

Síntese e caracterização de filmes de nanopartículas de platina obtidas por diferentes métodos de redução

Synthesis and characterization of platinum nanoparticle films obtained by different reduction methods

RESUMO

Nanopartículas de platina vem sendo largamente estudadas devido ao seu grande potencial catalítico e sua grande estabilidade térmica e química. Um sistema de nanopartículas de platina ancoradas em um substrato pode trazer uma gama de aplicações possíveis. Este trabalho mostra o estudo de três sistemas distintos para redução e formação de filmes finos de nanopartículas de platina ancorados em substrato de sílica. No primeiro sistema houve a redução das nanopartículas de platina em um sistema bifásico água/tolueno com a posterior deposição destas no substrato funcionalizado. No segundo houve o ancoramento de cátions no substrato funcionalizado, com posterior redução com o agente redutor em solução aquosa. No terceiro houve o ancoramento de cátions no substrato funcionalizado e posterior redução térmica. Os filmes obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção UV-Visível, Difração de Raios X com acessório para filmes finos e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Com a rota bifásica foram obtidos filmes finos e a presença das nanopartículas foi confirmada pelas técnicas de caracterização, com tamanho de 2nm à 5nm. A rota térmica e a rota com agente redutor ainda não resultaram em filmes detectáveis necessitando de alterações nas rotas a fim de facilitar produzir filmes que permitam suas caracterizações.

PALAVRAS-CHAVE: Rota Bifásica. Rota Térmica. Rota Química.

ABSTRACT

Platinum nanoparticles have been widely studied due to their great catalytic potential and their great thermal and chemical stability. A system of platinum nanoparticles anchored to a substrate can bring a range of possible applications. This work shows the study of three different systems for reducing and forming thin films of platinum nanoparticles anchored on silica substrate. In the first system there was a reduction of platinum nanoparticles in a biphasic water/toluene system with their subsequent deposition on the functionalized substrate. In the second, cations were anchored to the functionalized substrate, with subsequent reduction with the reducing agent in aqueous solution. In the third stage, cations were anchored to the functionalized substrate and thereafter thermal reduction. The films obtained were characterized by UV-Visible absorption spectroscopy, X-ray diffraction with thin films accessory and Transmission Electron Microscopy. With the biphasic route system, thin films were obtained and the presence of the nanoparticles was confirmed by the characterization techniques, with sizes ranging from 2nm to 5nm. The thermal route and the route with reducing agent have not yet resulted in detectable films requiring adjustments in order to their characterization.

KEYWORDS: Biphasic Route. Thermal Route. Chemical Route.

Lediana Scalcon Pereira
ladyscalcon@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marcela Mohallem Oliveira
marcelam@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A utilização de nanomateriais (NM) pode ser seguida até o século V a.C na China e no Egito. Mesmo sem o conhecimento de que eram NM, sua utilização era ampla e ia desde “elixires da longa vida” a vidros, um belíssimo exemplo da utilização de nanopartículas (NPs) é a magnífica Taça de Licurgus, do século IV d.C, a qual possui NPs de ouro e prata como componentes do vidro o que confere o efeito de apresentar coloração verde na luz refletida, e coloração vermelha na luz transmitida (dicroísmo). (MARTINS, 2012, FERREIRA, 2009). Mas somente em 1959, que o conceito de nanotecnologia foi introduzido pela primeira vez, pelo Prêmio Nobel e físico Richard Feynman, durante a apresentação da palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, em uma reunião da *American Physical Society*. Feynman falou sobre o desafio de se manipular e controlar os materiais em pequena escala, desde então pesquisadores começaram a explorar outro nível de miniaturização, os sistemas nano eletromecânicos. (BHAGYARAJ, 2018).

