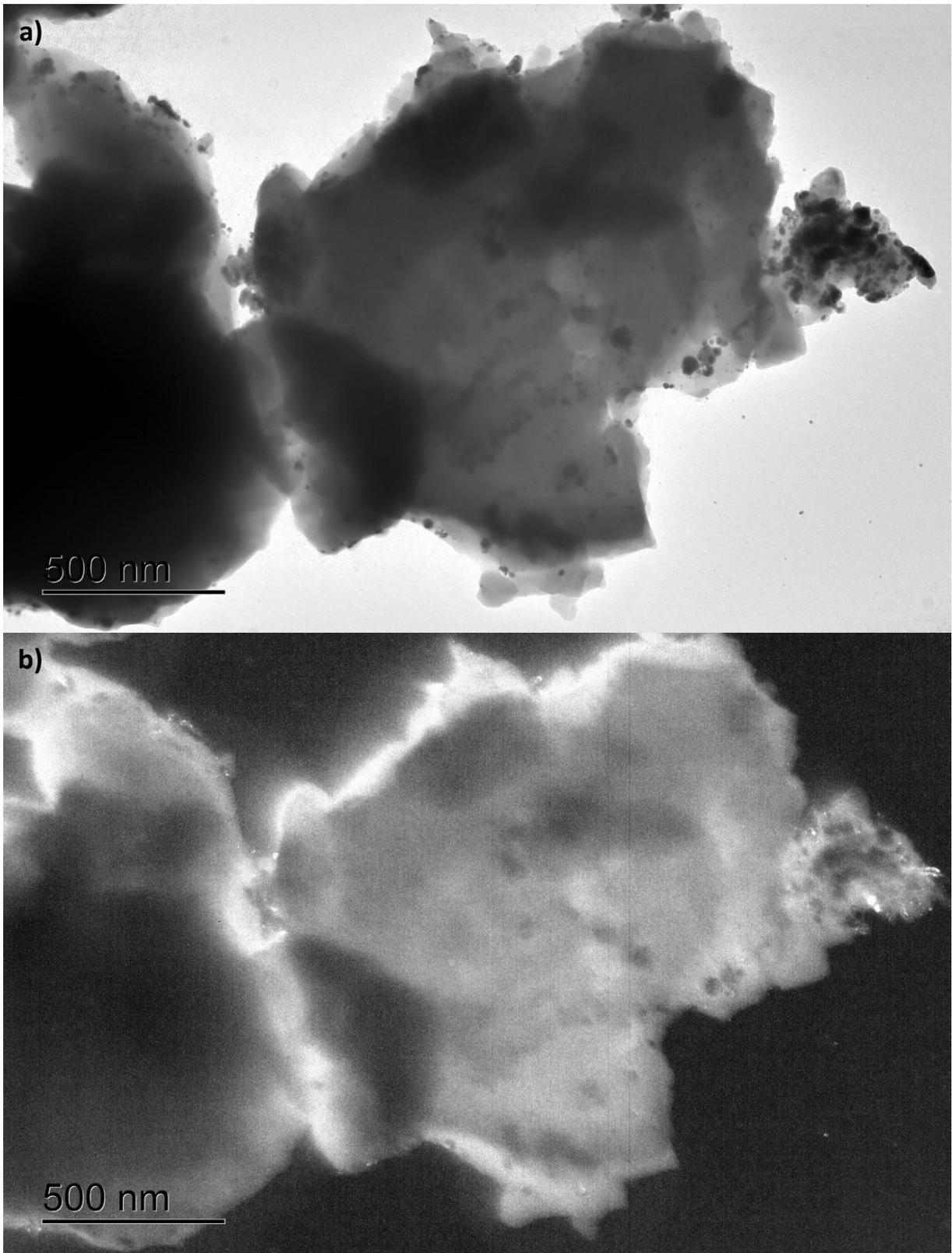
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 38 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CT Au₃ em escala de 200 nm.



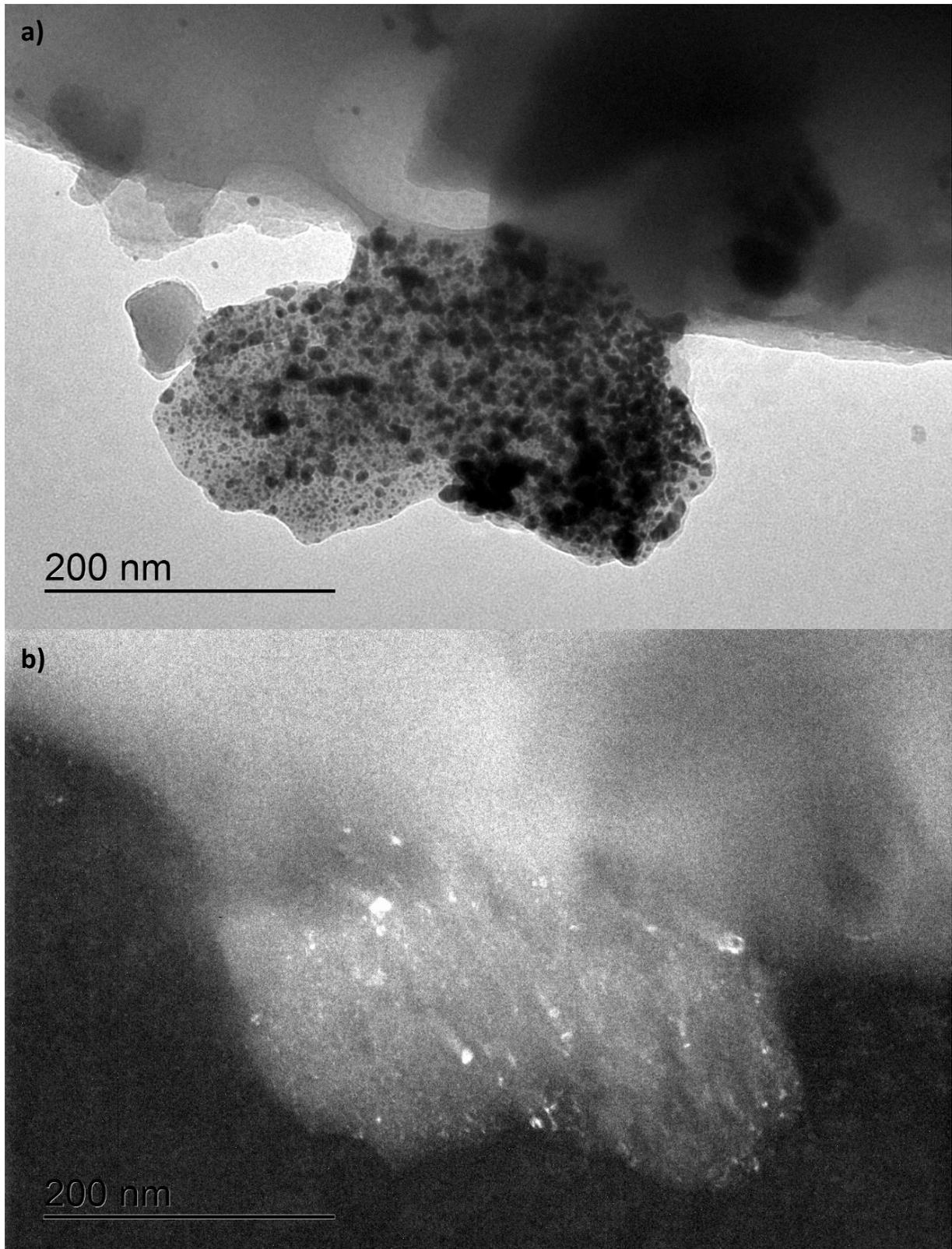
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 39 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra CT Ag₂ em escala de 500 nm.



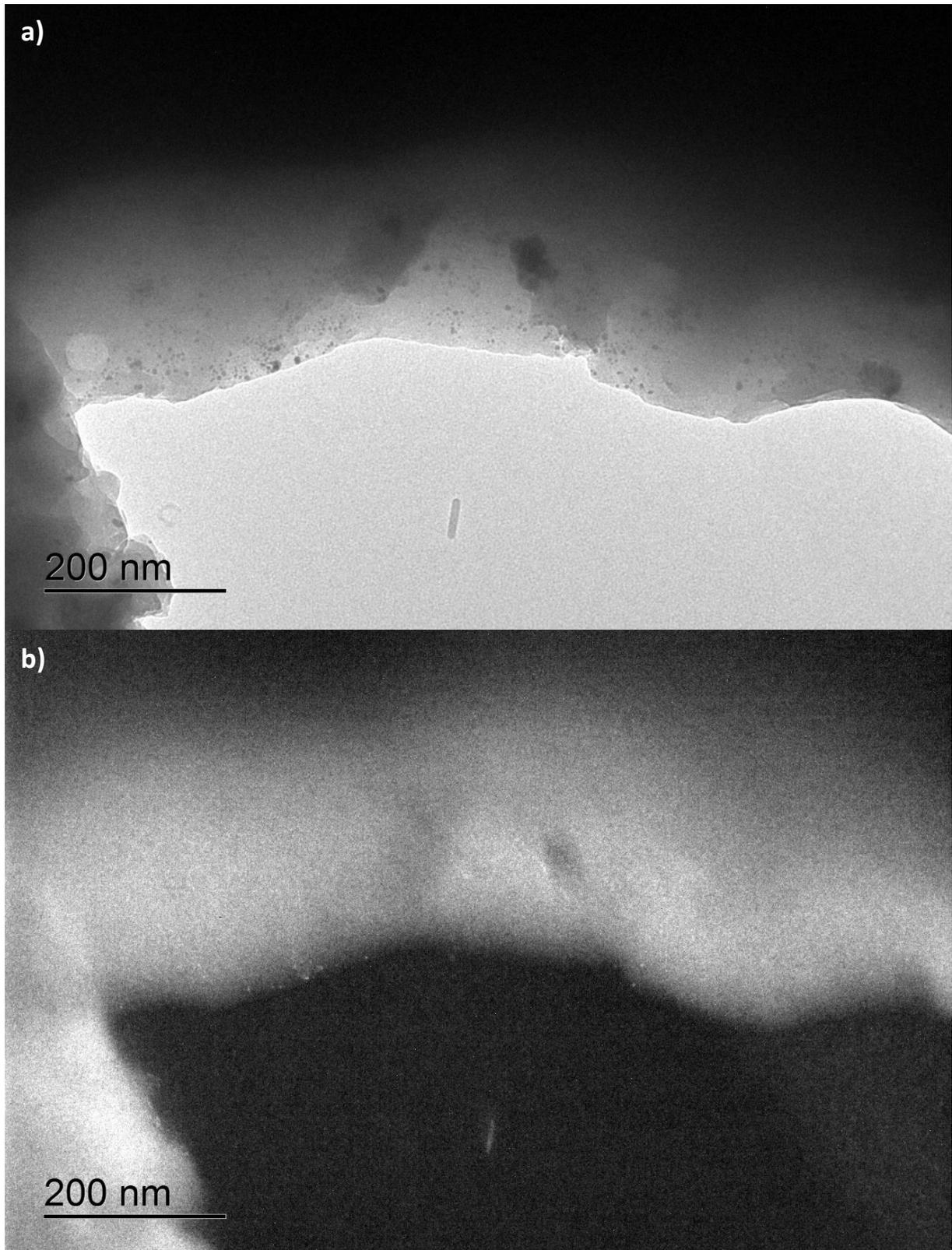
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 40 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAu_3/Ag_2 em escala de 200 nm.



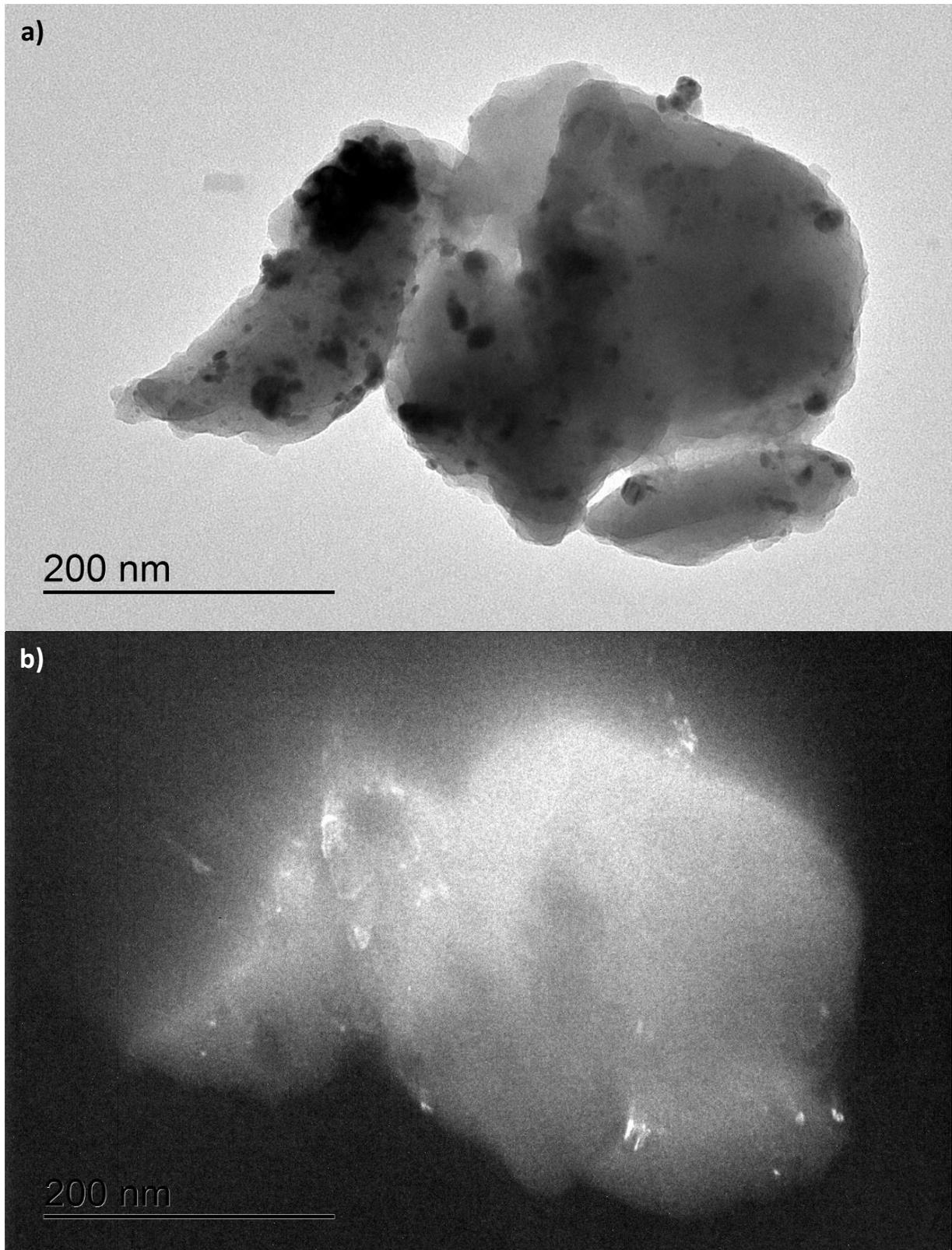
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 41 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAg_2/Au_3 em escala de 200 nm.



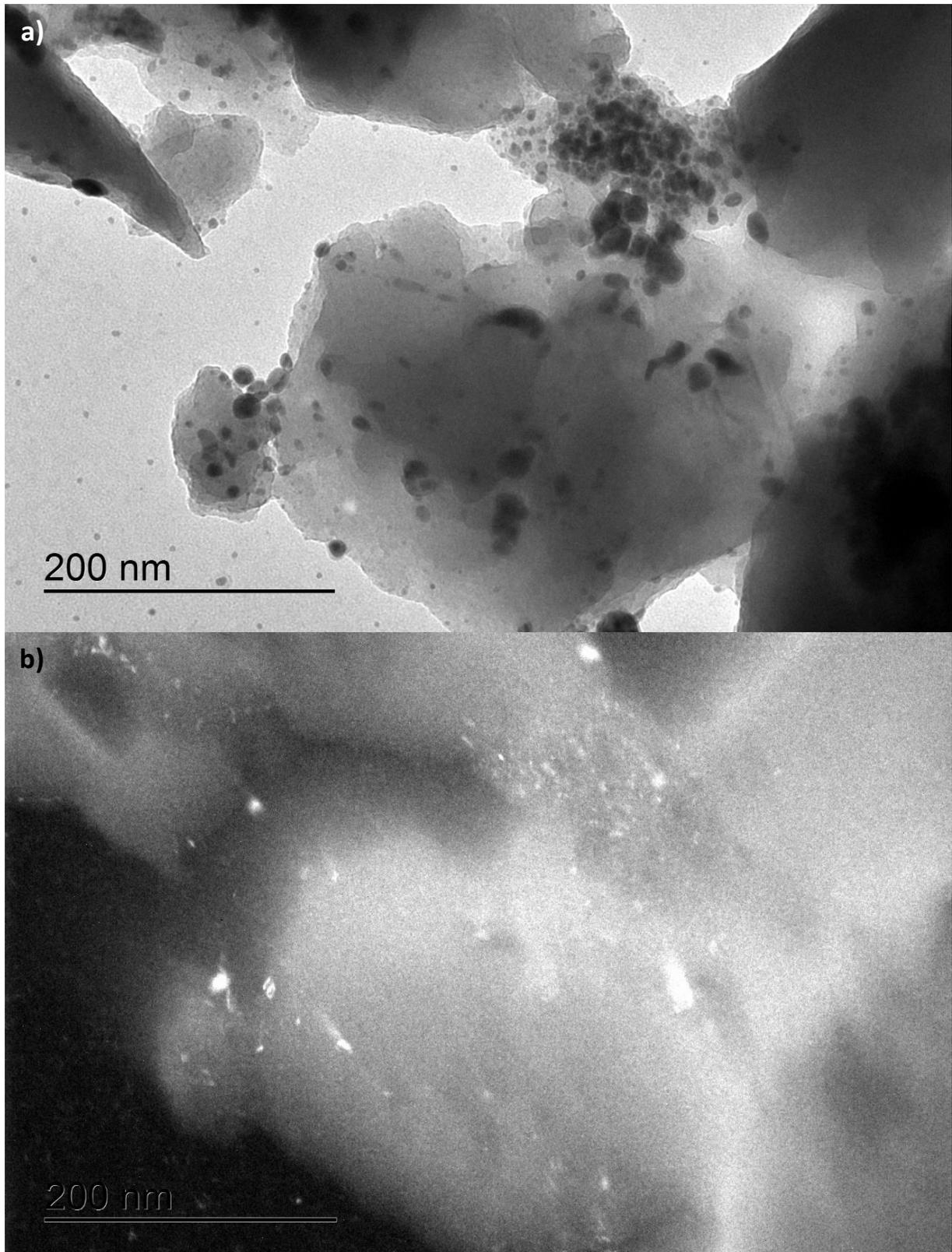
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 42 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra QAu_3Ag_2 em escala de 200 nm.



