



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Aplicação do método *ex situ* na rápida modificação da superfície das nanoestruturas da magnetita empregando nanoestruturas de Ag, Au e Pd

HERBERT VIEIRA DA SILVA JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Francisco Arcanjo de Araújo Melo

TERESINA – PI

2020

HERBERT VIEIRA DA SILVA JUNIOR

Aplicação do método *ex situ* na rápida modificação da superfície das nanoestruturas da magnetita empregando nanoestruturas de Ag, Au e Pd

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Francisco Arcanjo de Araújo Melo

TERESINA - PI

2020



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ - IFPI
CAMPUS TERESINA CENTRAL / DIRETORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS / PPG-EM
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3131 – 9468, endereço eletrônico: <http://ppgem.ifpi.edu.br/home>

HERBERT VIEIRA DA SILVA JUNIOR

APLICAÇÃO DO MÉTODO *EX SITU* NA RÁPIDA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE
DAS NANOESTRUTURAS DA MAGNETITA EMPREGANDO NANOESTRUTURAS
DE Ag, Au E Pd

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do
Instituto Federal do Piauí, como parte integrante
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 10 / 12 / 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite
Instituto Federal do Piauí (IFPI)
Orientador

Prof. Dr. Antonio Francisco Arcanjo de Araújo Melo
Instituto Federal do Piauí (IFPI)
Coorientador

Prof. Prof. Dr. Gilvan Moreira da Paz
Instituto Federal do Piauí (IFPI)
Avaliador Interno

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos
Universidade Federal do Piauí (UFPI)
Avaliador Externo

Prof. Dr. Jose Milton Elias De Matos
Universidade Federal do Piauí (UFPI)
Avaliador Externo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Silva Junior, Herbert Vieira da
S586a Aplicação do método ex situ na rápida modificação da superfície das
nanoestruturas da magnetita empregando nanoestruturas de Ag, Au e Pd /
Herbert Vieira da Silva Junior. - 2020.
89 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do
Piauí, Campus Teresina Central, 2020.
Orientador : Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite.
Coorientador : Prof. Dr. Antonio Francisco Arcanjo de Araújo Melo.

1. Magnetita. 2. Modificação ex situ. 3. Nanopartículas prata, ouro e
paládio. I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

Da escola de guerra da vida: “o que não me mata, fortalece-me”.

Nietzsche Friedrich

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre está comigo e me guiar;

Aos meus pais Herbert Vieira da Silva e Ana Cleide Cardoso de Sousa, pelos ensinamentos importantes para minha formação pessoal.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite e Coorientador Prof. Dr. Antonio Francisco Arcanjo de Araújo Melo, pela paciência e incentivos, durante a realização deste trabalho.

À minha noiva Amanda Carolina Soares Jucá, pelas ajudas e conselhos nos momentos difíceis.

À Universidade Federal do Piauí (UFPI) e, em especial aos professores doutores Maria Rita de Moraes Chaves Santos e José Milton Elias de Matos, por ter cedido as instalações do Laboratório interdisciplinar de materiais avançados (LIMAV), as quais foram utilizadas na parte experimental realizada neste trabalho.

RESUMO

Na literatura diversos métodos de modificação das NPs-Fe₃O₄ são empregados e envolvem inúmeras etapas de modificação de superfície, o que demanda maior tempo de síntese e elevado custo. Diferente do reportado na literatura, este trabalho obteve de forma rápida e simples nanoestruturas híbridas baseadas em NPs-Fe₃O₄, onde estas foram modificadas com nanoestruturas metálicas de Ag, Au e Pd. Essas três NPs metálicas foram obtidas por meio do método de Brust adaptado, e ancoradas pelo método *ex situ*. A etapa de ancoragem foi baseada em duas fases, sendo a primeira empenhada no desenvolvimento das NPs-Fe₃O₄-Ag. Para isso as NPs-Fe₃O₄ sintetizadas pelo método de coprecipitação hidrotérmica, e diâmetro médio de 14,25 foram colocadas no mesmo ambiente das NPs prata (NPs-Ag) com diâmetro de 3,9 sob um banho ultrassônico. A segunda fase foi empenhada no desenvolvimento das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd. Para isso, as NPs-Fe₃O₄ foram colocadas no mesmo ambiente das NPs-M, e levadas igualmente a primeira fase a um banho de ultrassom. Diversas técnicas foram utilizadas para identificar as propriedades físico-químicas desses materiais como: Espectroscopia ultravioleta e no visível (UV-Vis), Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Fluorescência de raios-X (FRX).

Palavras-chave: Magnetita. Modificação *ex situ*. Nanopartículas Prata, Ouro e Paládio.

ABSTRACT

In the literature several methods for modifying Fe₃O₄-NPs are employed and they involve numerous surface modification steps, which demands longer synthesis time and high cost. Different than reported in literature, this work quickly and simply obtained hybrid nanostructures based on NPs-Fe₃O₄, where these were modified with metallic nanostructures of Ag, Au and Pd. These three metallic NPs were obtained by means of the adapted brust method, and anchored by the *ex situ* method. The step was based on two phases, with the first committed to the development of NPs-Fe₃O₄-Ag. For this the NPs-Fe₃O₄ synthesized by the hydrothermal coprecipitation method, and average diameter of 14.25 were placed in the same environment as silver NPs (NPs-Ag) with a diameter of 3.9, under an ultrasonic bath. The second phase was engaged in the development of NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd. For this, the NPs-Fe₃O₄ were placed in the same environment as the NPs-M, and taken, like the first phase, to an ultrasonic bath. Several techniques were used to identify the physical-chemical properties of these materials such as: ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray fluorescence (XRF).

Keywords: Magnetite. *Ex situ* modification. Nanoparticles Silver, Gold and Palladium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura Cristalina da Fe_3O_4	23
Figura 2	Representação eletrônica dos íons Fe^{3+} no orbital 3d, e se respectivo valor magnético de B_{hor} associado.....	24
Figura 3	Representação da NPs do tipo C@S esférica	34
Figura 4	Representação da NPs do tipo decorada	35
Figura 5	Representação das NPs do tipo Heterodímero.....	36
Figura 6	Representação do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Vis	37
Figura 7	Fluxograma apresentando as etapas utilizadas na síntese das NPs- Fe_3O_4	43
Figura 8	Esquema com as etapas de síntese utilizadas para obtenção das NPs-Ag <i>via</i> Rotas 1 A e 2 B.....	45
Figura 9	Esquema ilustrativo apresentando as etapas de modificação da superfície das NPs- Fe_3O_4 para obtenção das NPs- Fe_3O_4 -Ag.....	47
Figura 10	Esquema ilustrativo apresentando as etapas de síntese empregadas nas sínteses (NPs-Au) A e (NPs-Pd) B	48
Figura 11	Esquema ilustrativo apresentando as etapas de modificação da superfície das NPs- Fe_3O_4 para obtenção das NPs- Fe_3O_4 -Ag-Au-Pd.....	50
Figura 12	Espectros de UV-Vis das soluções precursoras $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (linha azul) e das NPs- Fe_3O_4 (linha marrom). Em destaque as dispersões coloidais das NPs- Fe_3O_4 , antes e após aplicação do campo.....	51

