

## REAÇÕES QUÍMICAS PRODUZIDAS POR PLASMON

Miguel Duarte

Márcia L. A. Temperini

Instituto de Química/Universidade de São Paulo

miguelduarte@usp.br

### Objetivos

Estudo da reação de oxidação plasmon induzida do p-aminotiofenol em dimercaptoazobenzeno, sobre nanopartículas de Ag encapadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}@\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### Métodos e Procedimentos

#### Equipamentos e reagentes

Espectrofotômetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV3101PC; Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 2100; Nitrato de prata (Sigma Aldrich, 99 %); Citrato de sódio (Sigma Aldrich, 99 %); L-Cisteína (Sigma Aldrich); Polivinilpirrolidona - PVP (Sigma Aldrich - average mol wt 40,000); Hexametilenotetramina - HMTA (Comercial); Oxalato de nióbio amônio (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM).

#### Procedimentos

Serão utilizados três tipos substratos, nanopartículas de prata, AgNP, nanopartículas Core Shell de prata encapadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}@\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e por fim apenas o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sem as nanopartículas.

#### Síntese das nanopartículas de prata

A síntese das AgNPs foi realizada através de dois métodos: o primeiro utilizando a síntese mais usada na preparação de nanopartículas de prata, que consiste na utilização de nitrato de prata com citrato de sódio como redutor<sup>1</sup> e um segundo método descrito a referência<sup>2</sup>, o qual consiste em uma pequena modificação do primeiro método.

Resumindo o procedimento da segunda síntese: A um balão de fundo redondo de três bocas foram adicionados 97 mL de água destilada, aquecidos até ebulição sob refluxo, foram adicionados 1 mL de solução 0.1 mol.L<sup>-1</sup>  $\text{AgNO}_3$ , seguidos da adição de 2 mL de solução de citrato de sódio 1% m/m. A solução foi mantida sob refluxo por 40 min. Em seguida a solução foi resfriada naturalmente até atingir a temperatura ambiente.

#### Síntese do pentóxido de nióbio

As sínteses de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  partindo de oxalato de nióbio amônio, seguiu os procedimentos de síntese descritos na referência 3.

Resumo da síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 1,0 g de oxalato de nióbio amônio foi dissolvido em 12,5 mL de água destilada, obtendo-se uma solução transparente. Em seguida foram adicionados 10 mols de peróxido de hidrogênio para cada mol de nióbio e a solução adquiriu um tom amarelado. A solução foi mantida sob aquecimento a 120 °C por 12 horas, ao fim desse período obteve-se uma solução incolor, com um precipitado branco. O qual foi filtrado, lavado com água destilada algumas vezes, depois transferido para um cadiño que foi levado para uma estufa para secagem por algumas horas. O sólido branco obtido foi então raspado e guardado em um recipiente para posterior caracterização e uso.

#### Recobrimento das nanopartículas de prata com o $\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{Ag}@\text{Nb}_2\text{O}_5$

O recobrimento das nanopartículas de prata com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi obtido através do procedimento

descrito em<sup>3</sup>, o qual por sua vez partiu do trabalho realizado SUN et al<sup>4</sup>.

Resumindo o procedimento de síntese: Foram adicionados a um Falcon 15 mL do colóide de prata obtido através da síntese descrita anteriormente, em seguida foram adicionados 250  $\mu$ L de L-Cisteína  $1.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, a solução foi homogeneizada e centrifugada por 30 minutos. Após a centrifugação as nanopartículas foram ressuspensas em uma solução de PVP  $1.1.10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, seguiu-se com a adição de 250  $\mu$ L de HMTA  $1.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> e de 250  $\mu$ L de uma solução de Oxalato de Nióbio Amônio  $1.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Após a preparação e caracterização dos substratos será realizado o monitoramento da reação de oxidação do p-aminotiofenol em dimercaptoazobenzeno, para cada um dos substratos apresentados acima, através do uso de microscopia Raman.

## Resultados

O primeiro objetivo experimental era conseguir sintetizar com sucesso nanopartículas de prata com baixa dispersão de tamanho. Na figura 1 é apresentada a imagem MET das nanopartículas obtidas, através do método da referência<sup>1</sup>.

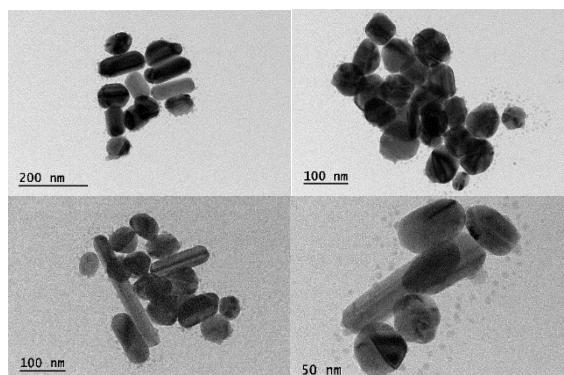


Figura 1: Imagens de MET de algumas das nanopartículas de Ag obtidas (425nm) utilizando a síntese presente na referência<sup>1</sup>

Através das imagens de MET, pode-se constatar uma significativa polidispersividade e diferentes morfologias das AgNPs. Para melhorar qualidade das AgNPs foi utilizado uma segunda metodologia de síntese proposta por Meng et al.<sup>2</sup> No entanto, a dispersão de tamanho ainda se mostrou bastante significativa. Optou-

se por prosseguir com a síntese de recobrimento das nanopartículas com o pentóxido de nióbio, Ag@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Devido as dificuldades impostas pela pandemia da COVID-19, não foi possível realizar a caracterização completa dos produtos das sínteses realizadas e nem repetir essas sínteses. Como as sínteses são importantes no desenvolvimento do projeto, o andamento do projeto foi comprometido.

## Conclusões

Através das sínteses realizadas, foi possível constatar que houve uma elevada dispersividade de nanopartículas esféricas de prata, por este motivo consideramos adequado substituir as nanopartículas de prata por nanopartículas de ouro. Já que, além de apresentarem propriedades catalíticas similares as das nanopartículas de prata, as nanopartículas de ouro também apresentam um melhor controle morfológico e de tamanho.

## Referências Bibliográficas

- (1) Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86 (17), 3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.
- (2) Meng, W.; Hu, F.; Jiang, X.; Lu, L. Preparation of Silver Colloids with Improved Uniformity and Stable Surface-Enhanced Raman Scattering. *Nanoscale Res. Lett.* 2015, 10 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0746-1>.
- (3) Oliveira, G. de P. Nanopartículas Recobertas Com Óxidos Aplicadas Em Espectroscopias Intensificadas Por Superfícies e Células Solares. 2019, 43-71.
- (4) Sun, H.; He, J.; Wang, J.; Zhang, S. Y.; Liu, C.; Sritharan, T.; Mhaisalkar, S.; Han, M. Y.; Wang, D.; Chen, H. Investigating the Multiple Roles of Polyvinylpyrrolidone for a General Methodology of Oxide Encapsulation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (24), 9099–9110. <https://doi.org/10.1021/ja4035335>.