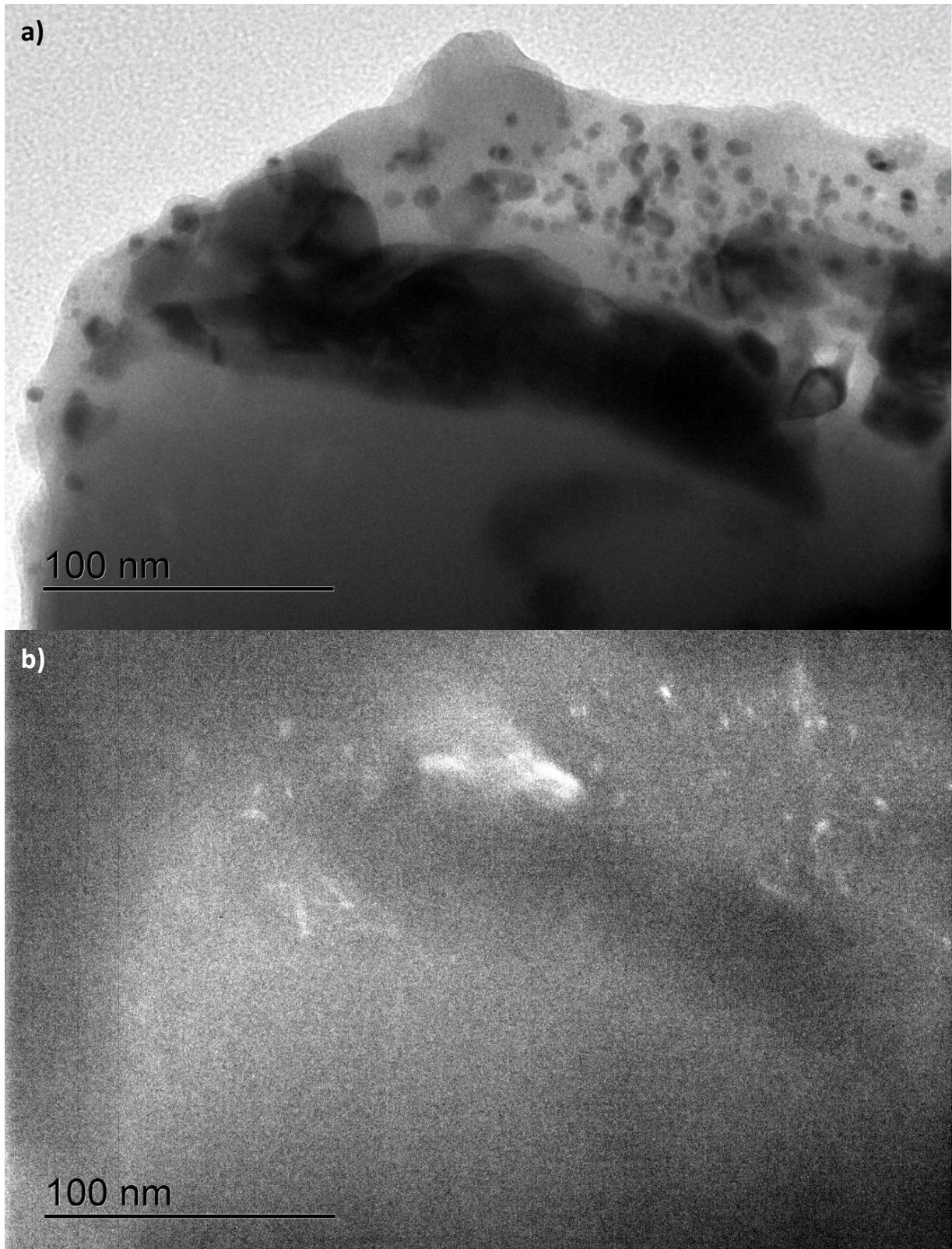
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 43 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAu_3/Ag_2 em escala de 200 nm.



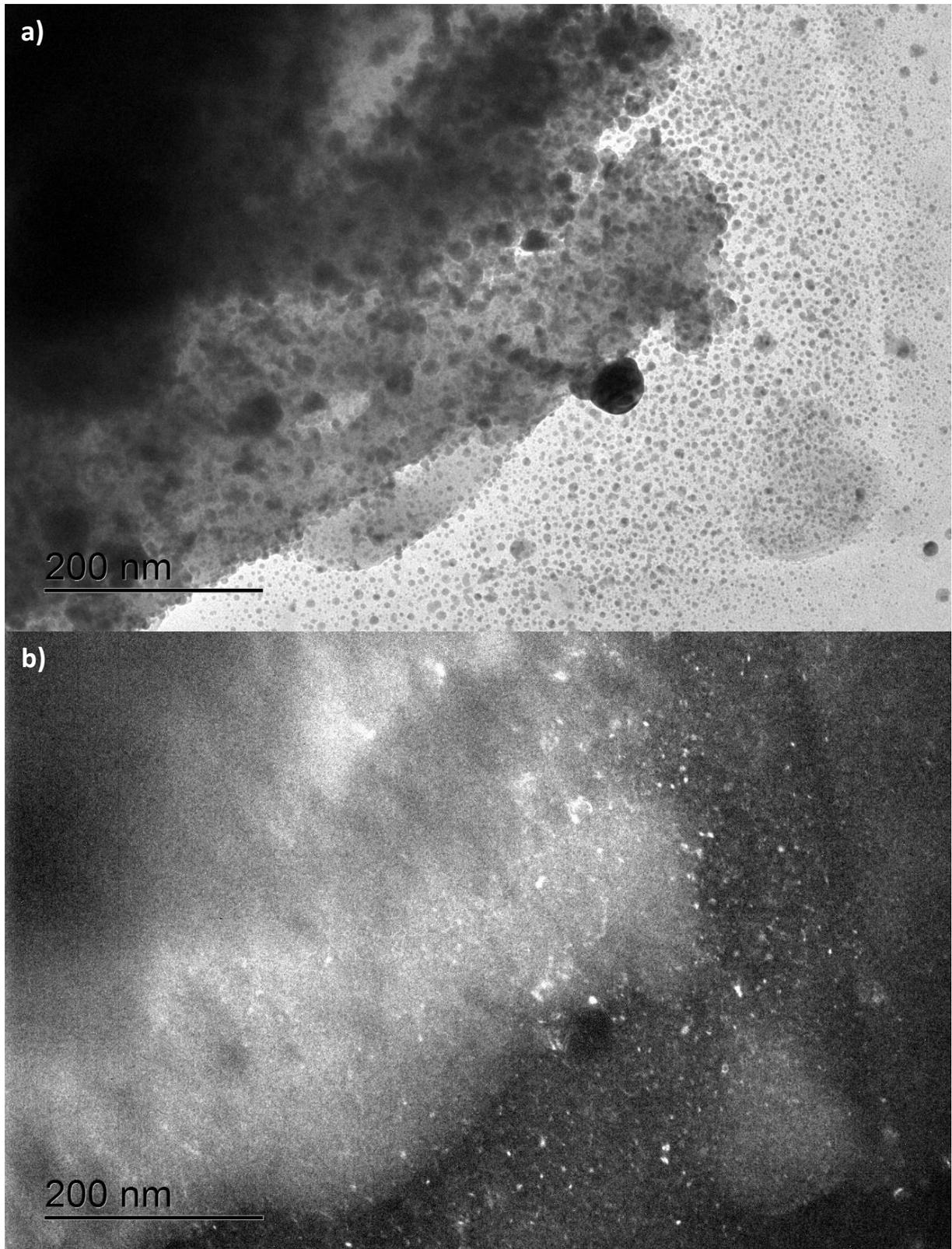
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 44 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAg_2/Au_3 em escala de 100 nm.



Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 45 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra TAu_3Ag_2 em escala de 200 nm.

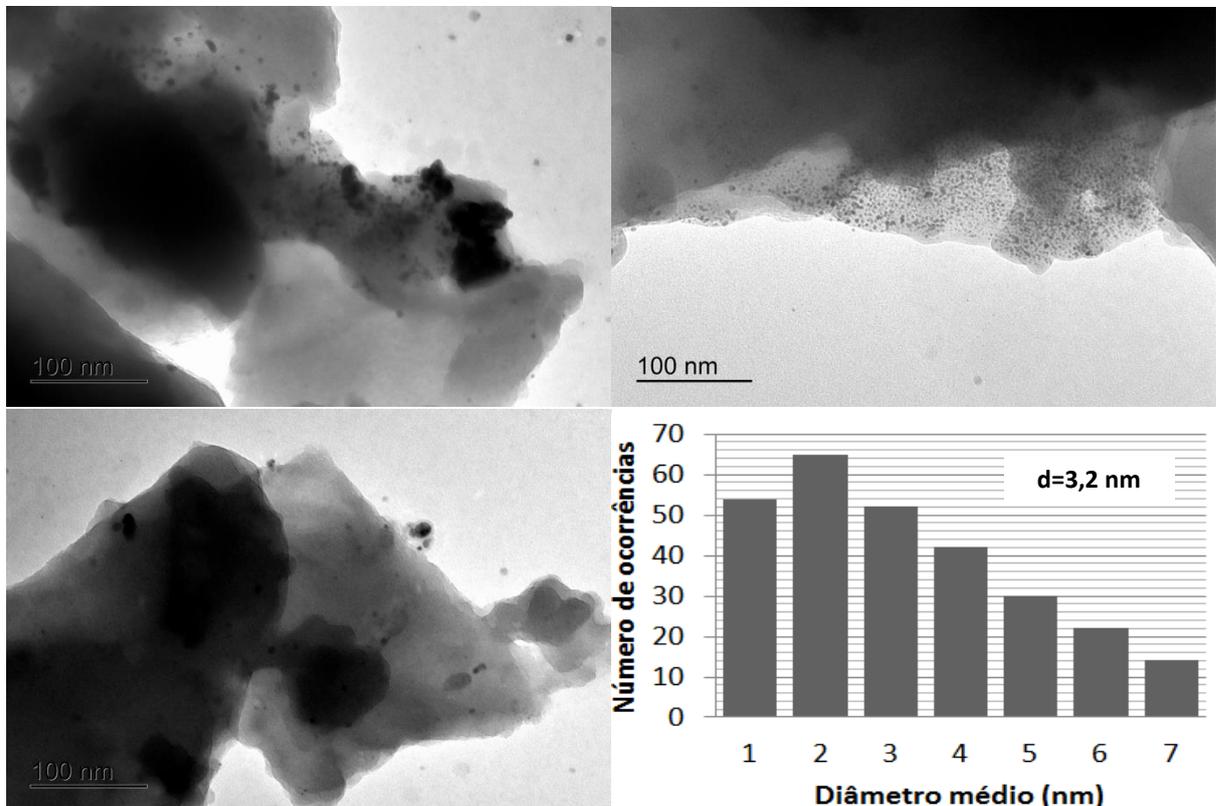


Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Além da morfologia, é possível fazer uma estimativa da distribuição de tamanhos e o diâmetro médio das NPs através das imagens obtidas pelo MET. As figuras a seguir mostram as imagens de microscopia juntamente com os seus respectivos gráficos de distribuição de tamanho.

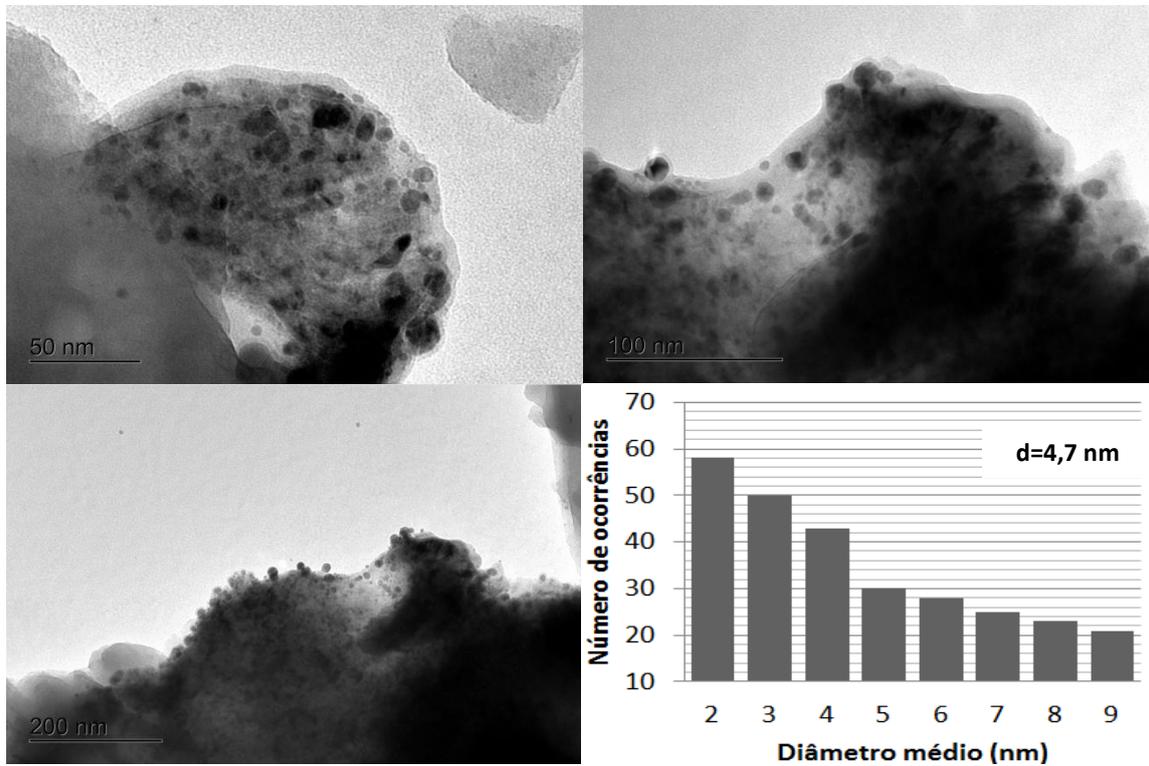
As amostras da rota química apresentaram mais aglomerações do que as amostras da rota térmica, provavelmente devido a liberação de hidrogênio durante a reação que faz com que as NPs cresçam em um ambiente menos controlado. As amostras controles apresentaram NPs esféricas com diâmetros médios de 3,2 nm (CQ Au₃), 4,7 nm (CQ Ag₂), 4,9 nm (CT Au₃) e 4,1 nm (CT Ag₂). Já as amostras mistas Q Au₃/Ag₂, QAg₂/Au₃ e Q Au₃Ag₂ apresentaram NPs esféricas de diâmetros de 3,7 nm, 5,1 nm e 6,9 nm; respectivamente. E as amostras T Au₃/Ag₂, TAg₂/Au₃ e T Au₃Ag₂ apresentaram NPs esféricas de diâmetros de 5,9 nm, 6,5 nm e 5,2 nm; respectivamente. Além disso, a amostra TAg₂/Au₃ apresentou partículas tendendo a nanocubos (NCs) de aresta média de 29,1 nm.

Figura 46 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra Q Au₃



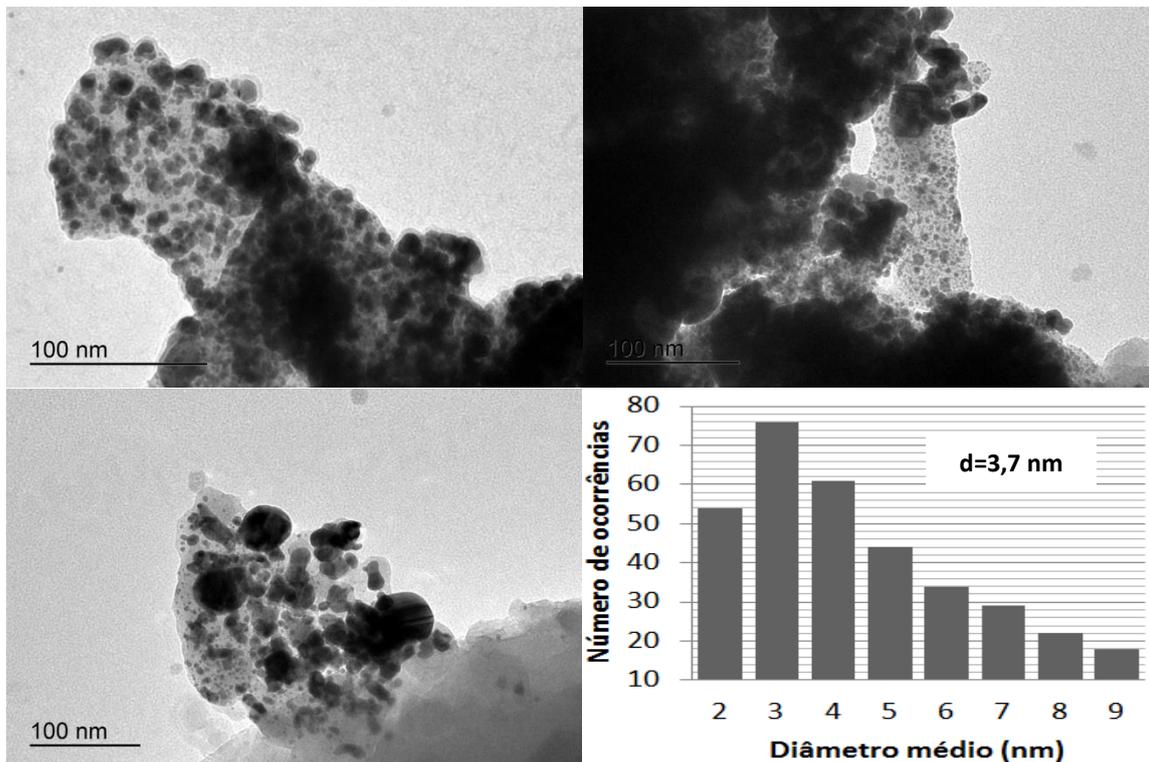
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 47 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAg₂



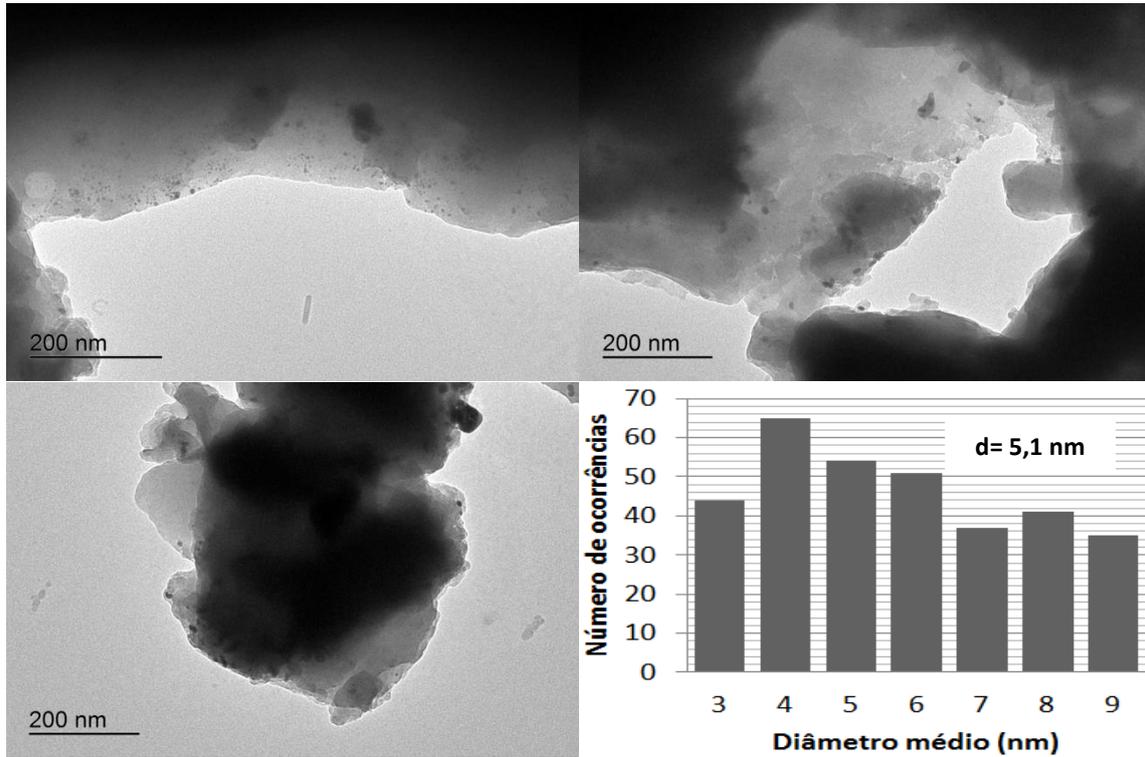
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAu₃/Ag₂.