Figura 13	Difratograma das NPs-Fe ₃ O ₄ , obtidas pelo método de coprecipitação com picos de refração referente aos planos (220), (311), (400), (511) e (400). Em destaque NPs-Fe ₃ O ₄ em forma de pó.....	54
Figura 14	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs-Fe ₃ O ₄ de morfologia quase esférica. b) Histograma de ajuste de log-normal de distribuição de diâmetro das NPs-Fe ₃ O ₄ , a qual apresentou um diâmetro médio de 14,25 nm.....	54
Figura 15	a) Espectro de UV-Vis da solução precursora contendo íons prata AgNO ₃ (linha Azul) e das NPs-Ag obtidas via rota de síntese empregando HNO ₃ (linhas verdes), variando a concentração de borohidreto em 400, 600, 800 e 1000 µL. b) Dispersões coloidais de Nanopartículas de prata pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH ₄ , em meio a ácido nítrico (Rota 1)	56
Figura 16	a) Espectro de UV-Vis da solução precursora contendo íons prata AgNO ₃ (linha Azul) e das NPs-Ag obtidas via rota de síntese empregando H ₂ SO ₄ (linhas vermelhas), variando a concentração de borohidreto em 400, 600, 800 e 1000 µL. b) Dispersões coloidais de Nanopartículas de prata pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH ₄ , em meio a ácido sulfúrico (Rota 2)	58
Figura 17	a) Espectro de UV-Vis das NPs-Ag obtidas via HNO ₃ após 24 horas, nas concentração de borohidreto de 400, 600, 800 e 1000 µL. b) Fotografia das NPs-Ag obtidas pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH ₄ , em meio a ácido nítrico após 24 h	60
Figura 18	a) Espectro de UV-Vis das NPs-Ag obtidas via H ₂ SO ₄ após 24 horas, nas concentração de borohidreto de 400, 600, 800 e 1000 µL. b) Fotografia das NPs-Ag obtidas pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH ₄ , em meio a ácido	

	sulfúrico após 24 h	62
Figura 19	Difratograma das NPs-Ag, obtidas pelo método de brust adaptado, A) com picos de refração referentes aos planos (111), (200) e (220). Em destaque NPs-Ag em forma de pó.....	64
Figura 20	a) Imagem de MET das NPs-Ag de morfologia esférica. Em destaque tem se a ampliação das NPs-Ag. b) Histograma de distribuição de diâmetro das NPs-Ag.....	65
Figura 21	Espectro de UV-Vis das NPs-Fe ₃ O ₄ (linha marrom) revestidas por NPs-Ag (linha verde) por meio do método <i>ex situ</i> (NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag linha preta).....	66
Figura 22	Espectro de UV-Vis das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag A) aplicando um campo constante. B) Acompanhamento temporal de aglomeração das partículas.....	68
Figura 23	Difratograma das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag , obtidas pelo método de Impregnação <i>ex situ</i> , com picos de refração referentes aos planos (220), (311), (111), (200), (511), (400) e (220)	70
Figura 24	Espectro de UV-Vis das NPs-Au (linha amarela) e NPs-Pd (linha preta)	71
Figura 25	Espectro de UV-Vis das dispersões das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd (linha Azul) obtidas via método de impregnação <i>ex situ</i> , e espectros de UV-Vis das Nps-Fe ₃ O ₄ (linha marrom), das NPs-Ag (linha verde), das NPs-Au (linha amarela), das NPs-Pd (linha preta).....	73
Figura 26	a) Difratograma das NPs-Ag obtidas pelo método de Brust Adaptado. b) difratograma das NPs-Fe ₃ O ₄ obtidas pelo método por coprecipitação. c) difratograma das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd, obtidas	

pelo método de impregnação <i>ex situ</i> . Em destaque o difratograma das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag.....	75
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Variação do volume da Solução III empregada na síntese das NPs-Ag <i>via</i> rota1.....	44
Tabela 2.	Variação do volume da Solução III empregado na síntese das NPs-Ag <i>via</i> rota 2.....	44
Tabela 3.	Proporção volumétrica empregada na síntese das NPs-Ag <i>via</i> rota 1 (Amostra II), aplicada a Síntese de NPs-Au e NPs-Pd.....	48
Tabela 4.	Proporção volumétrica de dispersão metálica empregada na síntese das NPs- Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd.....	49
Tabela 5.	Comparação entre os parâmetros de rede das NPs-Fe ₃ O ₄ em relação ao tabelado pela ASTM.....	53
Tabela 6.	Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras I, II, III e IV sintetizadas com ácido nítrico (HNO ₃).....	56
Tabela 7.	Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras V, VI, VII e VIII sintetizadas com ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄).....	58
Tabela 8.	Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras I, II, III e IV sintetizadas com ácido nítrico (HNO ₃), após 24 h.....	60
Tabela 9.	Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras V, VI, VII e VIII sintetizadas com ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), após 24 h.....	62
Tabela 10.	Comparação entre os parâmetros de rede das NPs-Ag em relação ao tabelado pela ASTM.....	64
Tabela 11.	Composição química elementar das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag.....	70
Tabela 12.	Composição química elementar das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFPI Universidade Federal do Piauí

LIMAV Laboratório interdisciplinar de materiais avançados

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag.....	Prata
Au.....	Ouro
AgNO ₃	Nitrato de prata
C@S.....	Core-Shell
Core.....	Núcleo
DP.....	Redução e deposição
DRX.....	Difração de raios-X
Fe.....	Ferro
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeCl ₃ .6H ₂ O.....	Cloreto férrico hexaidratado
FeCl ₂ .4H ₂ O.....	Cloreto ferroso tetraidratado
FRX	Fluorescência de raios-X
HAuCl ₄	Ácido tetracloroáurico
H ₂ O ₂	Peroxído de hidrogênio
MET.....	Microscopia eletrônica de transmissão
MNPs.....	Nanopartículas magnéticas
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
N&N.....	Nanociencia e nanotecnologia
NNI.....	<i>National nanotechnology</i>
NaOH.....	Hidróxido de sódio
NPs.....	Nanopartículas
NPs-Ag	Nanopartículas de prata
NPs-Au	Nanopartículas de ouro
NPs-M	Nanopartículas metálicas
NPs-Pd	Nanopartículas de paládio
NPs-Fe ₃ O ₄	Nanopartículas de magnetita
NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-pd	NPs-Fe ₃ O ₄ modificadas com nanoestruturas de Ag-Au-Pd
Na ₂ PdCl ₄	Tetracloropaladato de sódio
Pd.....	Paládio
PAA.....	Ácido poliacrílico
PDA.....	Polidopamina
PVA.....	Poli(álcool vinílico)
PVP.....	Poli(vinilpirrolidona)