O comportamento da matéria muda drasticamente quando a proporção área/volume é aumentada, sendo regido pelas leis da quântica. Isto confere propriedades e habilidades interessantes que podem ser mais favoráveis do que as encontradas no material estendido (*bulk*). (BHAGYARAJ, 2018). Desta maneira, tem-se a forte dependência entre as propriedades dos materiais e o tamanho das partículas que o compõe, ou seja, um tamanho denominado de crítico em que uma propriedade se manifesta e é característico de cada material. O controle do tamanho e da forma dos NM permite o controle de suas propriedades, uma vez que abaixo do tamanho crítico suas propriedades são moduladas e dependentes do tamanho e forma. Além do tamanho e formato das NPs, o índice de refração e composição da NP também influencia nas suas propriedades para a aplicação esperada. (ZARBIN, 2007).

Geralmente os métodos de obtenção destes NM baseiam-se, do ponto de vista tecnológico, em métodos físicos ou químicos. Os métodos químicos seguem uma abordagem *bottom-up* (“de baixo para cima”), em que a partir de átomos ou moléculas individuais que são construídos os materiais. E os métodos físicos através do procedimento *top-down* (“de cima para baixo”), em que uma porção maior do material é rompida até a obtenção dos NM, utilizando-se de técnicas de litografia ou ultrassom por exemplo. (FERREIRA, 2009).

O campo da nanotecnologia tornou-se extraordinariamente fértil, onde a criatividade do pesquisador de maneira geral é o grande diferencial. Mesmo assim, o primeiro prêmio Nobel foi conquistado nesta área somente em 1996 por Robert F. Curl Jr., Harold W. Kroto e Richard E. Smalley que compartilharam o prêmio pela descoberta dos fulerenos. O desenvolvimento de novas rotas de síntese, ou adaptações de rotas existentes para o desenvolvimento de novos NM tem sido cada vez mais relatado na literatura. As nanopartículas metálicas formam uma classe de NM muito importante, com propriedades altamente atrativas para as áreas de sensoriamento e catálise. A platina apresenta elevada estabilidade química e térmica e boa resistência a corrosão, e ainda as NPs de platina possuem elevada atividade catalítica. Sendo de extrema relevância o estudo de novas rotas de síntese e exploração das propriedades das NPs de platina. (OLIVEIRA, 2005, WANJALA, 2011, CASTRO, 2010, ZARBIN, 2007). Assim,

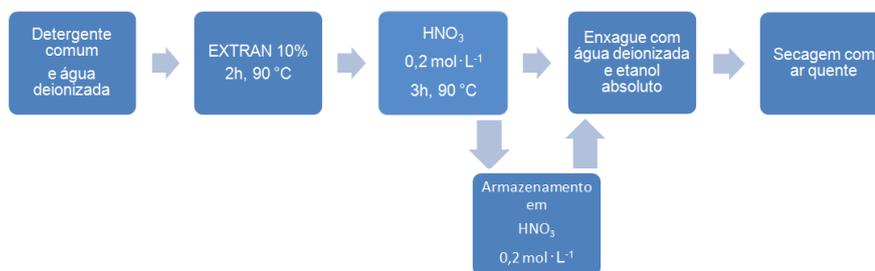
este trabalho visa à obtenção de filmes de Nanopartículas de platina ancoradas em substrato de sílica para posterior utilização em diferentes sistemas como catálise e dispositivos eletroópticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Três rotas de síntese para os filmes finos de NPs de Platina foram realizadas, os métodos de redução foram nomeados como sendo **Rb**, **Rq** e **Rt**: **Rb**: Redução dos cátions em dispersão com posterior deposição do filme em substrato de sílica. Foram obtidas duas amostras uma com 60s de redução e outra com 240s, nomeadas Rb60 e Rb240 respectivamente; **Rq**: Redução dos cátions depositados no substrato de sílica pelo método de ancoramento de cátions; **Rt**: Redução pelo método térmico dos cátions ancorados na sílica. Para a realização das sínteses, o substrato, lamínulas de sílica, precisou passar pelos procedimentos de limpeza e funcionalização.