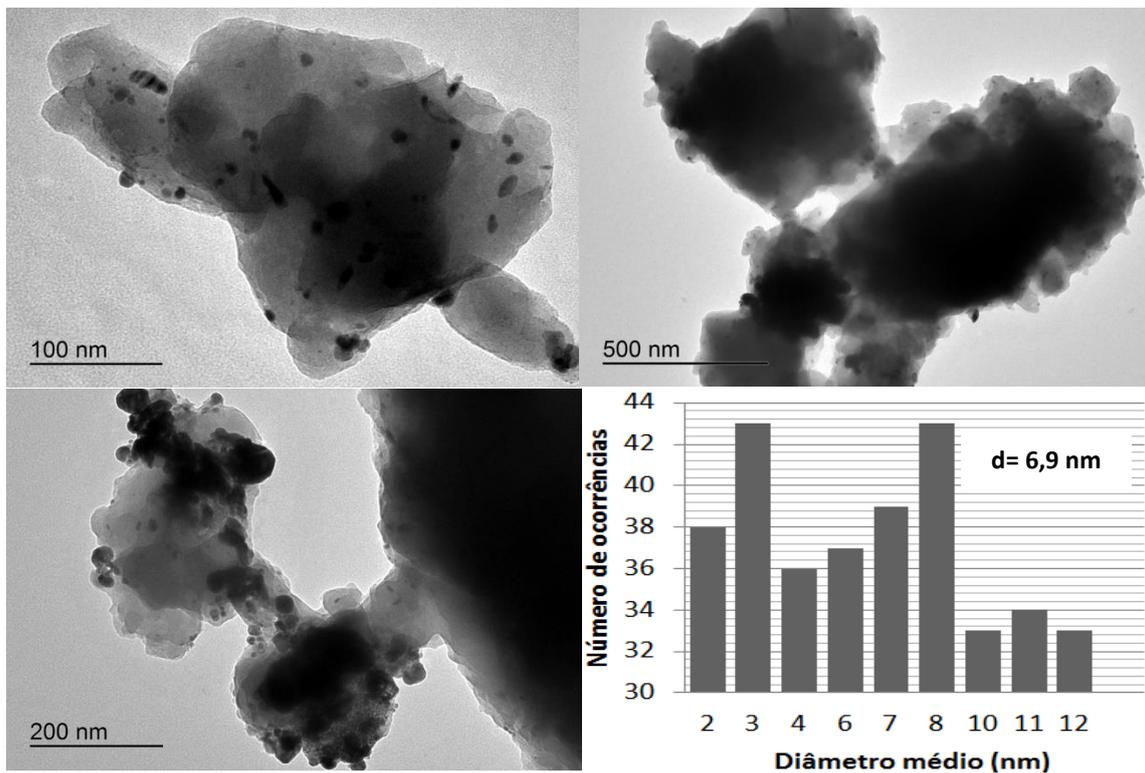
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAg₂/Au₃.



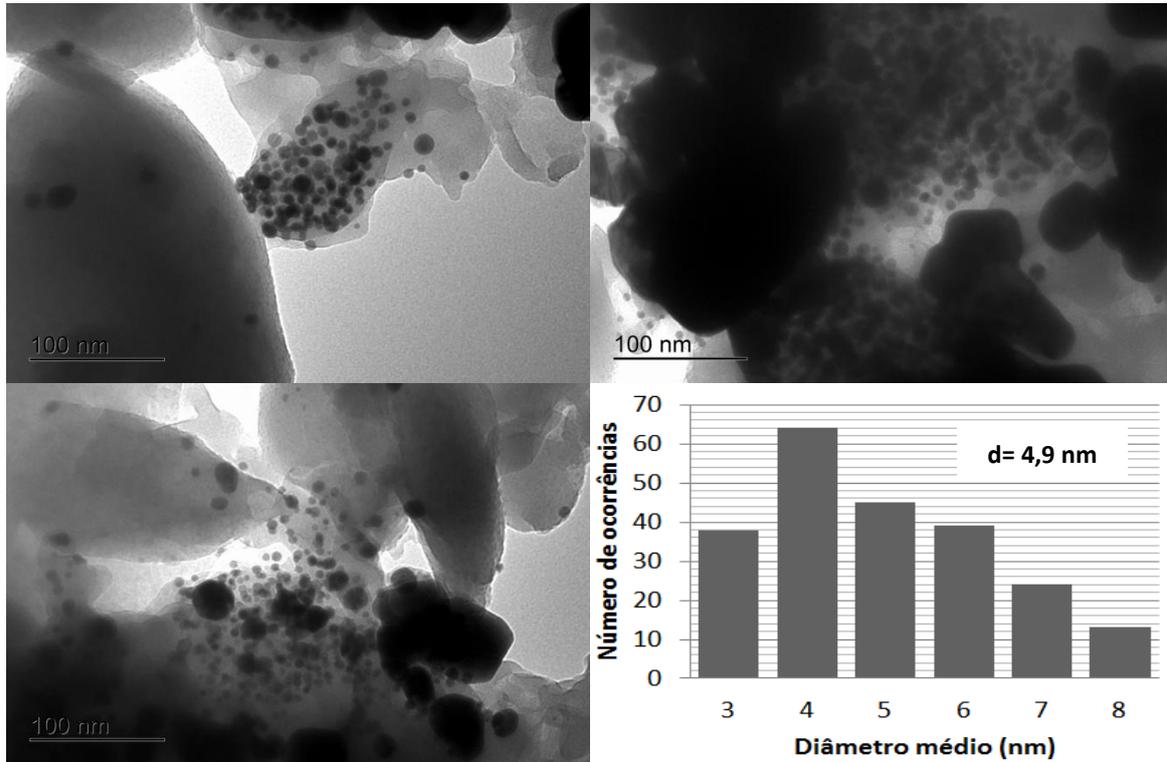
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 50 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra QAu₃Ag₂.



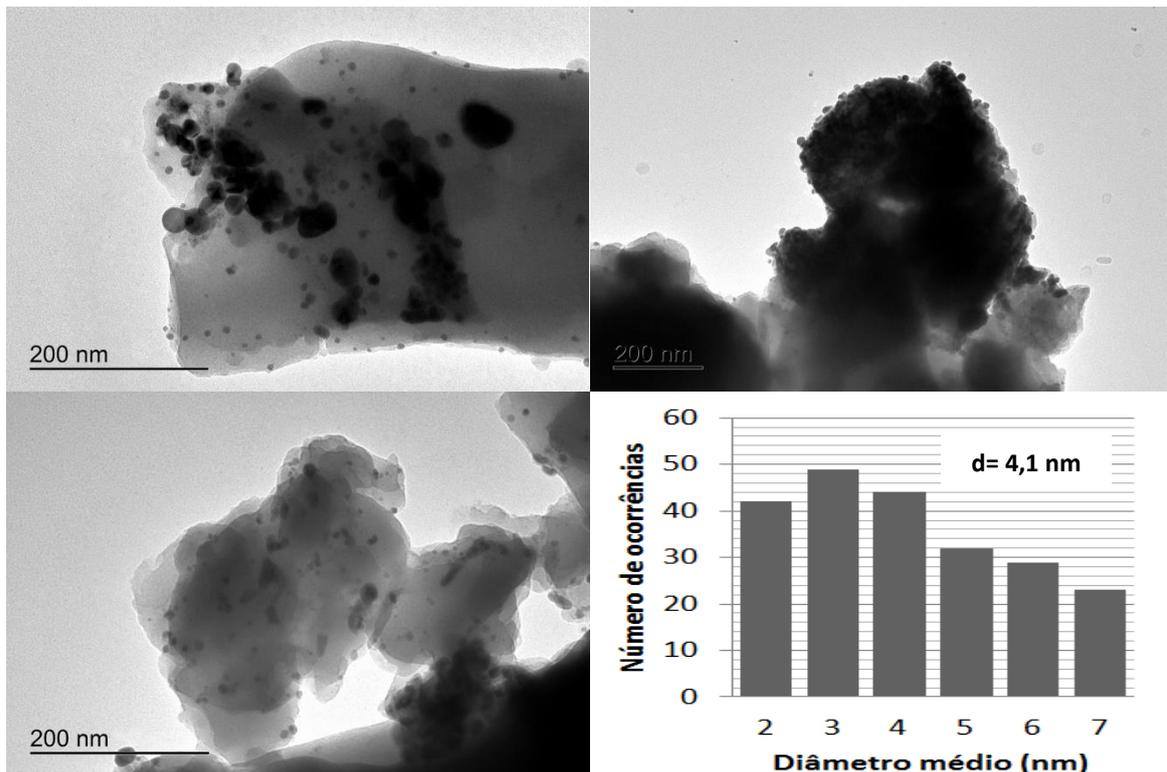
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 51 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T_{Au-3}



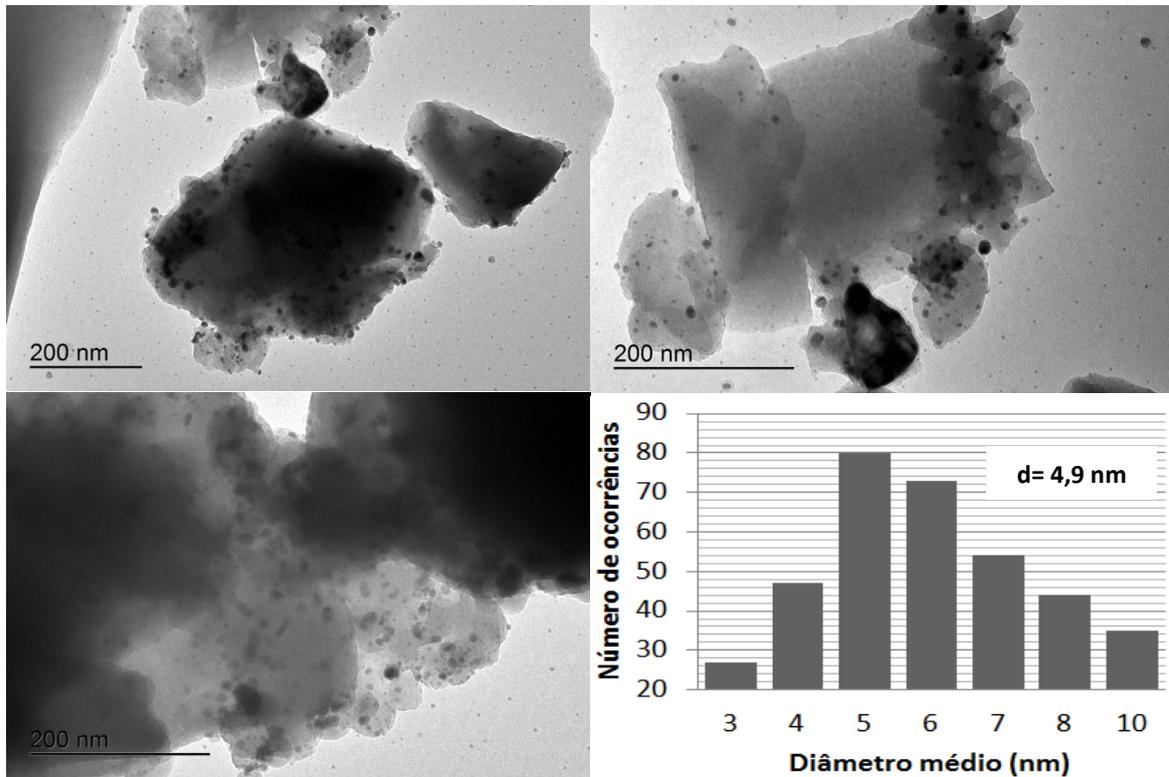
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2019)

Figura 52 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T_{Ag-2}



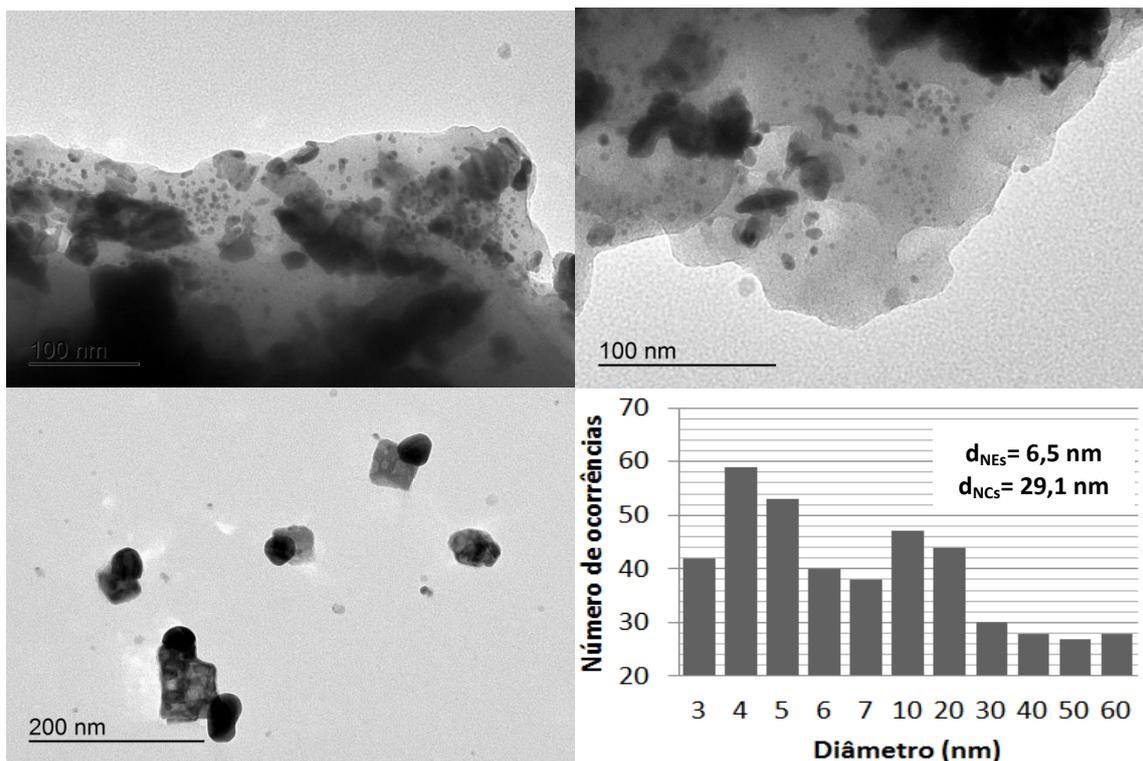
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 53 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T_{Au-3}/Ag₂.



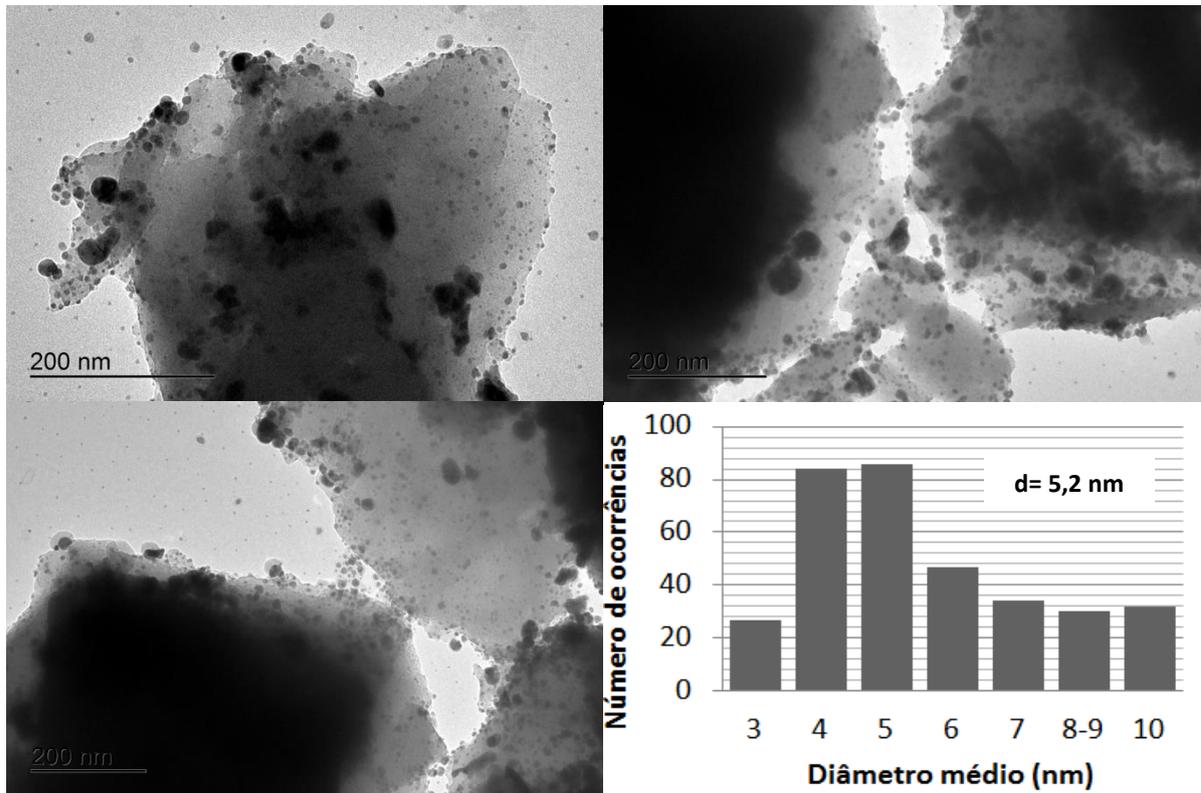
Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 54 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T_{Ag-2}/Au₃.



Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Figura 55 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e o gráfico de distribuição de tamanho da amostra T_{Au-3}Ag₂.



Fonte: Imagens obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (2018)

Uma vez que primeiramente foram sintetizadas as nanopartículas de ouro, por exemplo, o crescimento das nanopartículas de prata pode se dar de duas maneiras na amostra Q Au₃/Ag₂: a primeira seria o surgimento de novos núcleos de prata (formando uma mistura de nanopartículas dos dois metais), e a segunda seria o crescimento da prata sobre os núcleos já formados (formando a estrutura core/shell). Uma análise de tamanhos antes e após o crescimento do segundo metal, através de medidas de MET, auxiliou na conclusão desse mecanismo. Através do diâmetro médio das NPs controle, podemos constatar um aumento no diâmetro médio das NPs mistas. Uma possível explicação seria uma interação do tipo core/shell entre os dois metais, onde um metal seria o núcleo e o outro a casca do nanocompósito. Outra explicação seria o crescimento das NPs do mesmo cátion através de NPs vizinhas (crescimento secundário). No entanto, como nos espectros de absorção das amostras não apresentaram duas bandas distintas dos metais, podemos deduzir que as NPs não se encontram separadas uma das outras, indicando que a primeira explicação é a mais plausível (MALLIK et al., 2001). Dados complementares de

XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), técnica de análise de superfície, serão fundamentais para a conclusão desta morfologia, elucidando o mecanismo de crescimento das NPs mistas.

Vale mencionar que, ao compararmos os resultados do diâmetro médio das NPs (MET) com o tamanho do cristalito (DRX), pode-se concluir que a equação de Scherrer apresentou um erro de aproximadamente 50% ao compararmos estes dois resultados. Uma explicação para este erro é que a equação de Scherrer para NPs com o tamanho do cristalito menor que 10 nm podem apresentar erros maiores do que 100%. Porém ao se comparar os tamanhos dos dois métodos (químico e térmico), ambas as análises indicam que as amostras do método Q são menores do que as amostras do método T.