Shell.....Casca
SPR.....Ressonância plasmônica de superfície
UV-VIS.....Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
Y-Fe₂O₃ Maghemita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.2	Objetivos	21
1.2.1	Objetivo geral	21
1.2.2	Objetivo específico.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Nanopartículas Magnéticas (MNPs).....	22
2.1.1	Nanopartículas Magnetita (NPs-Fe ₃ O ₄)	23
2.2	Nanopartículas Metálicas (NPs-M)	26
2.2.1	Nanopartículas de Prata (NPs-Ag)	27
2.2.2	Nanopartículas de ouro (NPs-Au)	29
2.2.3	Nanopartículas de Paládio (NPs-Pd).....	31
3	NANOPARTÍCULAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS.....	32
3.1	Nanoestruturas do tipo core-shell.....	33
3.2	Nanoestruturas do tipo decoradas.....	34
3.3	Nanopartículas dispostas na forma de heterodímeros	35
3.4	Espectroscopia ultravioleta e no visível (UV-Vis).....	36
3.5	Difração de Raios-X	38

4	PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1	Materiais e reagentes	40
4.2	Instrumentação	40
4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	40
4.2.2	Difração de Raio X (DRX)	41
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	41
4.2.4	Fluorescência de raios-X (FRX)	42
4.3	Síntese das NPs-Fe ₃ O ₄	42
4.4	Síntese das NPs-Ag	43
4.5	Obtenção das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag (primeira etapa)	46
4.6	Síntese das NPs-Au e NPs-Pd (segunda etapa)	47
4.7	Obtenção das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Síntese e caracterização das NPs-Fe ₃ O ₄	51
5.2	Síntese e caracterização das NPs-Ag	55
5.3	Obtenção das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag	65
5.4	Síntese das NPs-Au e NPS-Pd	71
5.5	Caracterização das NPs-Fe ₃ O ₄ -Ag-Au-Pd	72

6	CONCLUSÃO	77
6.1	Tópico perspectivas futuras	78

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanotecnologia tem se dedicado ao desenvolvimento de materiais nanotecnológicos que são definidos como estruturas de pequeno porte, as quais independem de sua composição química, e que estejam compreendidas dentro da escala nanométrica (1-1000 nm) (HORISKOSHI, 2013) (BENETTI, 2017) (CAO, 2004). O surgimento da nanotecnologia basicamente iniciou com o visionário Richard Feynman, exatamente pelo fato de ter proferido em uma reunião que um dia seria possível escrever até todos os 24 volumes da enciclopédia britânica na ponta de um alfinete, tendo em vista que o computador UNIVAC 1 usado para tal fim era o mais avançado da época e ocupava bastante espaço. Feynman inda disse que um dia seria possível construir materiais atômicos por meio de manipulação controlada, como até mesmo desenhar materiais átomo à átomo. Aproximadamente 30 anos depois em Zurique um engenheiro da IBM (Internacional Business Machines Corporation) “desenhou” o nome da empresa com átomos de Xenônio (Xe) sobre uma superfície lisa de Níquel (Ni). Esse acontecimento levou ao crescimento da nanociência e nanotecnologia na sociedade científica (MARQUES, 2014).

Por definição a nanotecnologia baseia-se no entendimento das propriedades físicas e fenômenos dos nanomateriais, a fim de fabricar nanoestruturas e aplica-las. Os estudos relacionados a essas propriedades físicas e fenômenos, juntamente com suas relações fundamentais influenciadas pela redução do tamanho, é conhecida como nanociência. Essa última abrange áreas como: engenharias, biologia, ciências dos materiais, química entre outras. Para essa ciência interdisciplinar os nanomateriais são classificados segundo a *National Nanotechnology Initiative* (NNI). A instituição NNI classifica como nanomateriais somente aqueles em que estejam compreendidos na faixa de 1-100 nm (BENETTI, 2017) (HORISKOSHI, 2013) (RAI, 2013). Já a Comissão de Parlamento Europeu, classifica os nanomateriais como aqueles em que 50% das partículas estejam compreendidas entre 1-100 nm em no mínimo uma de suas dimensões, as quais podem estar em estado aglomerados ou agregados, sendo esta definição a mais usada (EUR-LEX, 2011).

Os nanomateriais apresentam elevada energia superficial, pois o efeito quântico proporcionado pela dimensão faz com que tais materiais adquiram propriedades totalmente diferentes daquelas apresentadas em seu estado natural,

ou comumente definida como macroscópica ou *Bulk* (AKBARZADEH et al, 2012). É importante salientar que os nanomateriais podem ser classificados conforme suas dimensões (0D, 1D, 2D e 3D). 0D significa que o comprimento da partícula é igual a sua largura, e com as mais diversas morfologias. 1D significa que o comprimento é maior que sua largura, e um dos maiores exemplos são os nanotubos e nanabastonetes. As nanoestruturas do tipo 2D apresentam aspectos ramificados como árvores, cujo um dos principais exemplos são as macromoléculas, as quais podem ser aplicadas como carreadores de fármacos. Enquanto as nanoestruturas do tipo 3D geralmente estão associadas a uma folha de carbono de espessura muito fina, cujos átomos estão distribuídos em um arranjo covalente hexagonal, também estão inclusas as partículas coloidais auto-organizadas como lipídios e copolímeros de bloco (MARQUES, 2014). Apesar desses materiais se mostrarem bastante promissores para o desenvolvimento da sociedade atual, a elevada energia superficial adquirida com a redução das dimensões pode promover a aglomeração das partículas (MEHNERT ; MADER, 2012).

Devido essa instabilidade das NPs tornou-se necessário desenvolver métodos para torna-las cada vez mais estáveis, mediante a incorporação de espécies denominadas de estabilizadores durante o processo de síntese. Para obtenção de nanopartículas metálicas (NPs-M) são comumente empregados poli(vinilpirrolidona) (PVP), poli(álcool vinílico)(PVA) e ácido poliacrílico (PAA) como estabilizadores. Muitas vezes esses imobilizadores são empregados na presença de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e borohidreto de sódio (NaBH_4), aos quais também responsáveis pela estabilização e redução dos íons metálicos diluídos em meio aquoso (MELO, 2012). Esse tipo método é denominado de bottom-up (de baixo para cima), pois utiliza-se dos elementos básicos (íons diluídos) para formação das NPs, tendo como finalidade a diminuição da contaminação (CAO, 2004).