Todas as lamínulas de sílica utilizadas foram lavadas com esponja e detergente comercial, enxaguadas com água. Após, foram submersas por duas horas em solução a 10% de EXTRAN, a $\sim 90^\circ\text{C}$. Então foram submersas em solução de HNO_3 a $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, por três horas e a $\sim 90^\circ\text{C}$. Quando retiradas do banho ácido, foram armazenadas em solução de ácido nítrico a $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ antes da sua utilização nas etapas seguintes. O fluxograma 1 ilustra as etapas que foram seguidas na limpeza das lamínulas.

Fluxograma 1 – Etapas de limpeza das lamínulas de sílica.



Fonte: Autoria própria (2019).

As lamínulas limpas e secas com ar quente foram mergulhadas em solução piranha 2:1 (H_2SO_4 P.A. e H_2O_2) em volume, e permaneceram por 30 minutos. Após este tempo as lamínulas passaram para a etapa de funcionalização, a qual foi utilizado o reagente APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) a $5,0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em tolueno. As lamínulas foram mergulhadas na solução de APTES a 70°C e permaneceram por três horas. O fluxograma 2 mostra o processo de funcionalização das lamínulas.

Fluxograma 2 – Etapas da funcionalização das lamínulas de sílica.



Fonte: Autoria própria (2019).

Após a limpeza e funcionalização das lamínulas de sílica, foram iniciadas as sínteses divididas por rota de redução Rb, Rq e Rt.

Em um béquer foi preparado o sistema bifásico, com o precursor $H_2(PtCl_6)$ em solução aquosa na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ e o agente de transferência e fase $N(C_8H_{17})_4Br$ a $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ em tolueno. Um conjunto de 2 amostras foi obtido para este sistema. A solução de $N(C_8H_{17})_4Br$ foi adicionada à solução metálica no béquer de 25mL, a mistura ficou sob agitação magnética por 10 min. Após a agitação, um período de aproximadamente 1 min foi o suficiente para que a mistura bifásica se separasse, e então as 2 lamínulas foram mergulhadas no béquer, com a posterior adição rápida do agente redutor $NaBH_4$ com as concentrações de $8,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ e acionado o cronômetro imediatamente para que duas amostras de tempos diferentes fossem obtidas na tentativa de controle de tamanho das NP. Após a obtenção dos filmes, as lamínulas foram lavadas com tolueno e acondicionadas em dessecador.

Após a limpeza e funcionalização das lamínulas, um conjunto de 4 lamínulas passaram para a etapa de ancoramento de cátions onde foram mergulhadas na solução precursora de $H_2(PtCl_6)$ em solução aquosa na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, onde permaneceram por 3h, e em seguida duas das lamínulas foram levadas para a solução $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de $NaBH_4$ durante 5 minutos. Após a solução redutora, as lâminas Rq foram enxaguadas com água deionizada e armazenadas em dessecador. Duas lamínulas seguiram para a rota Rt.

As duas lamínulas com cátions ancorados, passaram então para a redução térmica, as lamínulas foram colocadas em cadinho de porcelana e levadas à mufla com temperatura de $250^\circ C$ por 20h, sendo que nas primeira 3h houve a observação do aspecto dos filmes a cada 30min. Após o tempo de 20h as lamínulas foram acondicionadas em dessecador.