Além do tamanho médio das NPs, podemos verificar a distribuição de tamanho de cada uma das rotas. A maioria das amostras apresentou pouca dispersão no diâmetro médio de suas NPs. Já as amostras QAg₂/Au₃, QAu₃Ag₂ e TAg₃Ag₂ apresentaram uma dispersão maior no diâmetro das NPs, resultado já visto a qual confere com as bandas de absorção no UV-Vis que são mais largas do que as bandas das outras amostras.

Em virtude destes resultados apresentados até agora, podemos modificar a região em que o sensor absorve (aumentando a sua sensibilidade) deslocando a banda de absorção das NPs através de uma das 6 rotas ao alterarmos o seu tamanho. Contudo, para uma futura aplicação das NPs nesses sensores é necessário um estudo na homogeneidade e na composição desses filmes e também na estabilidade do material, sendo que as análises referentes a esses estudos serão discutidos a seguir.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

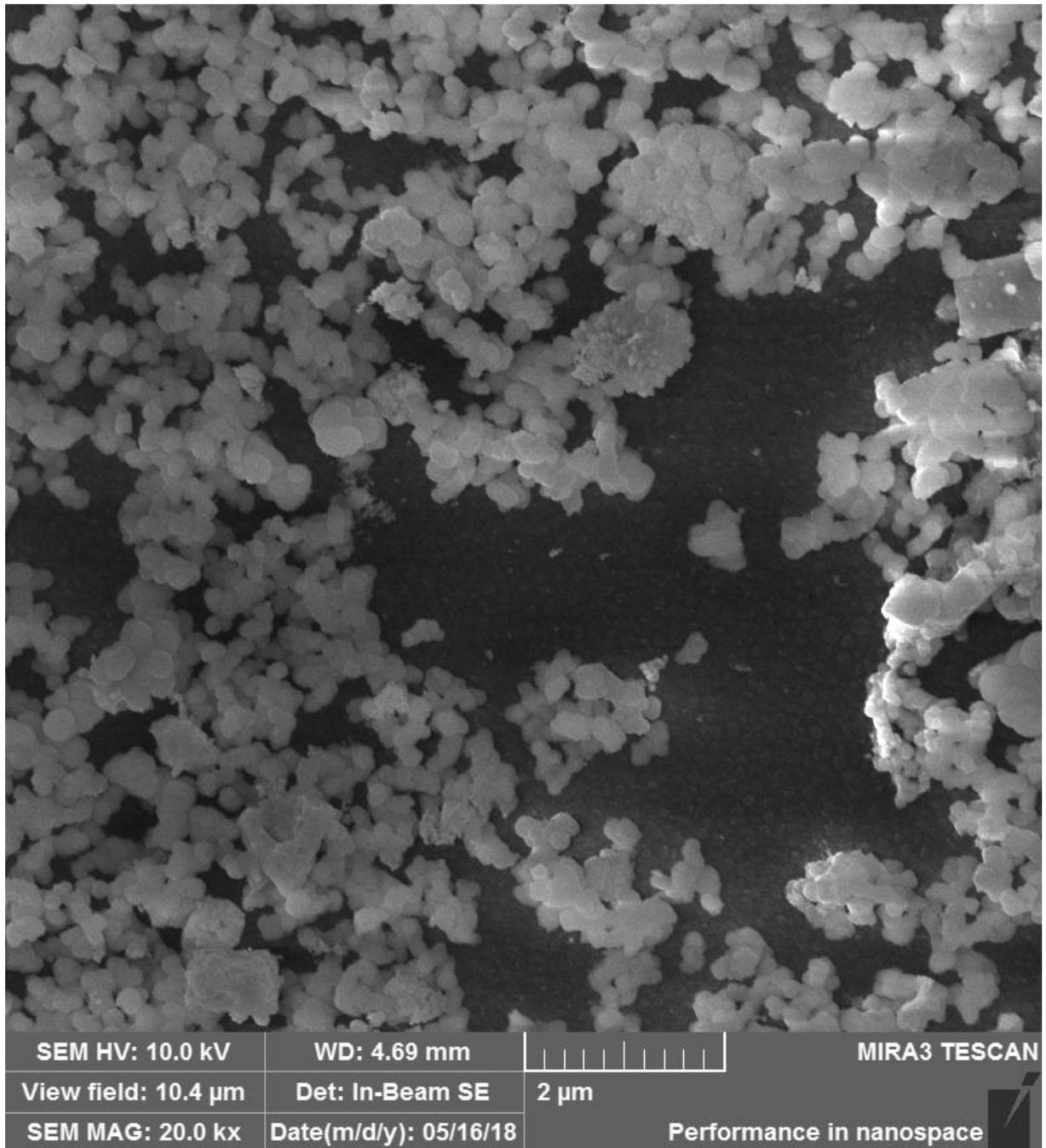
Assim como na microscopia eletrônica de transmissão, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons na análise topológica da amostra. O MEV é um equipamento que fornece informações da morfologia do material analisado, sendo que uma das vantagens da MEV em relação a MET é que a amostra não precisa ser triturada, e o material é analisado na forma em que foi obtido. Sendo assim, a qualidade do filme também pode ser observada. As imagens

de MEV das amostras da rota química (QAu/Ag-4, QAg/Au-4 e QAuAg-4) e da rota térmica (TAu/Ag-4, TAg/Au-4 e TAuAg-4) que foram obtidas pelo MEV se encontram, respectivamente, nas Figuras 56-58 e 59-61.

As imagens foram obtidas com o auxílio dos detectores de elétrons secundários (in-beam SE) e de elétrons retroespalhados (BSE). Porém, como a lamínula é um material não condutor, a amostra ficou carregada, afetando as imagens que foram obtidas pelos elétrons secundários. Devido a isso, a maior parte das imagens obtidas foram pelo detector de elétrons retroespalhados.

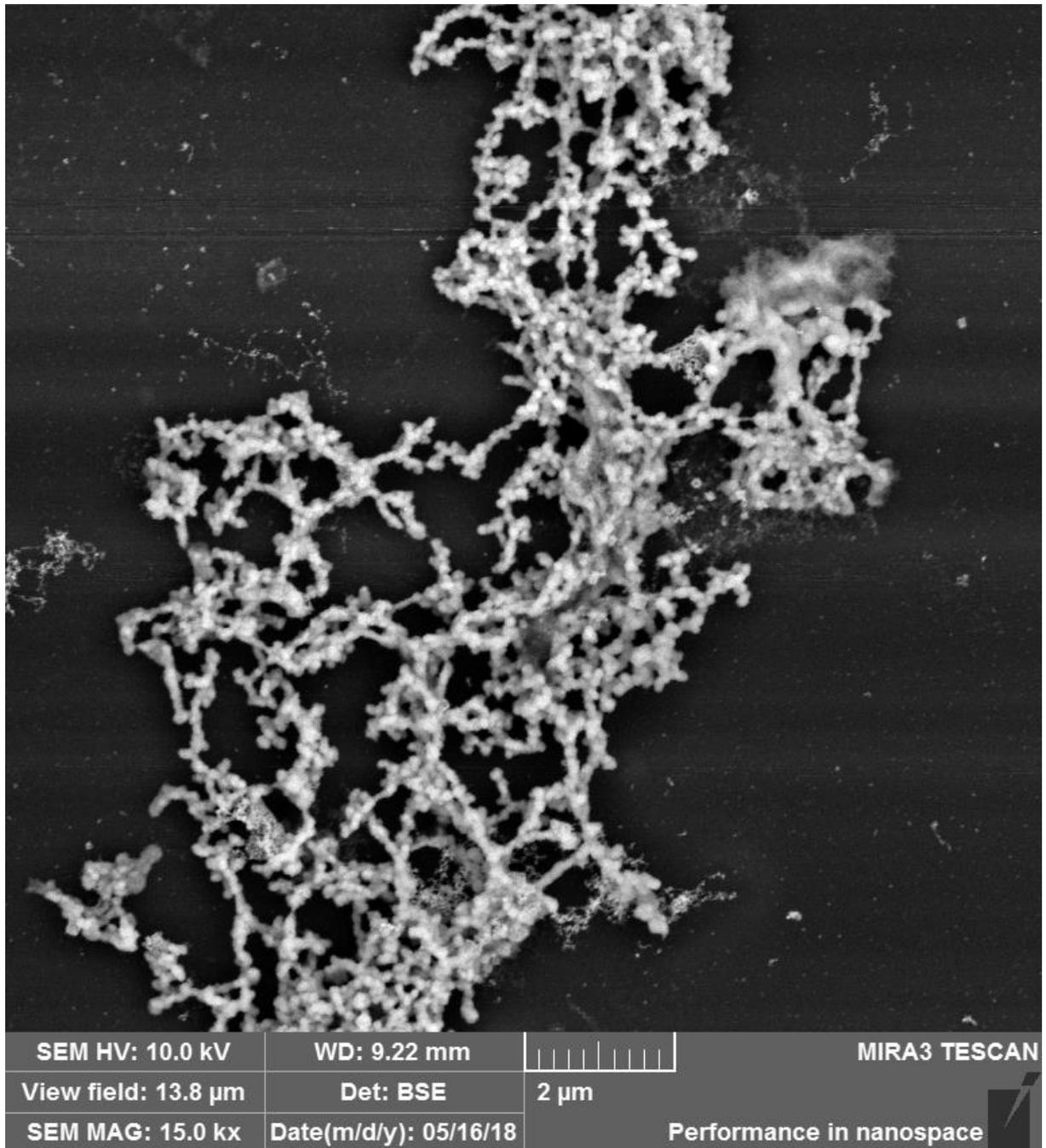
Todas as amostras apresentam NPs com forma esférica como já visto pelas imagens de MET, sendo que a diferença entre elas é a distribuição das NPs. Ao compararmos as imagens da rota térmica com as imagens da rota química podemos visualizar uma maior homogeneidade na distribuição das NPs nas amostras da rota térmica, mesmo com essas também apresentarem pequenas aglomerações. Essa melhor distribuição deve ser devido ao método de redução dos metais para a obtenção das amostras. A redução com NaBH_4 (rota química) é considerado um método rápido e com maior descontrolado para a formação das NPs, que resulta em uma maior aglomeração das mesmas – como pode ser visto nas imagens da Figura 57. Já a redução pelo método térmico, que é mais lenta do que o método químico, resulta em uma melhor distribuição das NPs. Outra evidência dessa aglomeração são as bandas de absorção das amostras da rota química que se apresentam mais largas do que as bandas da rota térmica, coincidindo com as imagens apresentadas.

Figura 56 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAu/Ag₄ em escala de 2 μm .



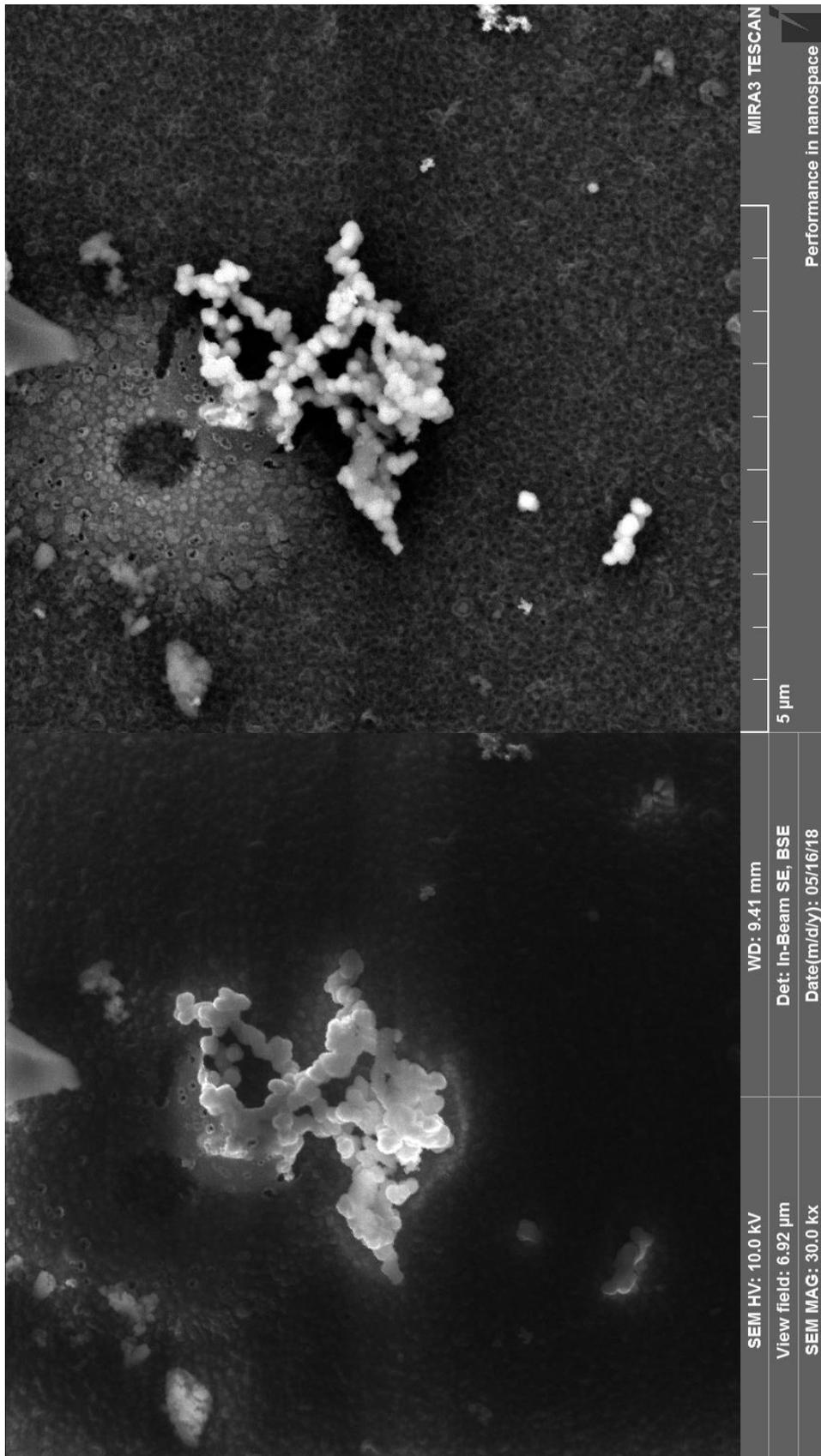
Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Figura 57 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAg/Au₄ em escala de 2 µm.



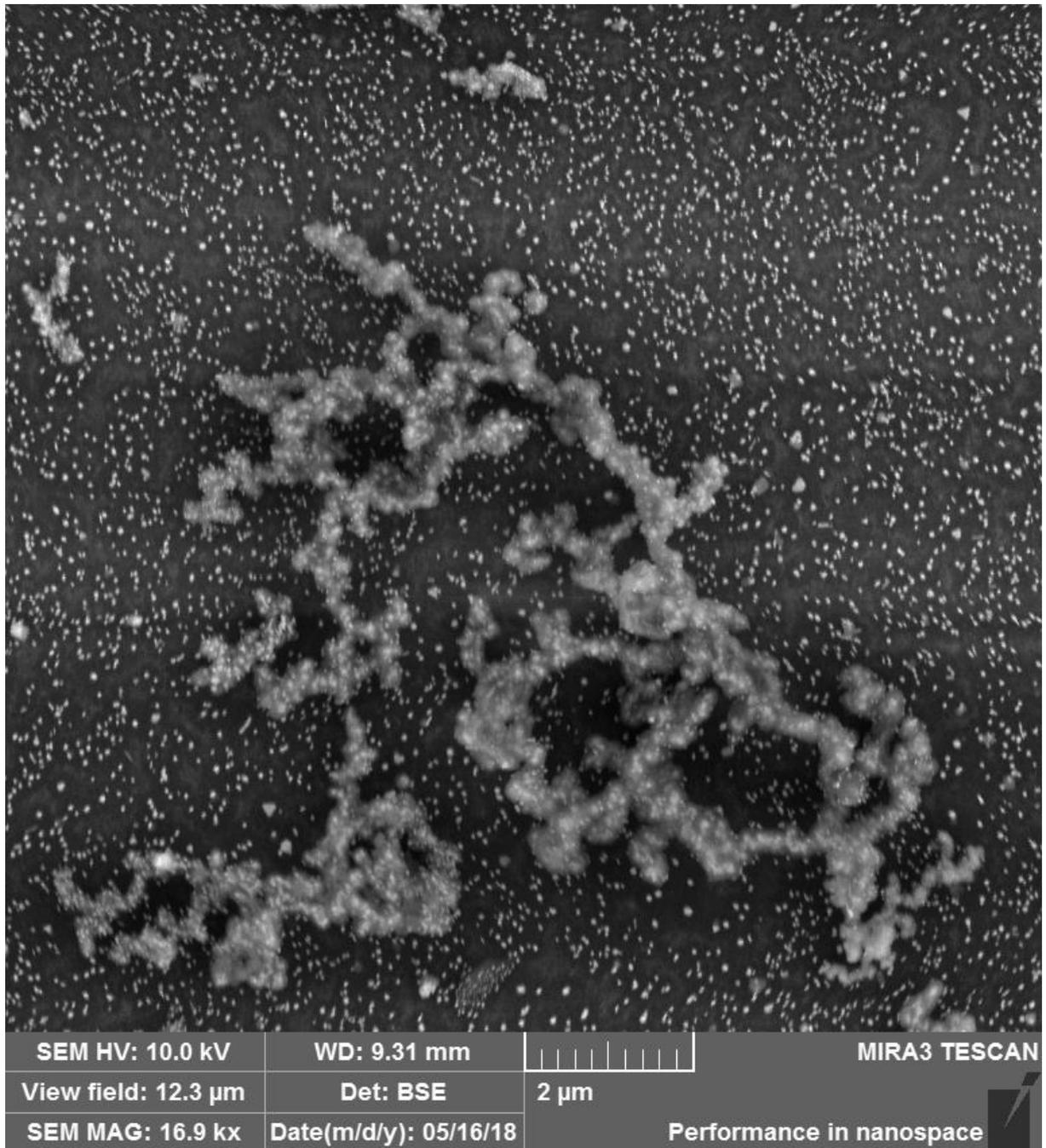
Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Figura 58 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra QAuAg₄ em escala de 5 μm .