Métodos bottom-up são bastante disseminados na literatura em relação a obtenção de NPs de magnetita (NPs- Fe_3O_4) como: decomposição térmica, microemulsão, hidrotermal e coprecipitação hidrotérmica (PHONG et al, 2011) (PRUCEK, et al. 2011) (SHALINI et al. 2015) (RICHARD, 2005) (ZHU ; DIAO, 2019). Entretanto, a maioria desses métodos utilizam surfactantes, polieletrólitos e solvente orgânicos durante o processo de síntese, o que dificulta a aplicação das NPs- Fe_3O_4 (ZHU; DIAO, 2019). Mas dentre os métodos citados somente o por coprecipitação

hidrotérmica não utiliza nenhum desses aparatos, e ainda se destaca pela rápida formação das NPs-Fe₃O₄. Obter NPs-Fe₃O₄ rapidamente é de extrema importância devido a sua gama de aplicações como: magneto-hipertermia e ressonância magnética em sondas de dual modo (Al et al, 2011) (WANG et al, 2010) (XU et al, 2008).

As NPs-Fe₃O₄ para serem aplicadas em sondas de dual modo, é necessário que sejam modificadas com nanoestruturas metálicas como ouro (Au) e platina (Pt), devido aos efeitos de ressonância plasmônica de superfície (SPR) precedidos de excelente magnetização (WANG et al, 2010) (XU et al, 2008). Esse fenômeno oscilatório denominado de SPR ocorre quando as NPs metálicas (NPs-M) são irradiadas por radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do visível, sobre a superfície das NPs. Outra característica importante das NPs-M são as propriedades adquiridas em virtude da redução das suas dimensões em relação a sua forma macro, pois tais NPs podem apresentar características como ação antimicrobiana (TUNG et al. 2016) (SIERRA et al, 2011) (SONAVANE et al, 2008) (EUSTIS; SAYED, 2006). Podendo ainda se fundir com outras NPs-M ou com nanopartículas magnéticas (MNPs), o que pode resultar num revestimento metálico sobre as MNPs. Na literatura é possível constatar que esse revestimento é bastante promissor em aplicações bactericidas e catalíticas, com ênfase na redução de álcool benzílico. (MA et al, 2009) (TORBINA et al, 2018). (WANG et al, 2010).

Diante o exposto, este trabalho visa obter, de forma rápida e simples, nanoestruturas híbridas baseadas em NPs-Fe₃O₄ modificadas com nanoestruturas metálicas de Ag, Au e Pd, as quais foram obtidas por meio do método de Brust adaptado, e ancoradas pelo método *ex situ* para formação de nanoestruturas do tipo NPs-Fe₃O₄-Ag e NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd. Ademais acredita-se que tais NPs possam ser aplicadas em estudos catalíticos na redução de álcoois.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho visa avaliar o método *ex situ* na rápida obtenção de NPs híbridas com ressonância plasmônica de superfície baseadas na modificação da superfície de NPs-Fe₃O₄ com nanoestruturas metálicas de Ag, Au e Pd.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar NPs-Fe₃O₄ por coprecipitação;
- Sintetizar NPs-M de Ag, Au e Pd por meio de redução química (método de Brust adaptado);
- Empregar o método *ex situ* para obtenção de nanopartículas de magnetita modificadas com nanoestruturas de prata (NPs-Fe₃O₄-Ag);(MELO et al, 2019);
- Empregar o método *ex situ* para obtenção de nanopartículas de magnetita modificadas simultaneamente com nanoestruturas de Ag, Au e Pd (NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd); (MELO et al, 2019);
- Caracterizar todas as nanoestruturas híbridas obtidas empregando as técnicas de por UV-Vis, DRX e MET;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartículas magnéticas (MNPs)

Os materiais nanotecnológicos segundo a NNI são aqueles com dimensões entre 1 – 100 nm, que na maioria das vezes apresentam propriedades muito diferentes da sua forma *Bulk* (material em macroescala). Essas mudanças são ocasionadas pelo efeito quântico adquirido com redução das dimensões (GUBIN, 2009) (HORISKOSHI, 2013). Um exemplo são as NPs ferrimagnéticas que em nanoescala suas propriedades magnéticas são intensificadas para um comportamento denominado superparamagnético (BEAN; LIVINGSTON, 1959).

Uma das características das MNPs superparamagnéticas, é o fato de serem facilmente atraídas por ímãs, algo que influencia diretamente na decantação em meio aquoso. Um aspecto importante a ser destacado, é que a velocidade de deposição de materiais magnéticos, depende da resposta do material diante a aplicação do campo magnético (CABRERA et al, 2015) (SAMPAIO et al, 2010) (CHAUDHARY et al, 2013). Outra característica relevante está associada a excelente capacidade de serem impregnadas pelos mais diversos tipos materiais, como por exemplo: NPs-M, DNA e outras. (WANG et al, 2010) (WANG et al, 2002) (AI et al, 2011). Essas inúmeras maneiras de modificação da superfície tornaram as MNPs bastante promissoras no desenvolvimento de estudos em adsorção, catalise e aplicações na área da medicina (TESSAROLLI et al, 2019) (WANG et al, 2010) (AI et al, 2011). Nesta última são usadas como ferramentas de diagnóstico em exames de imagens (ressonância magnética e tomografia), devido apresentarem maior precisão nas imagens obtidas (WANG et al, 2010). Ademais, acredita-se que às MNPs possam ser utiliza-las como carreadores de fármacos para tratamento de câncer, exatamente pelo fato de serem facilmente induzidas pelo campo magnético, aliada à sua alta capacidade de modificação de superfície. Posto isto, as MNPs demonstram ser bastante promissoras no transporte de princípios ativos até os tecidos defeituosos (KAFROUNI.; SAVADOGO, 2016) (Ai et al., 2011) (HEIL et al., 2012) (KUCHERYAVY et al, 2013) (MILAN et al, 2007) (TARTAJ et al, 2011).