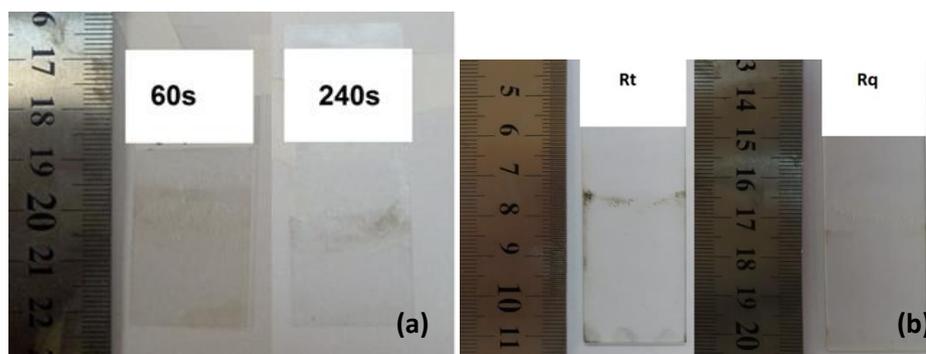
As amostras obtidas pela rota Rb passaram por todas as técnicas de caracterização. Já as amostras dos sistemas Rq e Rt formaram filmes extremamente finos imperceptíveis às técnicas e não foi possível obter dados conclusivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro indício de formação de filme fino de NPs é a mudança de coloração da lamínula após a redução do metal. Esta característica pôde ser observada de maneira sutil nas amostras do sistema Rb, como pode ser visto na Imagem 1 (a) onde é possível verificar coloração nas lamínulas após a deposição dos filmes propostos bem como observa-se que os filmes formados foram heterogêneos. Já as amostras dos sistemas Rq e Rt não mostraram mudança significativa na coloração das lamínulas, como pode ser observado na Imagem 1 (b), em Rt observa-se um aglomerado escuro que se refere ao APTES após o período de queima e o filme não ficou aparente ou não se formou, podendo estar extremamente fino, e no sistema Rq também ocorreu que o filme não ficou aparente ou não se formou. As rotas Rq e Rt necessitam de adaptação, com a mudança das variáveis de síntese como por exemplo variação na concentração da solução precursora, mudança de agente redutor ou do agente de ancoramento,

isto pode fazer com que os filmes se tornem mais homogêneos e perceptíveis às técnicas de caracterização. Para as técnicas de caracterização foram escolhidas as amostras do sistema Rb uma vez que se mostraram mais promissoras para as técnicas.

Imagem 1 – Fotografia das amostras do sistema Rb (Rb60 e Rb240) (a) e dos sistemas Rt e Rq (b).



Fonte: Autoria própria (2019).

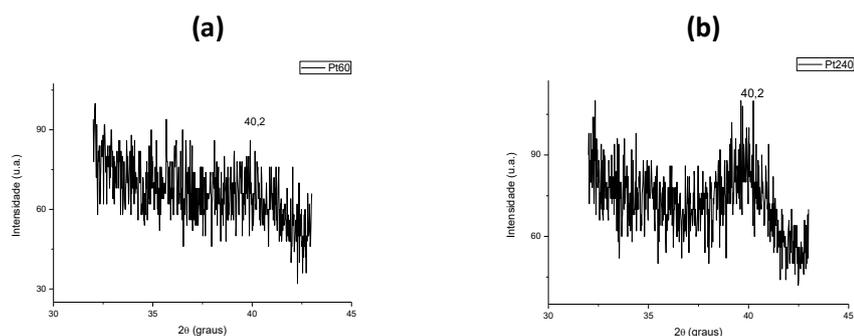
Espectroscopia UV-Visível

Com esta técnica pode-se investigar de forma qualitativa a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das NPs metálicas utilizando-se dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda *plasmon*. Porém, devido aos filmes serem muito heterogêneos não foi possível obter espectros que pudessem levar a informações relevantes sobre os filmes de NPs. As lamínulas apresentam regiões com filme extremamente fino, com isso, a baixa concentração de NPs dificulta a visualização das bandas *plasmon* das amostras.

Difração de Raios X

Esta técnica visa auxiliar no esclarecimento sobre a estrutura cristalográfica dos filmes, pode oferecer várias informações, como tamanho do cristalito, orientação da malha, dentre outras. Para esta técnica foi utilizado o acessório para ângulo rasante no equipamento devido à grande dificuldade de se medir filmes de NPs tão finos, mesmo assim os difratogramas mostraram-se com bastante ruído de fundo, porém ainda assim foi possível a verificação do pico característico da platina e no difratogramas da amostra Rb240, pois estas apresentam NPs de tamanhos maiores. A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras Rb60 e Rb240.

Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras Rb60 (a) e Rb240 (b)



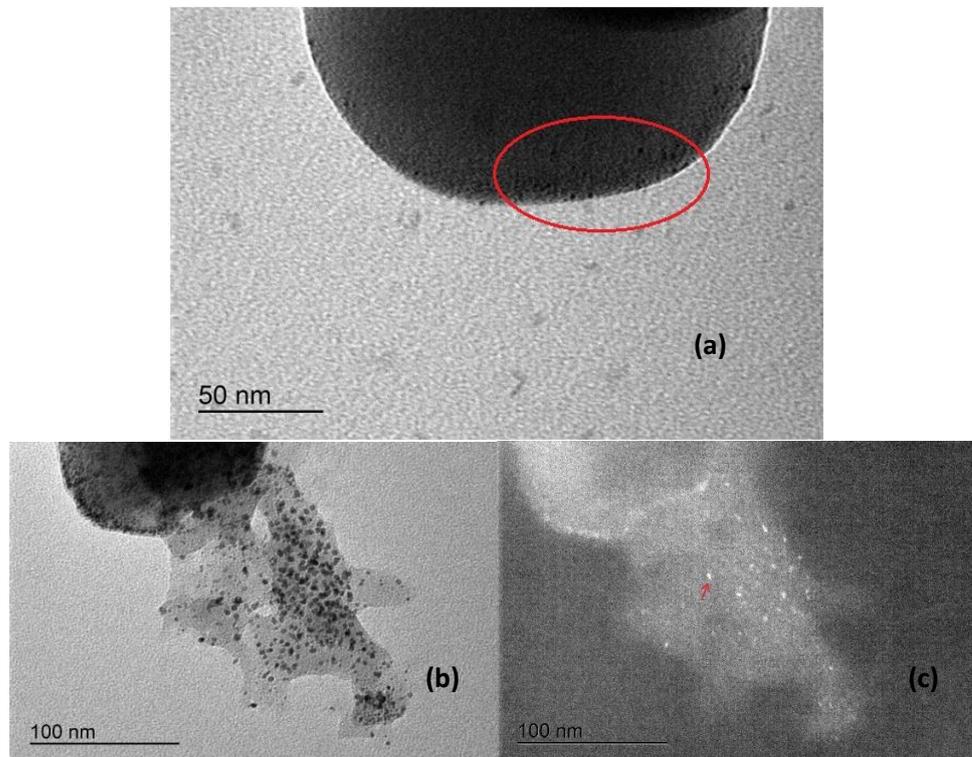
Fonte: Autoria própria (2019).

É possível observar na Figura 1 que o pico referente à estrutura cúbica de face centrada da platina aparece nos difratogramas, sendo mais visível na amostra Rb240 (b), segundo a literatura a platina possui um pico característico em 2θ em torno de $40,2^\circ$. Isso prova obtenção das PtNPs nas amostras. É possível ainda notar o grande alargamento do pico, relacionado com a diminuição do tamanho dos cristalitos, de (b) para (a) e conseqüentemente diminuição do tamanho das NPs.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a visualização das NPs metálicas e informações sobre sua forma e tamanho foi feita a análise pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através das imagens obtidas foi possível comprovar que a obtenção das NPs metálicas foi bem sucedida, além de ser possível observar seus tamanhos e ter noção dos seus formatos. O material amorfo de menor contraste aparece nas imagens e se trata do APTES que envolve as NPs. A Figura 2 mostra a imagem de MET da amostra Rb60 em campo claro (a) e da amostra Rb240 em campo claro (b) e em campo escuro (c). A imagem em campo escuro da amostra Rb60 não foi obtida devido ao tamanho das Nps ser muito reduzido (de 2nm a 3nm), o que dificulta a difração de elétrons das NPs em função das aberturas que existem no equipamento para este modo de aquisição de imagens.