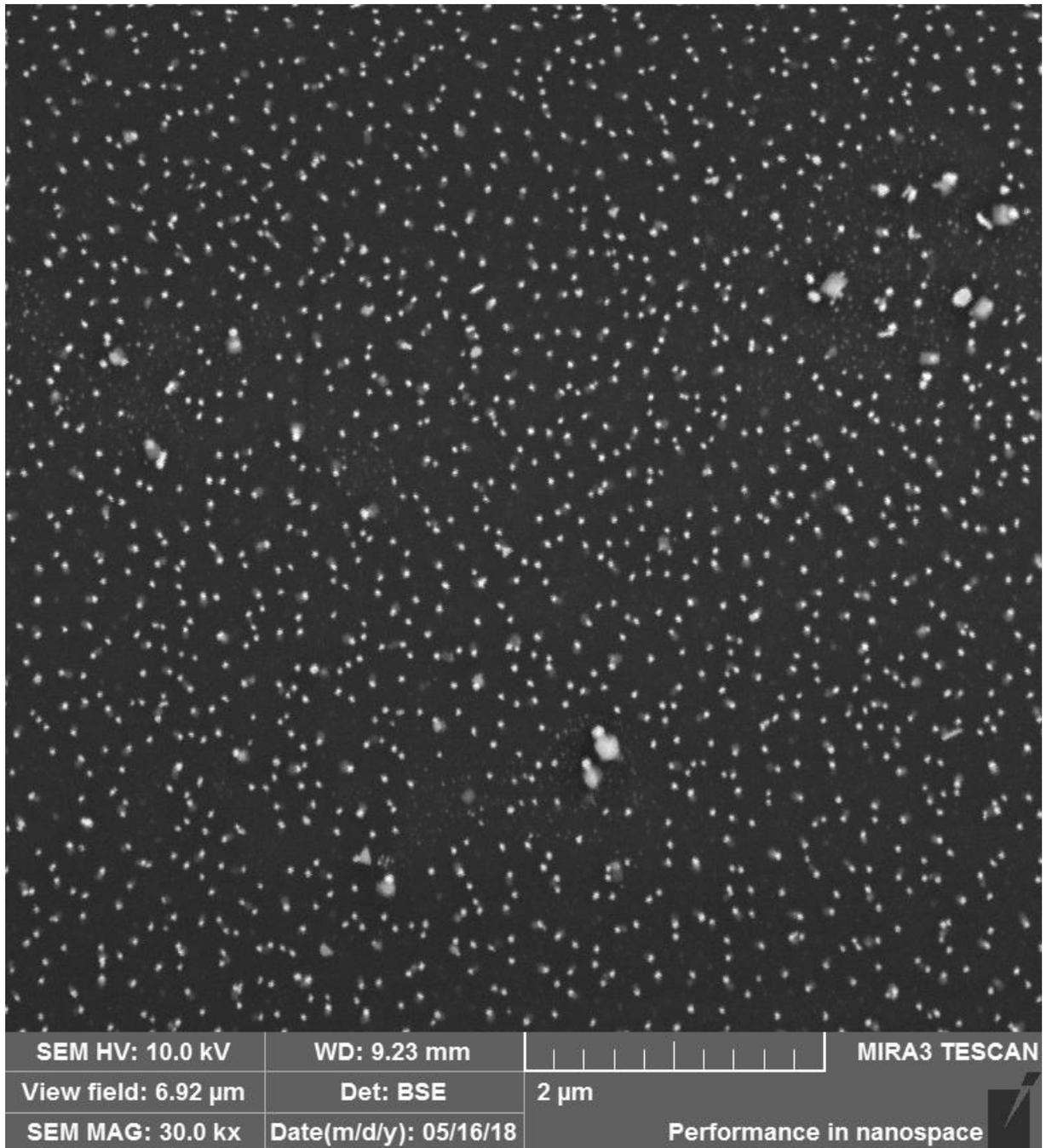
Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Figura 59 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra TAu/Ag₄ em escala de 2 μ m.



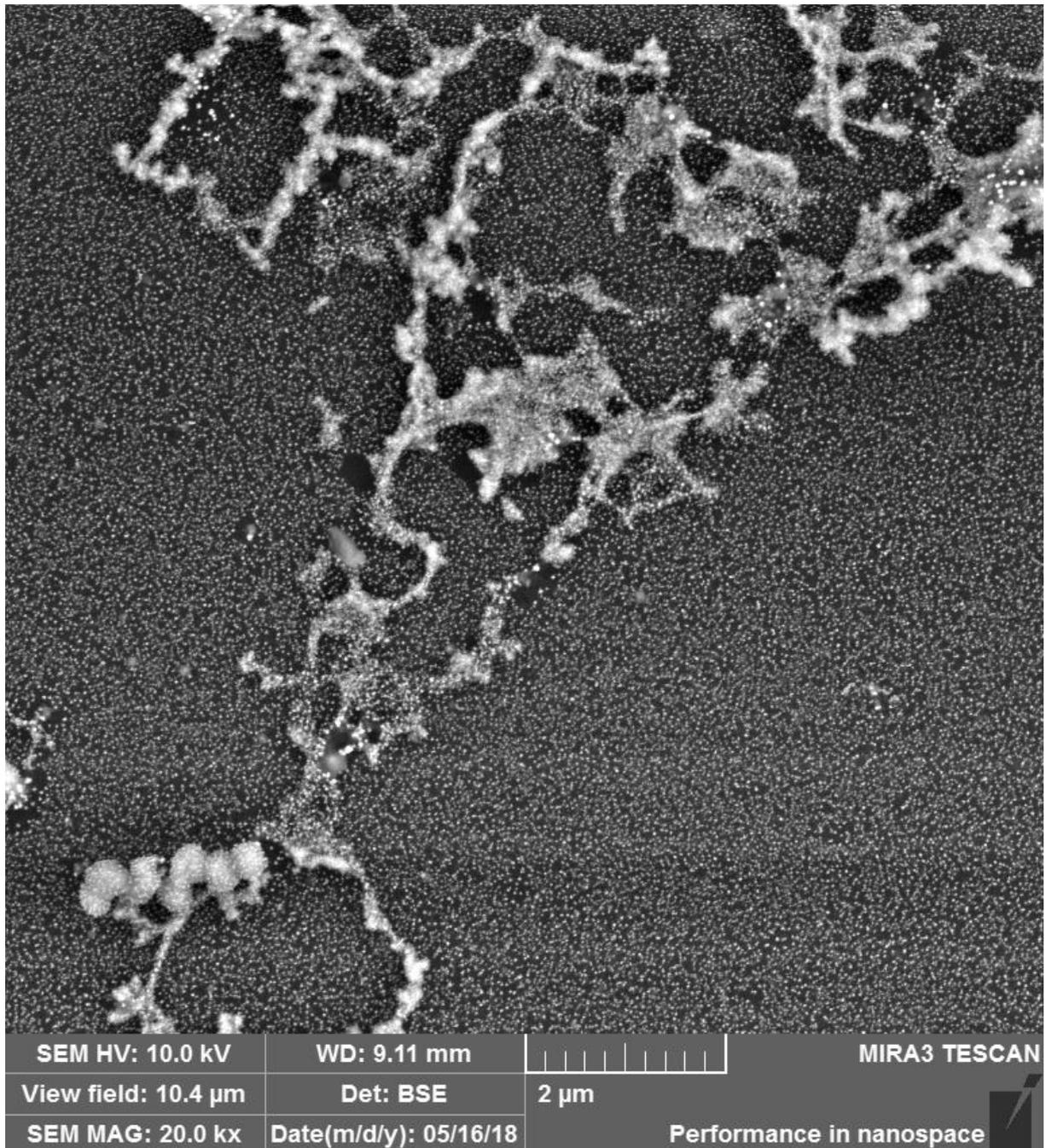
Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Figura 60 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra TAg/Au₄ em escala de 2 µm.



Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Figura 61 – Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra T_{AuAg}-4 em escala de 2 μ m.



Fonte: Imagem obtida no Grupo de Química de Materiais da UFPR (2018)

Além desses detectores, o MEV pode ter detectores especiais acoplados ao equipamento como um detector de raios X. Este detector permite a realização de análise química na amostra que provém do resultado da interação dos elétrons primários com a superfície. Através desta análise é possível obter informações qualitativas da composição da amostra (DEDAVID et al., 2007). A técnica de

espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) é utilizada para a detecção elementar de uma amostra. É através dela que iremos identificar a composição das NPs em cada amostra obtida por rotas distintas.

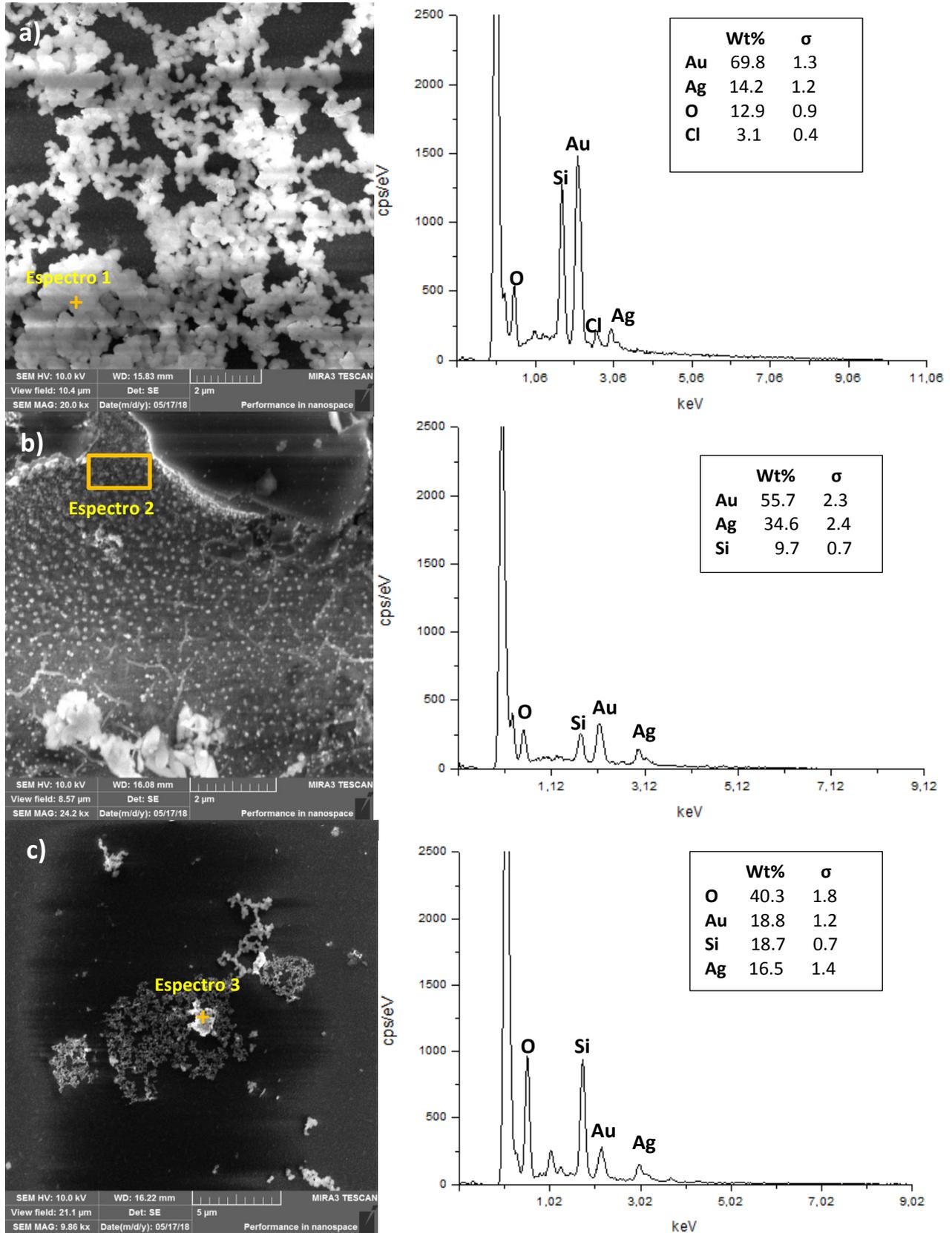
Foram feitos vários espectros das amostras, porém neste trabalho iremos apresentar apenas os espectros representativos de cada amostra. As Figuras 62 e 63 mostram os espectros de EDS das regiões marcadas nas imagens das amostras da rota química (QAu/Ag₄, QAg/Au₄ e QAuAg₄) e térmica (TAu/Ag₄, TAg/Au₄ e TAuAg₄), respectivamente.

Todas as amostras da rota química (Figura 62) apresentaram nos espectros sinais da prata e do ouro, confirmando a existência de NPs desses metais. Além disso, a relação entre os sinais dos picos do ouro e da prata revelam que existe mais NPs de ouro nas amostras do método químico, principalmente na amostra QAu/Ag₄ (Figura 62a). Uma explicação seria o procedimento de deposição, onde o ouro é depositado em etapa anterior à da prata.

Já as amostras da rota térmica (Figura 63) apresentam um padrão quando relacionado ao procedimento de deposição. A amostra TAu/Ag₄ não apresentou sinal de prata em nenhum dos espectros que foram obtidos dos mais diversos pontos da amostra, provavelmente indicando um problema de crescimento desse metal sobre o ouro previamente depositado. Levando-se em conta que banda *plasmon* da amostra foi deslocada para menores comprimentos de onda quando comparada com a amostra controle CT Au₄, podemos inferir uma modificação superficial das NPs de ouro, porém ainda não em quantidades suficientes para sua detecção. Já a amostra TAuAg₄ apresentou sinais dos dois metais, porém os sinais da prata são menos intensos do que os do ouro. Provavelmente o ouro é reduzido mais facilmente para formar as Nps do que a prata na rota térmica.

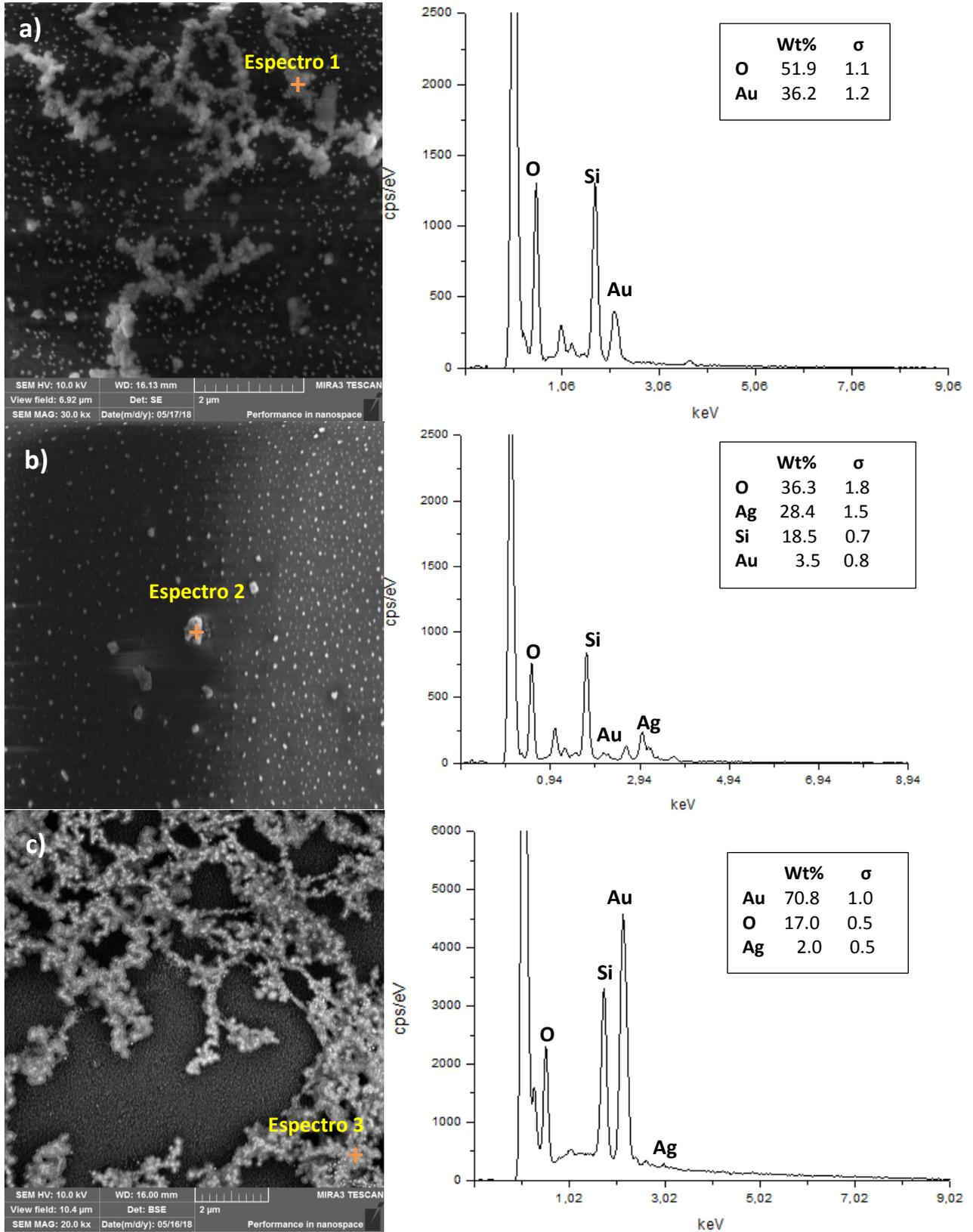
Além disso, todas as amostras apresentaram nos espectros picos dos elementos Si, Na, Mg, O e Ca, relacionados com a composição da lamínula usada como substrato. Apesar dessa técnica ser auxiliar na determinação da composição das amostras, ela não determina com exatidão a interação (mistura ou *core-shell*) entre as nanopartículas de ouro e de prata. Entretanto as medidas de XPS, como dito anteriormente, serão fundamentais para uma conclusão.

Figura 62 – Imagem de MEV e seus respectivos espectros de EDS das amostras (a) QAu/Ag₄, (b) QAg/Au₄ e (c) QAuAg₄.



Fonte: Autoria própria

Figura 63 – Imagem de MEV e seus respectivos espectros de EDS das amostras (a) TAg/Ag₄, (b) TAg/Au₄ e (c) TAgAg₄.



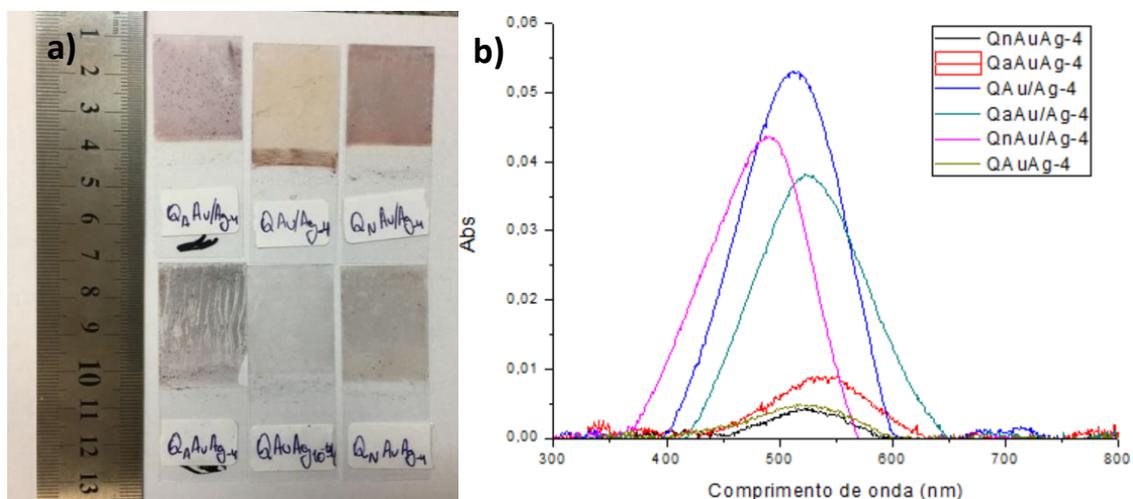
Fonte: Autoria própria

5.8 REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE DOS FILMES

Além da caracterização extensiva de cada amostra obtida, é necessário estudar a reprodutibilidade das rotas de síntese propostas. Foram feitas várias amostras durante o andamento deste trabalho, e algumas delas apresentaram filmes mais homogêneos do que outras. Percebeu-se que as amostras que eram feitas em períodos curtos de tempo (1 - 21 dias) apresentavam as mesmas características nos filmes do que as amostras que eram feitas em tempo mais longo. Percebeu-se também que um dos reagentes que poderia afetar a qualidade do filme era o APTES, em função da facilidade de hidrólise, afetando a qualidade do filme final. Sabendo então dessa informação, foi feito um estudo que relaciona o tempo de abertura dos frascos de APTES com as absorções plasmônicas das amostras.

Para este teste foram feitas apenas as amostras da rota química do 1° e do 3° grupo (QAu/Ag₄ e QAu/Ag₄), pois apresentam filmes mais espessos, como visto em amostras anteriormente analisadas. Além da análise visual, as amostras foram analisadas por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis com correção na linha base, para verificar a relação entre as bandas de absorção e o tempo de abertura do APTES. A Figura 64 mostra as amostras obtidas juntamente com os seus espectros de absorção na região do UV-Vis. A Tabela 8 apresenta as regiões das absorções plasmônicas de cada amostra em relação ao tempo de abertura do APTES.