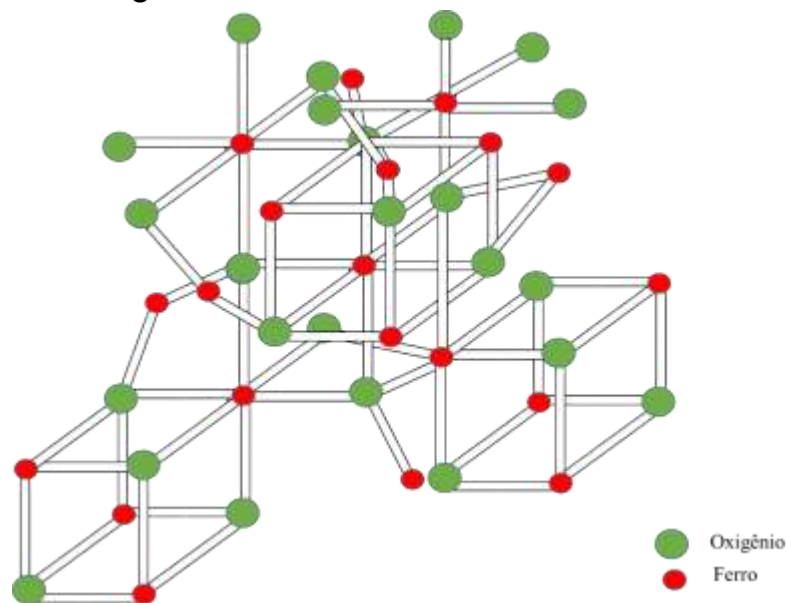
Nos últimos anos, dentre os trabalhos de pesquisa que empregam MNPs, podemos destacar as NPs de óxidos de ferro paramagnéticos como: magnetita

(Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pois, tais NPs são as mais comumente aplicadas na formação de biomateriais (MILAN et al, 2007) (TARTAJ, et al, 2011) (AKBARZADEH et al, 2012).

2.1.1 Nanopartículas de Magnetita ($\text{NPs-Fe}_3\text{O}_4$)

Diversos minérios compostos por ferro são possíveis de serem encontrados na natureza, como: hematita, goethita e magnetita, em que possuem 70%, 63% e 72% de massa de ferro (Fe) respectivamente. Esse último citado pertencente ao grupo das ferritas de estrutura cúbica do tipo espinelio invertido, e do grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (NAVARRO et al, 2006). A Fe_3O_4 possui Fe em dois estados de oxidação (II e III) sendo Fe^{2+} e Fe^{3+} . Ambos os íons são encontrados nos interstícios octaédricos de sua estrutura, porém somente os íons Fe^{3+} estão presentes nos interstícios tetraédricos (Figura 1) (OLIVEIRA et al, 2013)

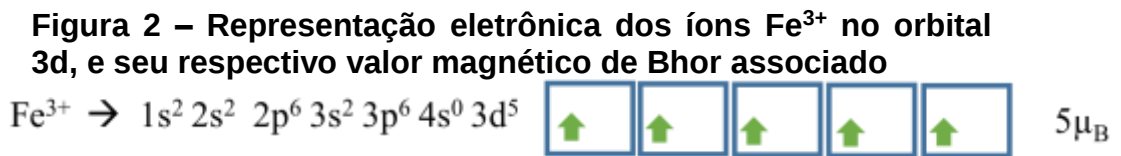
Figura 1 – Estrutura Cristalina da Fe_3O_4 .



Fonte: próprio autor (2020)

O elemento ferro é caracterizado por um forte momento magnético ocasionado devido a configuração eletrônica dos íons Fe^{3+} no orbital 3d, como

apresentada na Figura 2, bem como seu número magnético de Bhor. (CARVALHO, 2016) (BEAN; LIVINGSTON, 1959).



Fonte: próprio autor (2020)

A característica magnética também depende do tipo de reação responsável pela formação dos cristais, pois dependendo das condições estabelecidas durante o processo de síntese, diferentes estados magnéticos podem surgir. No caso de materiais de grande volume, a magnetização M é formada pela soma de todos os momentos magnéticos dos átomos que o compõe pela unidade volumétrica do material. Quando todos os momentos atômicos estão desalinhados a magnetização é menor, algo bem frequente em materiais no estado *Bulk* devido serem compostos por vários domínios os quais representam diferentes vetores de magnetização. Mas em nanoescala esses domínios são reduzidos até a obtenção de praticamente um ou poucos domínios. Essa diminuição leva ao surgimento de uma espécie de “idealidade” magnética, o que é bem evidenciado em NPs 50 nm que apresentam comportamento denominado como superparamagnetismo (BEAN; LIVINGSTON, 1959). Esse comportamento é apresentado em NPs- Fe_3O_4 , como também em outros óxidos magnéticos (PHONG et al, 2011) (SAINI et al, 2005).

Um aspecto muito importante sobre a Fe_3O_4 , seja em macro ou nanoescala, é a existência da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em sua superfície. Assim como a Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um óxido de ferro que possui propriedade magnética e estrutura do tipo espinélio invertido, mas estequiometria similar a hematita (Fe_2O_3): com presença de defeitos (Figura 3) (HIRAGA; NEUMANN, 2016).

Na literatura muitas vezes a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é considerada como produto intermediário da Fe_3O_4 . Ainda é possível destacar que tal ferrita metaestável pode ser obtida por meio da Fe_3O_4 e a partir de outros óxidos de ferro como: hematita e goethita (HIRAGA, R.; NEUMANN, R., 2016). Também é possível concluir que a maghemita é uma espécie de magnetita deficiente em ferro II, cuja fórmula estrutural é $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}_{40/3} \text{ }_{8/3}\text{B}] \text{O}_{32}$, onde apresenta uma vacância sem a presença do íon

Fe^{2+} , representada pelo . Desta forma, conclui-se que ambas ferritas sempre irão coexistir (CORNELL.; SCHWERTMANN, 2006).

O grupo das ferritas quase sempre é representado pela fórmula $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, onde M representa graficamente o íon metálico de oxidação II, que geralmente é um elemento do quarto período da tabela periódica (CULLITY, et al. 2009). A Fe_3O_4 é uma ferrita do grupo espinélio que possui 96 sítios em sua célula unitária, sendo 64 tetraédricos e 32 octaédricos, entretanto, somente 8 de 16 são ocupados 8 e 16 por íons metálicos (OLIVEIRA et al. 2013).

Para obter esse minério em forma de NPs, diversos métodos de síntese são reportados na literatura como: decomposição térmica, microemulsão, síntese hidrotérmica, sol-gel, sonoquímica e coprecipitação hidrotérmica (PHONG et al, 2011). É importante salientar que sempre é necessário escolher o(s) melhor(es) método(s) de síntese, pois, a rota escolhida pode influenciar diretamente nas propriedades almejadas, como crescimento dos cristais nas soluções, na qual é dividida em duas etapas: a nucleação e crescimento. É muito atentar-se a separação dessas duas fases, como também outros parâmetros como: pH e temperatura, pois, ao se ajustar o processo, há maior possibilidade de obter partículas com tamanhos controlados. (SCOPEL, et al. 2016).