Figura 2 – Imagens de MET da amostra Rb60 em campo claro (a), a região circulada destaca a ocorrência das PtNPs e imagem de MET da amostra Rb240 em campo claro (b) e campo escuro (c).



Fonte: Autoria própria (2019).

Nas imagens de MET na Figura 2, pode ser observado que na amostra Rb240 em campo claro e campo escuro, as NPs aumentaram de tamanho em comparação com as da amostra Rb60 como esperado, pois, elas têm tamanho

médio de 4nm a 5nm, e são agrupadas com uma uniformidade na distribuição de tamanho. Nesta amostra já foi possível verificar a imagem em campo escuro mostrando que ocorre a formação de uma estrutura ordenada e cristalina, o que não foi possível observar na amostra Rb60.

Assim fica clara a importância deste trabalho, mesmo que em estágio inicial, onde a obtenção de filmes de NPs de Platina foi comprovada. A rota de redução Rb foi bem sucedida, e abre uma gama de aplicações possíveis para este sistema uma vez que rota é realizada em sistema bifásico. As rotas Rq e Rt necessitam de mais estudos ajustando-se as variáveis de síntese para obtenção de filmes mais homogêneos e perceptíveis às técnicas de caracterização discutidas. Tais ajustes, a exemplo da concentração de reagentes, modificação do agente de ancoramento e/ou de agente redutor, tempo de redução, temperatura e/ou tempo da mufla entre outros, necessitam de tempo para serem estudados, o que não foi possível no período curto deste trabalho.

CONCLUSÕES

Todas as rotas de redução propostas foram executadas contribuindo grandemente com a pesquisa da ciência dos materiais e nanomateriais.

A rota de redução Rb mostrou-se promissora uma vez que as técnicas de caracterização comprovaram a presença de PtNPs nas amostras obtidas, com tamanhos que variam de 2nm a 5nm.

Os filmes obtidos foram heterogêneos, apresentaram regiões distintas como regiões de coloração cinza amarronzado e de regiões com filmes extremamente finos, necessitando de mais estudos para melhoria na sua qualidade.

As amostras dos sistemas Rq e Rt não resultaram em informações suficientes acerca da sua caracterização, não sendo ainda possível afirmar a presença do filme estrutura e tamanho das NPs, porém modificações nas variáveis de síntese pode resultar em melhorias em tais rotas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao GQNano-UTFPR por sua enorme experiência que me foi passada. Agradeço à Prof^a Dr^a Marcela Mohallem Oliveira pela orientação. Agradeço ao Grupo de Química de Materiais da UFPR pelo uso de seus equipamentos. Agradeço aos órgãos de fomento CNPq e Fundação Araucária, que tornaram viável o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

MARTINS M. A. e TRINDADE T. Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada dos Químicos. **Química Nova**, v. 35, (7), p. 1434 – 1446, 2012.

FERREIRA H. S., E RANGEL M. C., Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, (7), p. 1860-1870, 2009.

BHAGYARAJ S. M., OLUWAFEMI O. S. KALARIKKAL N. THOMAS S., **Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Advances and key technologies**. India: Woodhead Publishing, 2018.

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

OLIVEIRA, M., M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: Síntese, caracterização e propriedades. **Tese de Doutorado**, Universidade federal do Paraná, 2005.

WANJALA, BN, LUO, J., FANG, B., MOTT, D., & ZHONG, C.-J. Gold-platinum nanoparticles: Alloying and phase segregation **J. Mater. Chem.** V. 21, p. 4012–4020, 2011.

CASTRO, E. G. ; SALVATIERRA, R. V. ; SCHREINER, W. H. ; OLIVEIRA, M. M. ; ZARBIN, A. J. Z., Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 360-370, 2010.