Figura 64 – (a) Imagem das amostras obtidas e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

Tabela 8 – Regiões de valor máximo da banda *plasmon* de cada amostra em relação ao tempo de abertura do APTES.

Amostra	Comprimento de onda (300 dias)	Comprimento de onda (60 dias)	Comprimento de onda (2 dias)
Q Au/Ag ₄	525 nm	514 nm	491 nm
Q AuAg ₄	541 nm	527 nm	527 nm

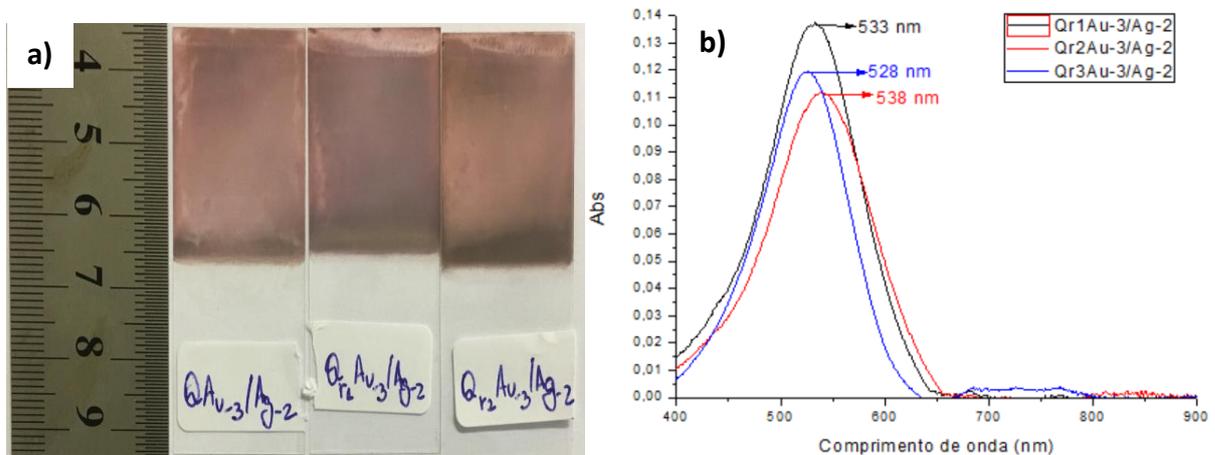
Através da Figura 64 é possível constatar que as amostras do APTES com maior tempo de abertura apresentam bandas mais largas e em regiões de maior comprimento de onda. Em estudos anteriores, foi constatado que com um maior grau de hidrólise, formam-se mais aglomerados de APTES na superfície da sílica, aumentando a concentração de cátions metálicos próximos, resultando no aumento do tamanho das mesmas devido à grande aglomeração (PARVEEN, 2017; MELO et. al., 2012; LINK e EL-SAYED, 1999). Já as amostras dos APTES mais recentes apresentaram filmes mais homogêneos com um pequeno deslocamento de banda em torno de 10 nm, indicando uma menor formação de aglomerados e um baixo grau de aglomeração das NPs. Ainda assim faz-se necessário realizar um estudo minucioso da hidrólise do APTES para saber até que ponto o reagente pode influenciar o resultado da síntese das nanopartículas, como por exemplo, a adição de quantidades controladas de H₂O ao reagente, estudando ainda o tempo de hidrólise deste reagente.

Mediante a este experimento, podemos concluir que o APTES interfere na reprodutibilidade das amostras e com isso os testes foram realizados em triplicatas com o reagente que ficou aberto a 2 dias. Para um melhor entendimento, a tabela a seguir relaciona as figuras com as imagens e com os gráficos das amostras obtidas.

Tabela 9 – Relação entre as amostras obtidas com o número da figura.

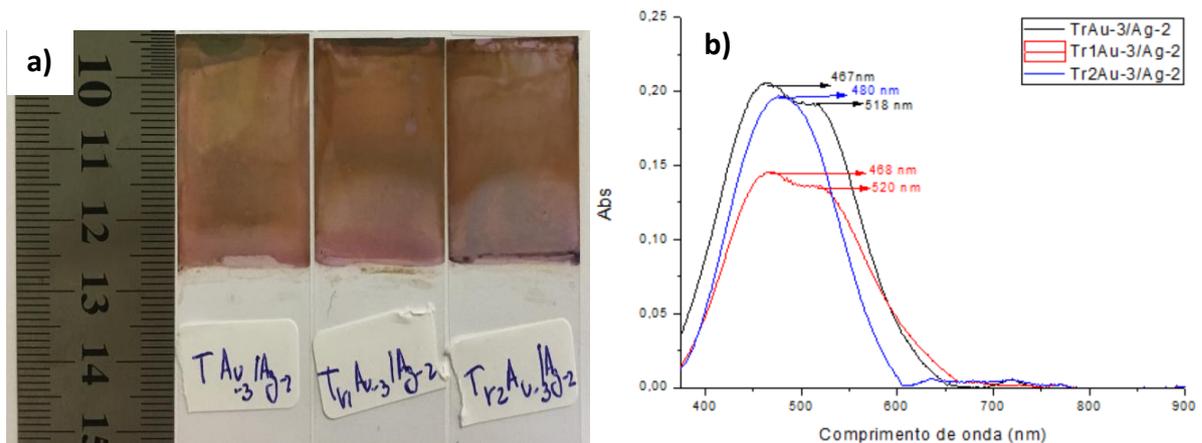
Amostra	n° da Figura
Q Au ₃ /Ag ₂	65
T Au ₃ /Ag ₂	66
Q Ag ₂ /Au ₃	67
T Ag ₂ /Au ₃	68
Q Au ₃ Ag ₂	69
T Au ₃ Ag ₂	70

Figura 65 – (a) Imagem das amostras QAu₃/Ag₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

Figura 66 – (a) Imagem das amostras TAU₃/Ag₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.

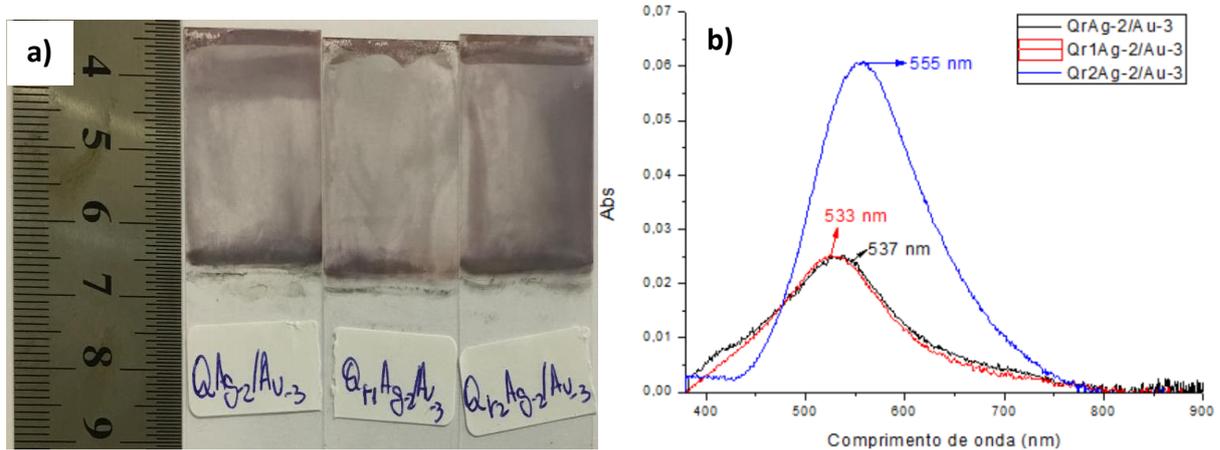


Fonte: Autoria própria

As amostras QAU₃/Ag₂ apresentaram filmes violetas bem distribuídos pela lâmina, sendo que suas bandas plasmonicas se encontram na região de 528 à 538 nm. Já as amostras TAU₃/Ag₂ apresentaram filmes alaranjados em regiões acima de 50% do filme, enquanto que no resto apresentou uma coloração roxa, provavelmente devido a incompleta redução dos cátions de prata sob o filme. Em duas dessas amostras obteve-se duas bandas bem próximas umas as outras nas regiões de aproximadamente 467 e 519 nm, enquanto que a terceira amostra apresentou uma banda de absorção bem larga na região de 480 nm. Essa amostra provavelmente foi recoberta completamente pela Ag deslocando a banda para

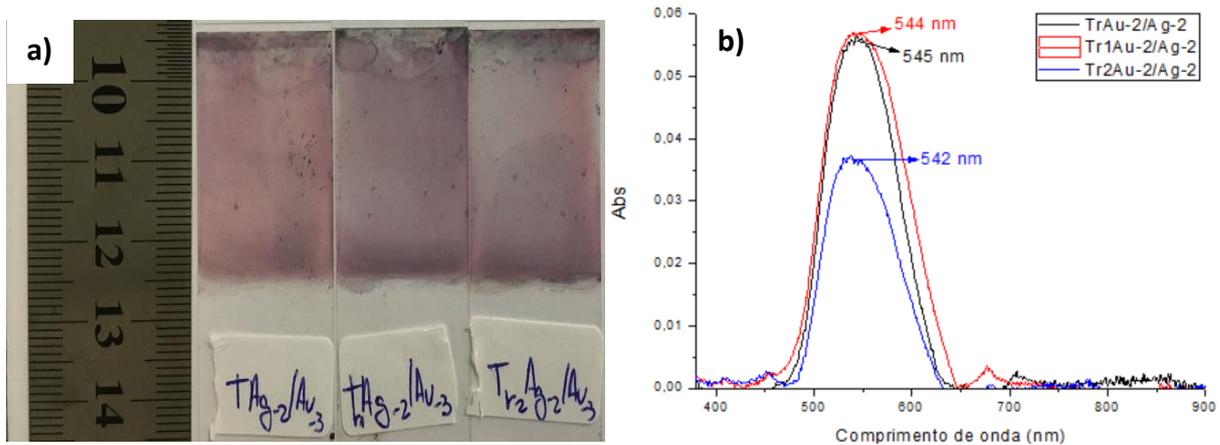
menores comprimentos de onda (MALLIK, 2001). Ou ainda, apresentou 2 bandas com máximos tão próximos que acabaram convoluindo em um único sinal alargado.

Figura 67 – (a) Imagem das amostras QAg₂/Au₃ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

Figura 68 – (a) Imagem das amostras TAg₂/Au₃ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.

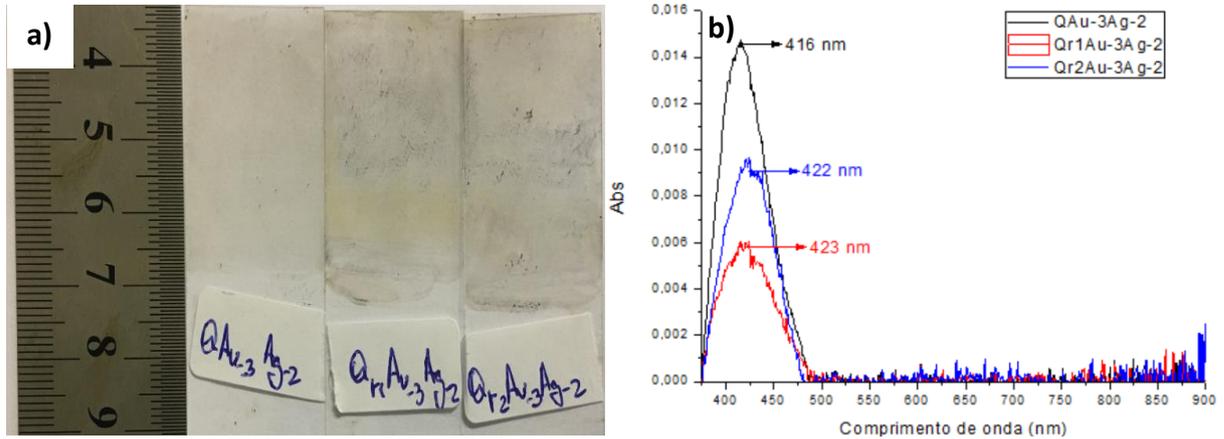


Fonte: Autoria própria

As amostras do segundo grupo apresentaram filmes mais claros em relação as amostras do primeiro. Os filmes das amostras QAg₂/Au₃ apresentaram uma coloração acinzentada com aglomerados mal distribuídos pelo substrato, enquanto que as amostras TAg₂/Au₃ apresentaram um filme roxo homogêneo. As bandas dessas amostras apresentaram pouco deslocamento na região de 542 à 545 nm, enquanto que as bandas das amostras QAg₂/Au₃ tiveram uma diferença de deslocamento em torno de 22 nm. Além disso, as bandas são mais alargadas do

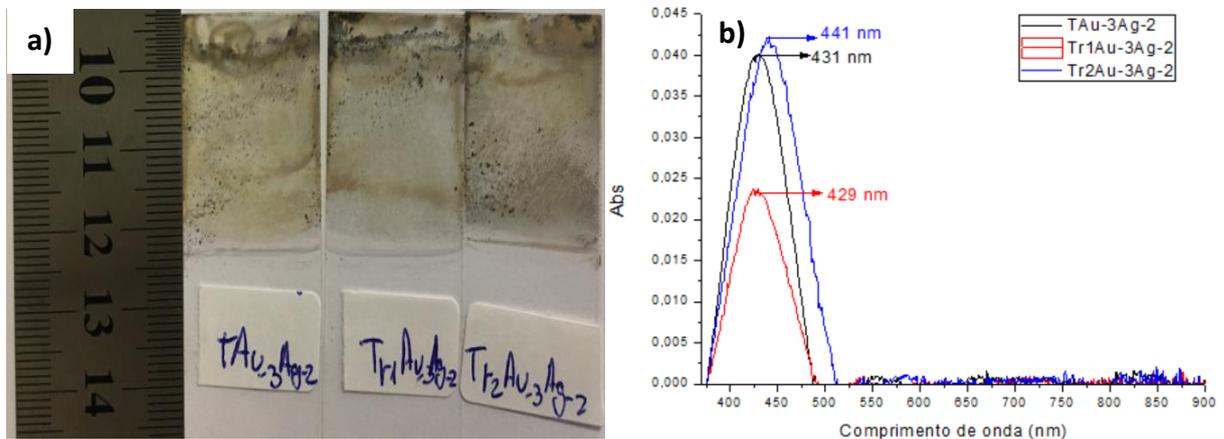
que as amostras da rota térmica, devido ao aumento da distribuição de tamanho como citado anteriormente.

Figura 69 – (a) Imagem das amostras QAu₃Ag₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

Figura 70 – (a) Imagem das amostras TAU₃Ag₂ e (b) seus espectros de absorção na região do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria

Todas as amostras de teste de reprodutibilidade do terceiro grupo apresentaram filmes amarelados com alguns pontos pretos, indicando pequenas aglomerações, sob o substrato. Os filmes formados são heterogêneos e a única diferença visível é a intensidade da cor nas lamínulas, onde as amostras da rota Q apresentaram filmes menos espessos do que as amostras da rota T. Além disso, as amostras apresentaram bandas muito semelhantes em regiões de 416-423 nm e 429-441 nm no método Q e no método T, respectivamente.

A espessura dos filmes obtidos por cada uma das rotas pode ser bem diferente, sendo que uma análise dessa espessura é necessária para a completa elucidação da estrutura de cada filme. Medidas de MEV do corte lateral das amostras podem auxiliar nessa estimativa e serão futuramente realizadas.

Voltando aos testes de reprodutibilidade, através dessa análise em triplicata nas seis rotas é possível confirmar que as amostras são reprodutíveis quando se controla a hidrólise do APTES. Além de testar a reprodutibilidade dos filmes, foi realizado um estudo sobre a estabilidade das amostras utilizando-se também a espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis. Este teste consistiu em verificar se as amostras continuam apresentando as mesmas propriedades ópticas através da forma e do deslocamento da banda plasmônica. A Tabela 10 indica as amostras em relação a data da análise e a Figura 71 mostra os espectros obtidos.

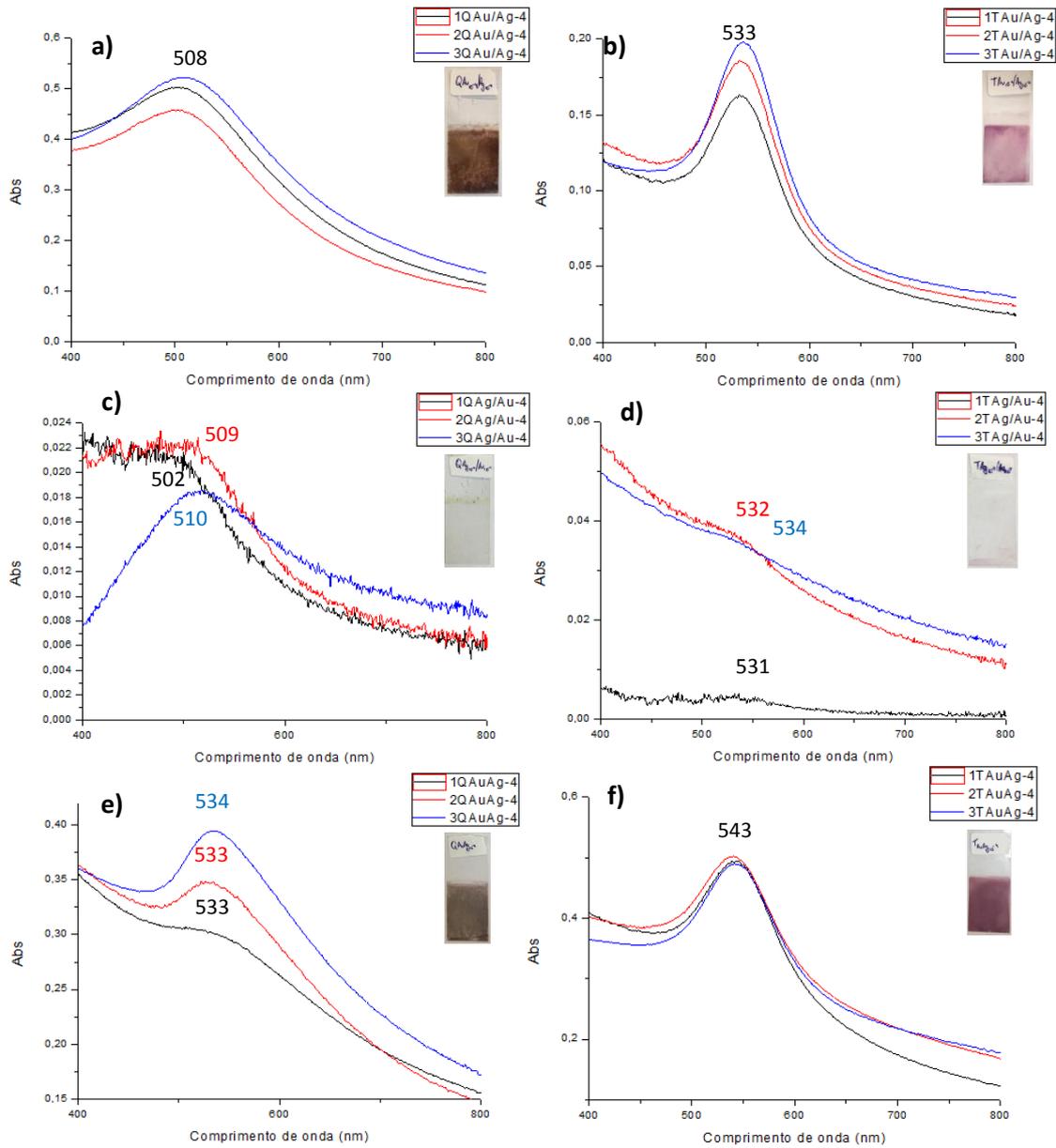
Tabela 10 – Relação entre as amostras e as datas de análises.