Dentre os métodos citados anteriormente, a principal rota de síntese NPs- Fe_3O_4 , é o método de coprecipitação hidrotérmica, em que utiliza-se de sais diluído em água, para posteriormente serem precipitados em meio a uma atmosfera inerte, seja em temperatura ambiente ou elevada. Entretanto a forma e o tamanho das partículas dependem dos parâmetros mencionados anteriormente. (PHONG et al, 2011). Esse método tem como principais vantagens baixo custo, e rápida velocidade obtenção das partículas, sendo isto algo muito importante devido as diversas aplicações promissoras, como na medicina oncológica (RICHARD, 2015) (PRUCEK, et al. 2011) (SHALINI et al. 2015).

Em estudos na área oncológica, constatou-se que as NPs- Fe_3O_4 funcionalizadas com poli(etilenoglicol)fosfolípido podem ser adsorvidas por células que afetam de forma estrutural o perfeito estado do esôfago, ao qual são conhecidas como cancerígenas esofágicas. Esse efeito ocorre devido as NPs- Fe_3O_4 funcionalizadas ao serem irradiadas por um laser na região do infravermelho,

aquecem a ponto de ocorrer um efeito fototérmico a ponto de inibir ação dessas reduzindo de forma gradativa o tumor (CHU et al, 2013).

Outra aplicação promissora das NPs-Fe₃O₄ está relacionada a funcionalização com carbono, formando a estrutura NPs-Fe₃O₄@C do tipo core-shell (núcleo–casca; C@S). Essa nanoestrutura híbrida apresentou boa atividade catalítica na degradação de azul de metileno, por meio da decomposição de H₂O₂ e sendo esta uma espécie de reação do tipo Fenton. É importante salientar que essa funcionalização propiciou maior atividade catalítica, pois as sementes das NPs-Fe₃O₄ sozinhas são menos promissoras em meio reacional (ZHANG et al, 2014a).

2.2 Nanopartículas metálicas (NPs-M)

Nos últimos anos as NPs metálicas (NPs-M) têm recebido grande destaque em meio científico (HORISKOSHI; SERPONE 2013) (MILLER; LAZARIDES, 2005). Um dos principais motivos desse destaque, é o fato dessas NPs possuírem propriedades em seu comportamento *óptico*, muito diferente da sua forma *Bulk*.

As NPs-M o serem analisadas por espectrofotômetros UV-Vis, apresentam absorções na região do visível totalmente características do material, em que na maioria das vezes apresentam um comportamento denominado de banda plasmônica. Outra nomenclatura utilizada na literatura é a de ressonância de superfície plasmônica (–SPR), e sendo esta a mais utilizada. (MILLER; LAZARIDES, 2005).

A SPR em NPs-M está relacionada a oscilações de elétrons da banda de condução, que recebem energia o suficiente para serem excitados através de radiação eletromagnética. (MILLER; LAZARIDES, 2005).

Basicamente para se obter NPs-M existe duas formas que classificam Topdown e Bottom-up. A primeira resume-se na diminuição dos materiais em macro escala até a forma nanoestruturada, já o processo bottom-up, utiliza-se basicamente da precipitação controlada de íons dispersos em meio aquoso (HORISKOSHI; SERPONE 2013).

2.2.1 Nanopartículas de prata (NPs-Ag)

Segundo relatos históricos os primeiros metais encontrados “puros” (estado zero de oxidação) na natureza eram os únicos possíveis de serem manipulados, tendo em vista as limitações da época. Por esse motivo a prata foi um dos primeiros metais manipulados pela sociedade. Esse metal possui cor lustrosa, maleável, boa condutividade elétrica, baixa reatividade e também é bastante resistente a corrosão. Embora tenha diversas propriedades interessantes a serem estudadas e aplicadas, a Ag é um metal com pouca abundância na atmosfera, mas com ótimas propriedades bactericidas conhecidas a mais de 120 anos (SOUZA et al, 2013) (VARNER, 2010). Devido essas propriedades a Ag tem recebido bastante destaque em aplicações na área da medicina, com uso de um composto conhecido como sulfadiazina, em que é utilizada em vítimas de queimaduras a fim de evitar contaminações por bactérias (SOUZA et al, 2013).

Como relatado anteriormente a prata *bulk* possui atividade bactericida, mas quando nos direcionamos a estudos sobre NPs de prata (NPs-Ag), podemos constatar que a redução nas dimensões faz com que essa característica seja ainda mais intensificada. A explicação para isso, é o aumento da energia superficial, a qual é influenciada diretamente pela dimensão das NPs, pois quanto menor o diâmetro, maior a superfície de contato contra agentes microbianos (VARNER, 2010). Além disso, apresentam ótimas propriedades catalíticas principalmente quando suportadas (BASU et al, 2017) (LI et al, 2018). Um exemplo é a sua utilização na formação de $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3@\text{Fe}_2\text{O}_3$, para degradação de álcool benzílico, como também na síntese do 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos, em que esse material revela ser muito eficiente principalmente na redução do álcool, devido a quantidade de reusos (BASU et al, 2017). Na literatura, é sabido que dentre os métodos de formação de catalisadores suportados com NPs-M, o de impregnação é considerado o mais simples e conhecido dentro da comunidade científica. Neste método existem diversas formas de se alcançar o produto desejado, mas a redução e deposição (DP), é o mais comumente aplicado quando se há atração eletrostática entre os materiais envolvidos, pois, um sal metálico altamente solúvel é diluído seguido pelo processo de redução, que pode ser alcançado somente mudando o pH, ou utilizando um agente redutor como um agente de complexação (MEHRABADI et al, 2017). O

processo de redução relatado anteriormente é conhecido com o bottom-up, e sendo este o comumente empregado para produção de NPs-Ag, pois, utiliza-se dos elementos básicos como íons dissolvidos, a fim de diminuir contaminações. Desta forma, esse método baseia-se na redução química dos íons em NPs-M, seguido pelo processo de aglomeração. (HORISKOSHI; SERPONE 2013).

As análises de UV-Vis para NPs-Ag são totalmente imprescindíveis para caracteriza-las, pois, por meio da banda de SPR máxima, pode-se caracterizar a formação e tamanho das NPs, como também monitorar o processo de estabilidade das NPs (SOLOMON et al. 2007) (MELO Jr et al. 2012) (UV/VIS/IR, 2012). Mas diversos outros aspectos podem influenciar diretamente nas dimensões das partículas, e entre eles temos a variação de parâmetros durante o processo de síntese. (EUSTIS; SAYED, 2006) (KHAN et al, 2013). Em relação a sínteses de NPs-Ag, diversos métodos destacaram se nos últimos anos, como: síntese verde (BANERJEE et al, 2014), método clássico (MELO et al. ;2012).