Amostras	Data das análises
1 (QAu/Ag ₋₄ , QAgAu ₋₄ , QAuAg ₋₄ , TAU/Ag ₋₄ , TAg/Au ₋₄ , TAUAg ₋₄)	12/12/17
2 (QAu/Ag ₋₄ , QAgAu ₋₄ , QAuAg ₋₄ , TAU/Ag ₋₄ , TAg/Au ₋₄ , TAUAg ₋₄)	08/02/18
3 (QAu/Ag ₋₄ , QAgAu ₋₄ , QAuAg ₋₄ , TAU/Ag ₋₄ , TAg/Au ₋₄ , TAUAg ₋₄)	18/07/18

As amostras do primeiro (QAu/Ag₋₄, TAU/Ag₋₄) e do terceiro (QAuAg₋₄, TAUAg₋₄) grupo da rota química e da rota térmica apresentaram espectros muito semelhantes com um pequeno deslocamento da banda plasmônica, indicando uma alta estabilidade dessas amostras. A diferença na intensidade das bandas se deve ao fato de que certos pontos do filme apresentam uma coloração mais intensa mostrando certa homogeneidade do filme, porém, essa diferença de intensidade não tem influência no máximo da banda de absorção, apenas na sua intensidade.

Já as amostras do segundo grupo (QAg/Au₋₄, TAg/Au₋₄) apresentaram bandas com um pequeno deslocamento nas bandas. Como essas amostras proporcionaram filmes de baixa qualidade, os espectros apresentaram baixa intensidade deixando até o momento resultado inconclusivos quanto à sua estabilidade. Uma análise mais aprofundada se faz necessário para uma melhor compreensão na estabilidade das amostras.

Figura 71 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras (a,c,e) da rota química e (b,d,f) da rota térmica.

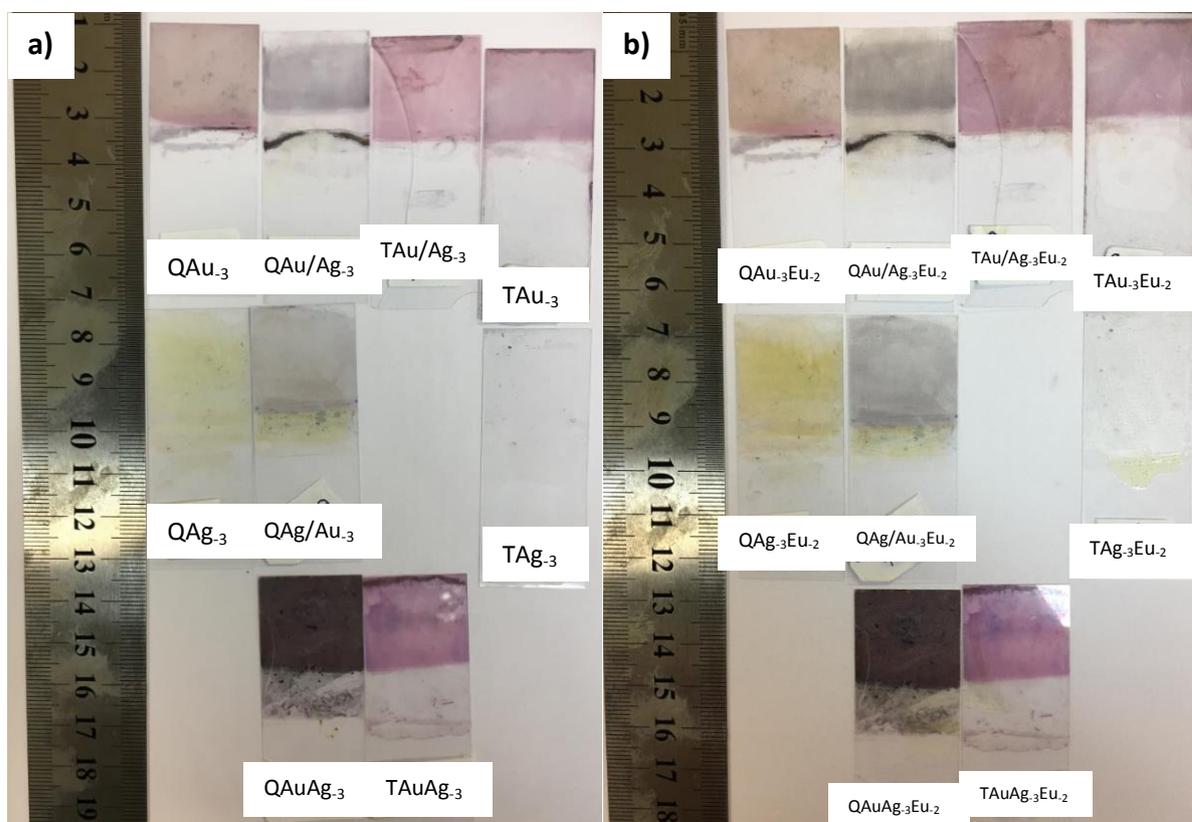


Fonte: Autoria própria

5.9 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VIS E DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCENCIA PARA AS AMOSTRAS COM COMPLEXO LUMINESCENTE

Além da obtenção e caracterização dos filmes de NPs mistas de Au e Ag, foram obtidas amostras com filmes de NPs contendo o complexo β -dicetonato de európio ($[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) com a finalidade estudar a interação entre a ressonância plasmônica das NPs e a fluorescência do complexo luminescente. Para este teste foram utilizados 9 amostras com concentrações iguais dos precursores dos metais para obtenção do filme, onde 5 amostras foram produzidas pelo método químico e 4 pelo método térmico. A escolha dos filmes se deu em função de suas características, bem como sua reprodutibilidade e estabilidade. As fotografias das amostras do antes e depois da deposição do complexo luminescente encontra-se na Figura 72.

Figura 72 – Fotografia das amostras do (a) antes e (b) depois da deposição.

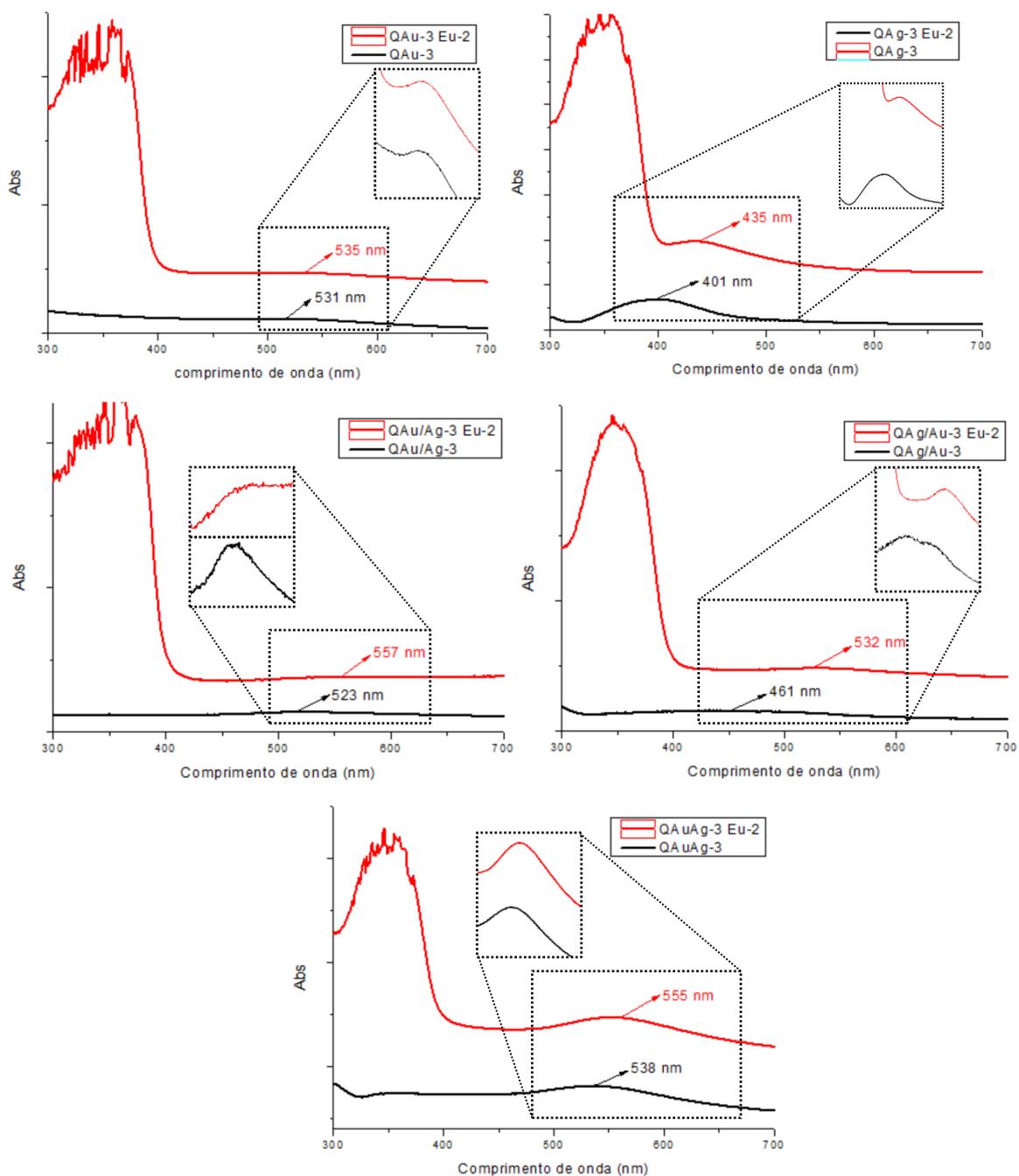


Fonte: Autoria Própria

Após a deposição do complexo luminescente sobre o filme das NPs, todas as amostras apresentaram uma coloração mais amarelada. Para a constatação da interação entre a NPs e o complexo foi realizada a análise por espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Vis (Figura 73 e 74). Os espectros em vermelho são as NPs com o complexo, enquanto que os espectros em preto são as NPs sem o complexo. Vale mencionar que a amostra TAg₃ não apresentou nenhuma banda de absorção referente a banda plasmonica das NPs, tanto antes quanto depois da deposição do complexo.

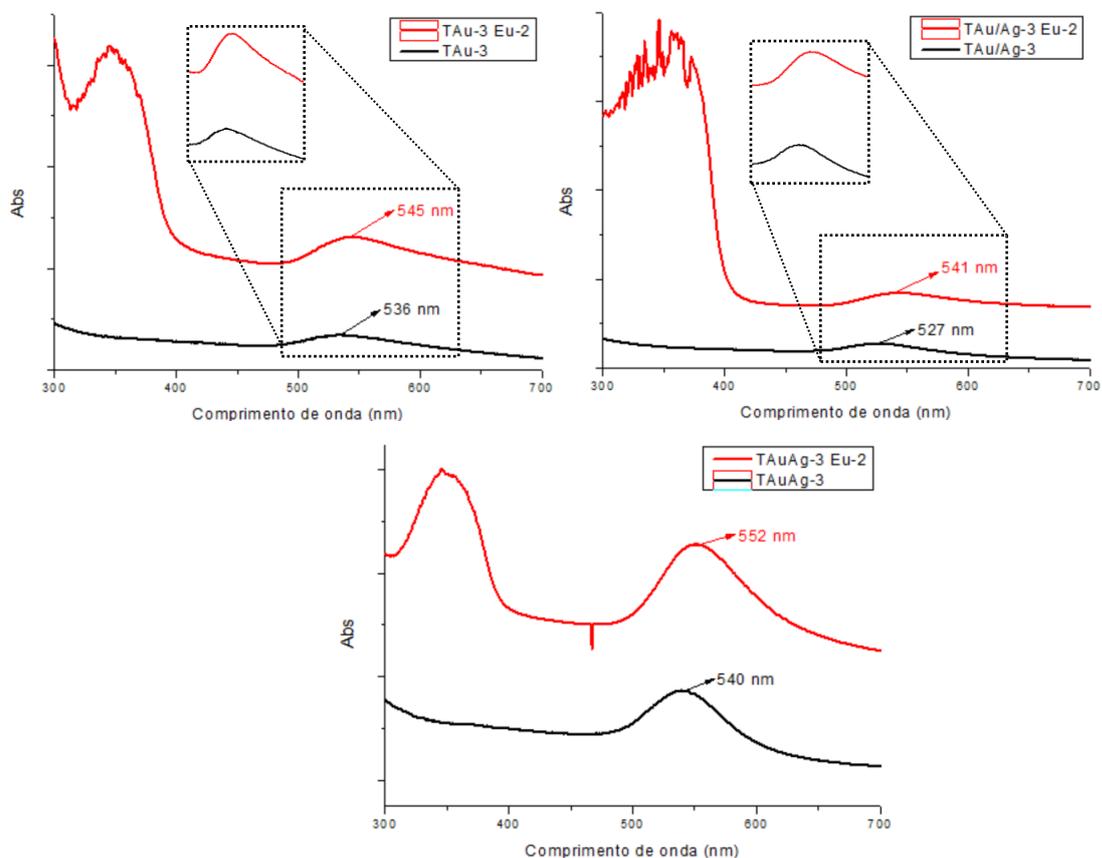
Frente a intensa absorção da banda da transição $\pi - \pi^*$ do ligante tta em 352 nm as bandas relacionadas a ressonância plasmonica das NPs exibem baixa intensidade (Figura 73 e 74). Todas as amostras, tanto do método químico quanto do método térmico, contendo a deposição do complexo luminescente apresentaram deslocamentos de suas bandas para regiões de maior comprimento de onda (deslocamento batocrômico). Segundo a literatura, este tipo de deslocamento ocorre devido ao tipo de agregação do complexo, e possíveis interações com a superfície da NP, sendo que os agregados podem ser do tipo agregado-H ou agregado-J (SUN et al., 2005). A formação dos agregados ocorre devido a interação entre o momento dipolo elétrico das moléculas. Os agregados do tipo J são chamados de cabeça-cauda e os agregados do tipo H são chamados de sanduíche devido ao vetor do momento de dipolo em que se encontram: 0° e 90° , respectivamente. O agregado-J tem como característica o deslocamento para o vermelho (baixa energia), enquanto que o agregado-H desloca para o azul (alta energia) (BRAGA et al., 2014). A Figura 75 exemplifica a formação desses agregados.

Figura 73 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras do método químico sem complexo (preto) e com o complexo de Eu (vermelho).



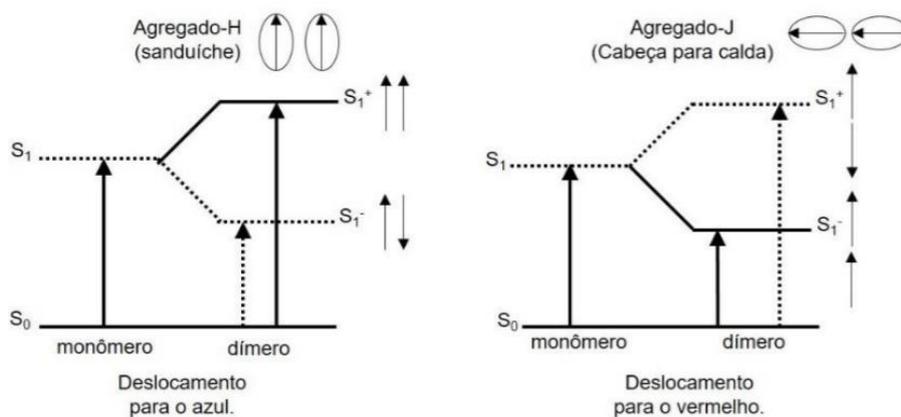
Fonte: Autoria Própria

Figura 74 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras do método térmico sem o complexo (preto) e com o complexo de Eu (vermelho).



Fonte: Autoria Própria

Figura 75 - Ilustração do diagrama de energia do modelo de transições de dipolo em agregados H e J na formação de um dímero.



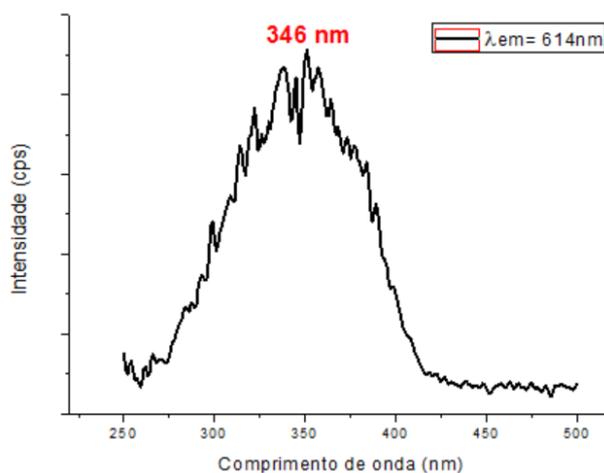
Fonte: TEIXEIRA, 2017

Devido ao deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda, atribuído a formação de agregado do tipo J (espectros em vermelho das Figuras 73

e 74) tem-se indícios de que a interação entre as NPs metálicas e o complexo luminescente existe. As amostras da rota química exibiram maior deslocamento de suas bandas plasmonicas da ordem de 32 nm quando comparadas com as amostras da rota térmica (deslocamento de 12 nm), estes resultados indicam uma possível interferência na formação de agregados-J na superfície das NPs do método térmico.

Para o estudo da fotoemissão dos nanocompósitos inicialmente foi obtido o espectro de excitação da amostra contendo apenas o complexo de európio sem o filme das nanopartículas, monitorado no comprimento de onda de emissão da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 614 nm.

Figura 76 – Espectro de excitação em 614 nm da amostra branco, com aberturas de fenda de emissão e excitação de 10 e 20 nm, respectivamente.

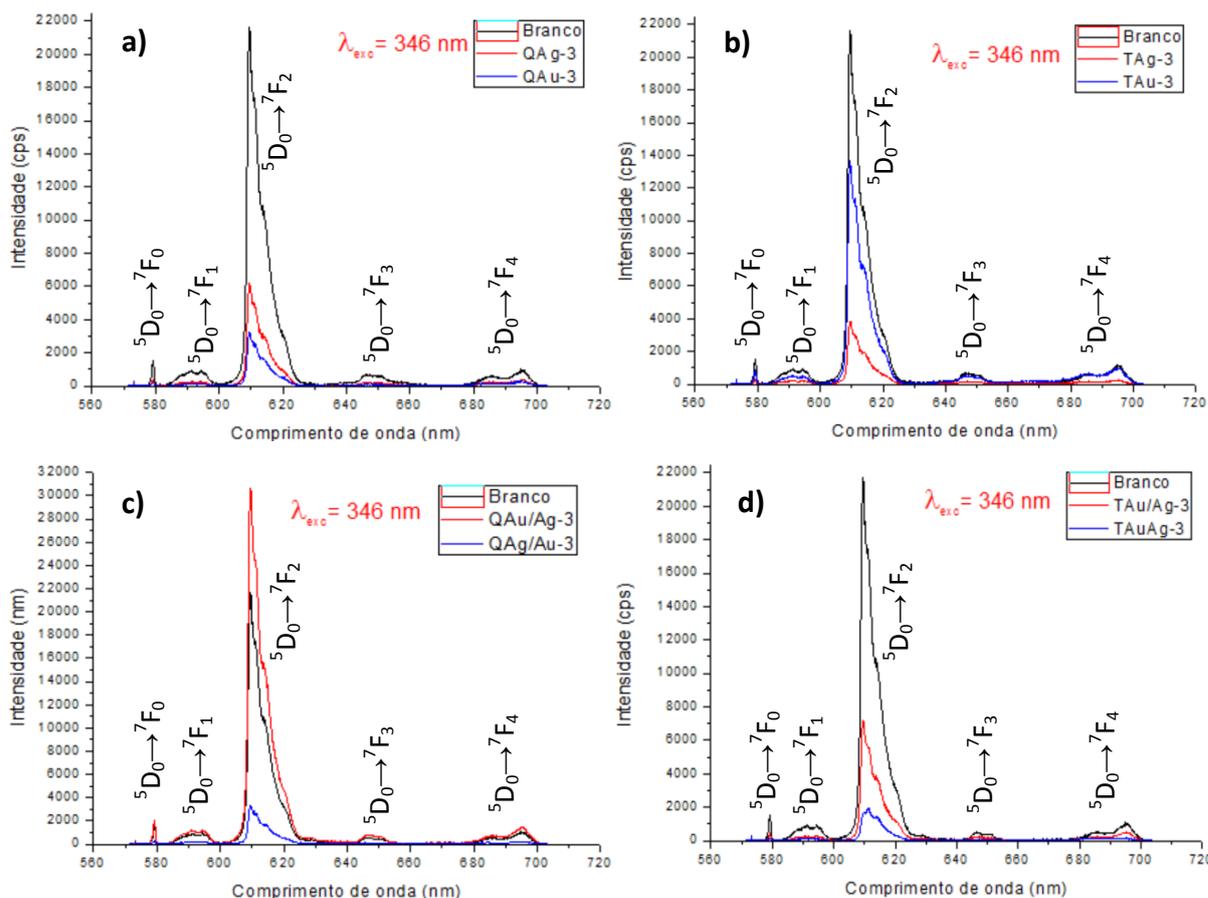


Fonte: Autoria Própria

A banda observada em 346 nm na Figura 76 é atribuída a absorção do ligante tta da amostra contendo apenas a deposição do complexo (BLASSE e GRABMAIER, 1994). A partir desse resultado foram obtidos os espectros de emissão das amostras dos métodos químico e térmico das NPs metálicas mistas recobertas com o complexo de európio. Nos espectros da Figura 78, são identificadas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,2,3$ e 4) características das transições intraconfiguracionais do íon európio. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (0–0) é importante para determinação da presença de números de espécies e de sítios diferentes do íon Eu^{3+} em solução, sendo que a identificação de um único pico equivale a presença de pelo um sítio sem centro de inversão. Já a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (0–1),

diferente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (0-2), não depende do ambiente que se encontra o íon metálico (BINNEMANS, 2015).

Figura 77 – Espectros de emissão monitorados em $\lambda_{exc.} = 346$ nm da amostra denominada como branco e das amostras (a) QAu₃ e QAg₃, (b) TAU₃ e TAg₃, (c) QAu/Ag₃ e QAg/Au₃ e (d) TAU/Ag₃ e TAUAg₃. Os espectros foram obtidos com aberturas de fenda de emissão e excitação de 10 e 20 nm, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria

Todos os espectros de emissão exibiram as transições intraconfiguracionais características do íon európio, sendo que a transição hipersensível 0-2 identificada em aproximadamente 609 nm. Em relação ao espectro de emissão do branco, exceto a amostra QAu/Ag₃Eu₂, todos os demais filmes de nanocompósitos suprimiram a emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, este resultado pode ser relacionado à perda de energia quando há formação de agregado J das moléculas do complexo na superfície das NPs (SUN et al., 2005). Outra explicação pode ser atribuída a

interação com a superfície da nanopartícula metálica, resultado da modificação da ordem de deposição e do método de redução utilizado na síntese das amostras.

Inicialmente pode-se verificar que os diferentes tipos de metais das NPs influenciam na intensificação ou na supressão das linhas de emissão, assim como nos espectros de absorção no UV-Vis, onde a banda de absorção referente a RPSL exhibe deslocamentos distintos ao se comparar: (i) a sequência de deposição dos metais e/ou (ii) os métodos químico ou térmico utilizados para a redução dos metais. A relação entre a formação de agregados monitorados por processos de supressão e/ou intensificação da emissão serão futuramente melhor explorados.

O tipo de interação que o ouro e a prata podem apresentar ao formarem nanopartículas, como: mistura de NPs, liga e caroço-casca certamente devem alterar diferentes processos de emissão. Outros estudos deverão ser realizados para avaliar se esta interação entre as NPs e o complexo de európio é reprodutível e se os filmes se mantêm estáveis visando avaliação de aplicação em sensores ópticos.

5.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes de NPs mistas formados nas lamínulas de sílica pelo método químico e pelo método térmico apresentaram colorações dentro do esperado, sendo que a maioria dos filmes da rota química apresentaram filmes mais alaranjados e os filmes da rota térmica apresentaram-se mais magenta, deixando claro que a rota de síntese tem influência direta no resultado das amostras. Os filmes obtidos apresentaram bandas na região do ultravioleta-visível, indicando a formação de NPs devido a banda de ressonância plasmônica. As amostras da rota química apresentaram bandas mais alargadas e em regiões de menor comprimento de onda, enquanto que as amostras da rota térmica apresentaram bandas mais estreitas e em regiões de maior comprimento de onda.

Estes resultados indicam uma formação diferenciada no tamanho e na distribuição de tamanho das NPs das rotas, fato que pode ser constatado pela equação de Scherrer utilizando os difratogramas das amostras e pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As amostras do método químico apresentaram NPs menores do que as amostras do método térmico, sendo que o tamanho desses nanomateriais varia de 3 à 7 nm. Além dessa informação, obtivemos pelo MET que a morfologia das nanopartículas é esférica para a maioria

das amostras, onde apenas a amostra QAg₂/Au₃ apresentou também a formação de nanocubos. Também foi constatado um aumento no tamanho das NPs mistas quando comparadas com as NPs puras, provavelmente devido a formação de NPs do tipo *core/shell*. Outra evidencia desse tipo de interação é o deslocamento das bandas das amostras mistas que se encontram na região entre as bandas plasmonicas da prata (402 nm) e do ouro (557 nm).

Já pelas análises do MEV e EDS foram avaliadas a distribuição das NPs sobre a sílica, além da composição dos filmes. As amostras da rota química apresentaram filmes menos homogêneos do que as amostras da rota térmica, indicando uma maior formação de aglomerados devido ao método de redução utilizado. A rota química utiliza o método do NaBH₄, sendo este muito utilizado pela formação rápida de espécies reduzidas, porém devido a isso, as NPs tendem a aglomerar-se. Como resultado, as NPs ficam distribuídas sobre o substrato de forma não homogênea, enquanto que a rota térmica, por ser um método mais lento, tende a formar um filme bem mais distribuído. Além disto, todas as amostras da rota química apresentaram sinais dos dois metais, indicando a formação de NPs contendo tanto prata quanto ouro em sua composição, enquanto que nas amostras da rota térmica, apenas o primeiro grupo (TAu/Ag₄) não apresentou nenhum sinal da prata. Porém, com o deslocamento da banda de absorção desta amostra, pode-se concluir que a prata interferiu na formação do filme. Além de caracterizar os filmes, foram realizados testes para verificar a reprodutibilidade e a estabilidade das amostras. As amostras das duas rotas apresentaram certa reprodutibilidade e estabilidade em seus filmes.

Além das caracterizações das NPs metálicas, também foram feitos testes para o recobrimento do filme das NPs com um complexo luminescente para estudar as propriedades ópticas advindas dessa interação. As bandas de absorção das amostras após o recobrimento com o complexo foram deslocadas para maiores comprimento de onda, indicando a formação de agregados do tipo J na superfície das NPs. Apenas a amostra QAu/Ag₃ apresentou intensificação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ quando comparado com a amostra contendo apenas a deposição do complexo, todas as demais apresentaram supressão da emissão. A ordem de deposição dos precursores e/ou método empregado para a redução das NPs, devem modificar a superfície da NP e por consequência a interação do complexo com a NP. Outras

técnicas de caracterização serão avaliadas para a compreensão da interação do complexo luminescente e superfície das NPs.

6 CONCLUSÕES

As rotas apresentadas neste trabalho para a síntese e deposição da mistura das NPs de ouro e de prata sobre a sílica mostraram-se satisfatórias frente ao proposto. As amostras das rotas químicas e térmicas apresentaram diferenças em sua coloração e por consequência na sua banda plasmônica deixando clara a possibilidade de controle do material final através da escolha da rota sintética, o que permite a melhoria de sensores ópticos que situem em diversas faixas do espectro eletromagnético. Através das análises feitas até então foi possível concluir que as NPs das amostras da rota química são menores e com maior distribuição de tamanhos do que das amostras da rota térmica, além de ambas serem esféricas. As amostras feitas durante o período deste trabalho apresentam boa estabilidade e são reproduzíveis quando é utilizado o reagente controlado. Já as amostras recobertas com o complexo apresentaram um deslocamento batocrômico em suas bandas de absorção, além de apenas uma amostra apresentar uma intensificação na luminescência. No entanto, estudos futuros serão realizados para uma melhor compreensão desse sistema.

Segundo o que foi proposto no projeto, o objetivo do trabalho foi alcançado, pois ambos os métodos de deposição da mistura de NPs de ouro e prata apresentaram resultados satisfatórios para ser aplicado em sensores ópticos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Através desse trabalho foi possível propor vários estudos que são fundamentais para a caracterização e a aplicação destes nanomateriais, entre eles destaca-se:

- Estudo da extensão da hidrólise do APTES através da adição controlada de água no sistema;
- Análise de XPS dos filmes obtidos para um embasamento sobre a morfologia das NPs e da sua estrutura em cada filme obtido;
- Análise de espessura dos filmes produzidos em cada rota através da obtenção de imagens MEV do corte lateral ou ainda de imagens AFM (microscopia de força atômica);
- Testes de uso dos filmes de NPs e dos nanocompósitos com o complexo de európio na melhoria de sensores baseados em fibra óptica;
- Testes da potencialidade do uso de todas as amostras para a produção de sensores baseados em modificações de propriedades elétricas de cada um dos filmes.

8 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.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, [s.l.], v. 48, n. 305, p.34-37, mar. 2002.

BATISTA, R. S. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciênc. Educ.** (bauru), [s.l.], v. 16, n. 2, p.479-490, maio 2010.

BEDÊ, P. M. Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em ciências dos materiais. Instituto militar de engenharia. Rio de Janeiro, 2010.

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.

BINNEMANS, K. Rare-Earth Beta-Diketonates. In: GSCHNEIDNER K. A.; BÜNZLI, J. C. G. Jr.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. v. 34. Leuven: Elsevier B. V., 2005, chap. 225, p. 111-251.

BLASSE, G; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials. 1 ed. Berlin: SpringerVerlag, 1994.

BRAGA, G. et al. Autoagregação da 5,10,15,20-Tetrakis(4-Metoxifenil)Porfirina (TMPP): Estudos Espectroscópicos e Análises Multivariadas. **Química Nova**. Maringá, v. 37, n. 4, p. 648-652, 2014.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

CASANOVA, M. C. R., **Síntese, caracterização e estudo de estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

CENTRO DE MICROSCOPIA DA UFMG. Disponível em: <http://www.microscopia.ufmg.br/index.php?option=com_content&view=featured&Itemid=101>. Acesso em: 19 nov. 2012.

CHEN, D. H.; CHEN, C. J. Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, 2002.

CHEN, C. et al. Shape Control of Soft Nanoparticles and Their Assemblies. **Chemistry of Materials**, p. acs.chemmater.6b04700, 2017.

D'AMATO, R. et al. Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 104, p.461-469, nov. 2013.

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. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 36, p. 9557–9577, 2016.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

DEROM, S et al. Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core–shell nanoparticles. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 24, n. 49, p.1-8, 14 nov. 2013.

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.

ERWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. v. 1. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 1998.

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.

FIGUEIREDO, R. **Referencia e noticia em arte contemporânea**. Disponível em: <<http://arteref.com/fotografia-1/9-imagens-assustadoras-de-coisas-que-nao-podemos-ver/>>. Acesso em: 15 nov. 2016.

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.

GONZÁLEZ, Benito Rodríguez et al. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 17, p.1-5, mar. 2005.

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.

GUIDELLI, Eder José; RAMOS, Ana Paula; BAFFA, Oswaldo. Enhancing and quenching luminescence with gold nanoparticle films: the influence of substrate on the luminescent properties. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.1-9, 25 nov. 2015.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna**. v. 4. 7. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2007.

HAMMOND, Jules et al. Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. **Biosensors**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.172-188, 20 jun. 2014.

HASAN, S.; HASAN, S. A Review on Nanoparticles : Their Synthesis and Types A Review on Nanoparticles : Their Synthesis and Types. n. February 2015, p. 3–6, 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

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

INTARTAGLIA, R. et al. Laser synthesis of ligand-free bimetallic nanoparticles for plasmonic applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2013.

JIA, S.; BIAN, C.; SUN, J.; TONG, J.; XIA, S. A wavelength-modulated localized surface plasmon resonance (LSPR) optical fiber sensor for sensitive detection of mercury(II) ion by gold nanoparticles-DNA conjugates. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 114, n. li, p. 15–21, 2018.

KALINGE, A. H.; ZARBIN, A. J. G.. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.1289-1296, jul. 2014.

KHUYEN, Hoang Thi et al. Synthesis and characterization of nanostructured europium(III) complexes containing gold nanoparticles. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 166, p.67-70, out. 2015.

LABORATÓRIO DE FÍSICA MODERNA. Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP. Disponível em: <<https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

LEE, K. S.; EL-SAYED, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19220–19225, 2006.

LINK, S.; WANG, Z. L.; EL-SAYED, M. A. Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 18, p. 3529–3533, 1999.

MA, Zhi Ya; DOSEV, Dosi; KENNEDY, Ian M. A microemulsion preparation of nanoparticles of europium in silica with luminescence enhancement using silver. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.1-7, 3 fev. 2009.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios X**. 2011. 139 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2011.

MALLIK, K. et al. Seed Mediated Formation of Bimetallic Nanoparticles by UV Irradiation: A Photochemical Approach for the Preparation of “Core-Shell” Type Structures. **Nano Letters**, 2001.

MARCONE, G P de S. Nanotecnologia e nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, [s.i.], v. 7, n. 2, p.377-401, fev. 2015.

MARTINHO, J. M. G. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível**, Química, v. 52, p. 44-48, 1994.

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.

MARZÁN, L. M. et al. Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. **Journal of Materials Chemistry**, 2005.

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. **Molecular pharmaceutics**, v. 10, p. 831–847, 2013.

MIGUEL C. S. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas FeO/Au/Ag em multicamada Núcleo-concha**. 2012. 169 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Bioquímica aplicada. Universidade da Madeira. Funchal-Portugal, 2012.

NABIKA, Hideki; DEKI, Shigehito. Enhancing and Quenching Functions of Silver Nanoparticles on the Luminescent Properties of Europium Complex in the Solution Phase. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 35, p.9161-9164, set. 2003.

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.

OLDENBURG, S. J. et al. Nanoengineering of Optical Resonances. **Chemical Physics Letters**. Houston, v. 288, p. 243-247, 1998.

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.

PADILHA, A F. Microscopia Eletrônica de Transmissão. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2016.

PAIVA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PARVEEN, R. **Síntese de nanopartículas de ouro com forma e tamanho controlados utilizando glicerol como um agente de redução e estabilização ecológico e de baixo custo**. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

PENG, P. et al. Joining of Silver Nanomaterials at Low Temperatures: Processes, Properties, and Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12597–12618, 2015a.

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

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, Júlia de Carvalho. **Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos**. 2016. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

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.

PEREZ-JUSTE, J et al. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 249, n. 17-18, p.1870-1901, set. 2005.

PRIYADARSHINI, E.; PRADHAN, N. Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 238, p. 888–902, 2017.

PYRRHO, M; SCHRAMM, F R. **Nanotecnociência e Humanidade**. São Paulo: Annablume, 2016.

RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica e microscopia confocal como ferramentas para análise de amostras biológicas**. 2013. 49 f. Trabalho de conclusão de curso. Curso de bacharelado em Ciências Biológicas. Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

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.

SARKAR, Sumit; DAS, Ratan. Optical properties of silver nano-cubes. *Optical Materials*, [s.l.], v. 48, p.203-208, out. 2015

SCHULZ, P A B. O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia. *Física na Escola*, [s.i.], v. 6, n. 1, p.58-62, maio 2005.

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

SHARMA, G. et al. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University - Science*, 2017.

SILBERBERG, Martin S.. **CHEMISTRY: The Molecular Nature of Matter and Change**. 5. ed. New York: Mcgraw-hill, 2008.

SILVA, Fernanda Oliveira et al. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. *Química Nova*, [s.l.], v. 33, n. 9, p.1933-1939, 2010.

SOTOMAYOR, M. D. P. T. et al. Aplicação e avanços da Espectroscopia de Luminescência em Análises Farmacêuticas. *Química Nova*. São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.

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.

SUN, X.; WEI, W. Electrostatic-Assembly-Driven Formation of Micrometer-Scale Supramolecular Sheets of (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES)-HAuCl₄ and Their Subsequent Transformation into Stable APTES Bilayer-Capped Gold Nanoparticles through a Thermal Process. *Langmuir*, [s.l.], v. 26, n. 9, p.6133-6135, 4 maio 2010. American Chemical Society (ACS).

SUN, Youyi et al. Preparation and optical properties of Eu(III) complexes J-aggregate formed on the surface of silver nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 410, n. 4-6, p.204-208, jul. 2005.

SYAMCHAND, S.; SONY, G.. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 165, p.190-215, set. 2015.

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

TAN, H.; CHEN, Y. Silver Nanoparticle Enhanced Fluorescence of Europium (III) for Detection of Tetracycline in Milk. **Sensors and Actuators B: Chemical**. Nanjing, v. 173, p. 262-267, 2012.

TEIXEIRA, Rafaela Rigoni. **Crescimento De Nanocompósitos Formados Por Nanopartículas De Prata E Complexo Luminescente Ancorados Em Substrato De Sílica Para Aplicação Em Sensores Ópticos**. 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 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.

URRUTIA, A.; GOICOECHEA, J.; RIVERO, P. J.; PILDAIN, A.; ARREGUI, F. J. Optical fiber sensors based on gold nanorods embedded in polymeric thin films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 2105–2112, 2018.

VIEIRA, L. de S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro encapadas com prata**. 2012. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo da Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2012.

VIKESLAND, P. J. INSIGHT | PersPective Nanosensors for water quality monitoring. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. August, 2018.

WANG, Y. et al. Enhanced luminescence from lanthanide complex by silver nanoparticles. **Materials Letters**, [s.l.], v. 62, n. 20, p.3582-3584, jul. 2007.

WU, Si et al. Radiative properties of rare earth complexes/silver nanoparticles nanocomposite. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 191, n. 2-3, p.97-103, set. 2007.

WU, W.; CHEN, C.; CHIANG, C.; CHAU, L. Effect of Surface Coverage of Gold Nanoparticles on the Refractive Index Sensitivity in Fiber-Optic. **Sensors**, v. 18, p. 23–30, 2018.

YANG, Y. et al. Preparation of Au-Ag, Ag-Au core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering. **Scripta Materialia**, 2008.

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.

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

ZHANG, H. et al. Novel formation of Ag/Au bimetallic nanoparticles by physical mixture of monometallic nanoparticles in dispersions and their application to catalysts for aerobic glucose oxidation. **Langmuir**, v. 29, n. 33, p. 10330–10339, 2013.

ZHENG, Zhi et al. Effects of Ag colloidal nanoparticles on luminescent properties of Eu(III) β -diketone. **Materials Letters**, [s.l.], v. 60, n. 21-22, p.2756-2758, set. 2006.