No caso do método de síntese verde (*green synthesis*), basicamente ele consiste na obtenção de NPs-Ag, a partir da redução de sais de prata como nitrato de prata (AgNO_3), por influência de extratos de plantas como: *Musa balbisiana* (banana), *Azadirachta indica* (neem) e *Ocimum tenuiflorum* (tulsi preto), e tendo como produto final uma suspensão de cor marrom à avermelhado, e ao serem analisadas por espectroscopia UV-Vis, apresentam SPR em torno de 422 nm (BANERJEE et al, 2014). As principais vantagens relacionadas a esse método, é a fácil obtenção dos extratos, a qual as propriedades medicinais já são conhecidas na literatura. Outro aspecto importante é que esses materiais são de fácil acesso e baixo custo, com exceção do AgNO_3 (ERJAE et al, 2017).

O Método de síntese clássica consiste na utilização de AgNO_3 , como fonte de íon prata, a qual é reduzido por borohidreto de sódio (NaBH_4), sendo esta solução acondicionada em banho de gelo sob agitação de uma barra magnética. Para essa síntese destaca-se a ordem de adição, pois, para se obter partículas de tamanho menores e melhores morfologias, é necessário dissolver primeiramente borohidreto de sódio em meio aquoso, seguida pela adição lenta de íons prata por gotejamento. É importante salientar que dispersões formadas podem apresentar diversas colorações, pois, esse efeito acontece conforme o nível de agregação das partículas, que é influenciado também pelo aumento ou diminuição da concentração.

(MELO et al, 2012). Para essa síntese, as NPs obtidas ao serem analisadas por espectroscopia UV-Vis, apresentam pico banda de SPR máxima em torno de 396 nm (+/- 5) de comprimento de onda (MELO et al. 2012). Esse valor de banda de SPR máximo caracteriza NPs do tipo esférica, e além disso a dispersão obtida apresenta coloração amarela, uma vez que esse efeito *óptico* caracteriza NPs de morfologia esférica obtidas por meio do emprego de NaBH₄. Caso ocorram variações longitudinais em relação a morfologia esférica, mudanças graduais na coloração são evidenciadas. Por esse motivo, no método clássico as cores vão desde amarelo à acinzentado, ao qual este último caracteriza o maior índice de aglomeração (XIE et al, 2014) (MELO et al, 2012) (SOLOMOM et al, 2007).

2.2.2 Nanopartículas de ouro (NPs-Au)

A muitos anos o ouro tem sido valorizado pela humanidade, pois a sua característica de cor reluzente juntamente com sua alta capacidade de resistir a manchas, o tornaram promissor na formação de joias e arte-fatos religiosos. (HABASCHI, 2016). Com o passar dos anos diversas propriedades físicas e químicas do ouro foram descobertas como: resistência à corrosão, maleabilidade e alta densidade. Essas propriedades fazem do Au um material de baixa reatividade, ou seja, possui dificuldades de reagir em atmosfera, pois, caso isso ocorresse levaria a formação de óxidos e sulfetos e até mesmo reagiria na presença de ácidos comuns, algo bem recorrente em metais como cobre (Cu) e a prata (Ag) (BOND, 2012).

Um aspecto muito importante do ouro, é a influência do tamanho em suas propriedades, pois mudanças são observadas em relação a sua reatividade em macro e microescala, entretanto essas discrepâncias são mais evidenciadas em NPs. (BOND, 2012). Quando nos reportamos a estudos sobre NPs de ouro (NPs-Au), vemos que a redução para nanoescala revelou novas propriedades promissoras utilizadas nas mais diversas aplicações. Na medicina se destaca no tratamento de leishmaniose cutânea, e sendo superada apenas pelas NPs-Ag. Outro exemplo bem comum é sua utilização em tratamentos estéticos, pelo fato de possuir propriedades antioxidantes e de baixa oxidação (DJAJADISASTRA et al, 2014) (JEBALI.; KAZEMI, 2013). Na área da catálise as NPs-Au são comumente utilizadas, mas apresentam

maior eficiência quando suportadas sobre materiais do tipo óxido, seguido pelo baixo custo e boa biocompatibilidade em aplicações celulares (CHANG et al, 2007) (YONG et al, 2014). Em um estudo recente, foi possível constatar que as NPs de estrutura bimetalúca Ag-Au modificadas na superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ do tipo microscópica, apresentam um ótimo efeito fotocatalítico na redução do 4-nitrofenol, em que a reação também é influenciada pelo ótimo efeito magnético propiciado pela Fe_3O_4 . (SHEN et al, 2018).

Uma característica interessante sobre as NPs-Au, é que ao serem expostas a luz visível, ocorrem oscilações dos elétrons livres presentes em sua superfície, juntamente com os do interior das NPs. Esse efeito é conhecido como banda de SPR, a qual pode ser medido por meio de um espectrofotômetro de absorção UV-Vis. No caso das NPs-Au, ao serem expostas a radiação no ultravioleta e no visível apresentaram banda de SPR em torno de 510 a 570 nm. Devido a esse efeito oscilatório identificado por UV-Vis, esta técnica é de suma importância na identificação da formação de NPs-Au, tendo em vista que é um método rápido e não destrutivo (SIERRA et al, 2011) (SONAVANE et al, 2008) (EUSTIS; SAYED, 2006).

Assim como é imprescindível as medidas de UV-Vis para as NPs-Au, seu comportamento óptico também é de extrema importância, pois na literatura a suspensão coloidal de cor vermelha, caracterizam NPs do tipo esféricas, entretanto alterações na morfologia, assim como no diâmetro, influenciam diretamente na coloração. (EUSTIS; SAYED, 2006) (KHAN et al, 2013). Muitas das alterações qualitativas citadas anteriormente, também podem ocorrer conforme os métodos de síntese, técnicas utilizadas, temperatura e muito mais outros aspectos. É importante salientar que todos esses parâmetros são usados para evitar aglomeração das NPs durante o processo de síntese. (EUSTIS; SAYED, 2006) (KHAN et al, 2013).

Na síntese de NPs-Au geralmente são utilizados métodos bottom-up, isso significa que são usados precursores diluídos em meio aquoso, afim de obter as nanopartículas através de redução do sal contendo íons metálicos (HORISKOSHI; SERPONE 2013). No caso das NPs-Au o sal utilizado é quase sempre o HAuCl_4 , ao qual é reduzido facilmente por ação do $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ou mais comumente por NaBH_4 . Este último propicia redução dos íons Au^+ de forma rápida, e além disso, diversos estudos também comprovam sua influência no tamanho das NPs, às quais dependem da concentração NaBH_4 (forte agente redutor) adicionado no meio para

obtenção diferentes tamanhos (FANG et al,2016) (LIN et al, 2013) (MENG et al, 2013).

2.2.3 Nanopartículas de Paládio (NPs-Pd)

A história do paládio está diretamente interligada a descoberta de um minério composto por diversos metais, sendo estes: platina, rutênio, ródio, ósmio e irídio, ao qual foram denominados como grupo da platina (SILVA; GUERRA, 2011). O paládio atualmente é um metal com valor aquisitivo superior ao ouro, e sendo bem escasso em meio a natureza. No meio industrial um de seus isótopos é utilizado como catalisador na formação de álcool etanol e reações que levam ao acoplamento C-C (carbono-carbono). No estado de oxidação zero (forma metálica), é capaz de adsorver hidrogênio gasoso, em uma proporção que pode chegar a 900 vezes o seu volume (SILVA; GUERRA, 2011).

Devido esse poder catalítico e adsorvivo na última década tornou-se objeto de estudo, com ênfase em desenvolvimento de nanopartículas de paládio (NPs-Pd). (MOHAZZAB et al, 2019) (WANG et al 2018) (ZHANG et al, 2018)(CIOFFI et al, 2001) (SILVA; GUERRA, 2011). O primeiro estudo relacionado a síntese de NPs-Pd foi realizado no ano de 2001, com o desenvolvimento de NPs-Pd por meio de redução eletroquímica, seguida pela deposição sobre a superfície de filmes nanoestruturados de polipirrol (CIOFFI et al, 2001). Outra característica das NPs-Pd, é que na maioria das vezes não são estudadas de forma isolada, mas na forma de materiais suportados (JIANG et al, 2013) (HESHMATPOUR et al, 2012) (YADAV et al, 2012). Entretanto, isso não significa que as NPs-Pd isoladas não possuam boas propriedades, pois, já foi possível comprovar que possuem propriedades catalíticas que nanoestruturas bimetálicas como, Pd/Ni (Paládio/Níquel) e Pd/Ag (Paládio/Prata) na proporção de (1:1), como também são mais eficientes que as NPs-Ag. No estudo anteriormente mencionado as melhores propriedades catalíticas foram apresentadas pelas NPs do tipo Pd/Cu (4:1) no acoplamento C-C do iodo benzeno com estireno (HESHMATPOUR et al, 2012). Corroborando com esse estudo segundo Chunling et al (2011), as NPs Ag-Pd apresentam ótimas atividades catalíticas, as quais são mais eficientes que as NPs-Ag isoladas, e dependendo da proporção tais atividades são ainda mais intensificadas.

Recentemente, NPs-Pd suportadas em óxido de grafeno apresentaram ótima atividade catalítica de nitroaromático e aminoaromáticos em NaBH_4 , a qual o rendimento evidenciado é próximo a 100%. É importante salientar que para decomposição do nitrobenzeno essas NPs podem ser usadas em até seis ciclos consecutivos (ZHANG et al, 2018). Para formação dessas NPs suportadas, basicamente se utiliza o método por impregnação, a qual nuclea-se as NPs separadamente, seguido pelo processo de deposição (YADAV et al, 2012). E dentre os processos encontrados na literatura, destacam-se a síntese verde (ZHANG et al, 2018) e por redução através de NaBH_4 (YADAV et al, 2012).

A síntese verde utiliza-se de extratos de plantas, aos quais proporcionam a redução do íon paládio advindo de um sal como PdCl_2 , cuja a principal vantagem é a utilização de reagentes de baixa toxicidade, acompanhado de um baixo custo. Devido essa síntese utilizar extratos orgânicos quando acompanhada por formação de materiais suportados, geralmente destacam-se no acoplamento de C-C, como também redução de H_2O_2 . (ZHANG et al, 2018) (WANG et al, 2018) (KHAN et al, 2014) (JIANG et al, 2013 a) (MARTIN et al, 2010).

Para síntese por redução por NaBH_4 destaca-se por ser rápida e de apresentar boa morfologia das partículas, na qual o processo de síntese é bem similar ao método clássico, ao qual utiliza-se um sal fonte de íons paládio como o complexo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, e sendo esta forma de sintetiza-las a mais promissoras para o método de impregnação (YADAV et al, 2012).

3 NANOPARTÍCULAS COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS

Em um estudo atual nanotecnológico, observou-se que NPMs modificadas podem ser transportadas de forma induzida para uma determinada região, através de campo magnético aplicado. Um exemplo de materiais que podem ser modificados, são F_3O_4 e F_2O_3 , em que essas ferritas demonstram ser ideais, devido várias propriedades como: superparamagnetismo, toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (PRUCEK et al. 2011). Em outro estudo recente foi comprovado que a ação bactericida das NPs- F_3O_4 -Ag são mais efetivas do que somente às NPs- F_3O_4 e NPs-Ag de forma isoladas (TUNG et al. 2016). Entretanto unir diversas propriedades físico-químicas em NPs híbridas modificadas, é um desafio muito

importante, pois tais materiais têm inúmeras aplicações como: catálise e medicina (TALAPIN et al, 2010) (JIANG et al, 2015) (KWON et al, 2014) (ZHANG et al, 2014). Para essas aplicações destaca-se o desenvolvimento de MNPs do tipo: core-Shell (JIANG et al, 2015), decoradas (CABRERA et al., 2015), heterodímeros (JIANG, 2013 b) e outras.

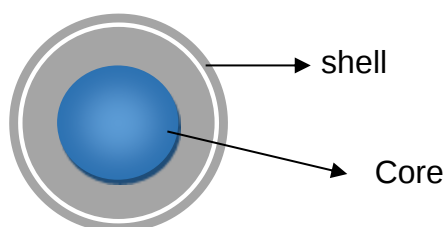
3.1 Nanoestrutura do tipo core-shell

As NPs do tipo core-shell, são partículas compostas por mais de um material (GUOZHONG, 2004). Consistem em um “núcleo” (material interno) revestido por uma “casca” (material externo), na qual essas camadas possuem propriedades significativamente diferentes (GAWANDE et al, 2015). Essas NPs podem ser classificadas a partir do tipo de material presente no revestimento (shell), e no núcleo (core), na qual se dividem em quatro grupos núcleo-casca, sendo eles: inorgânico-inorgânico, inorgânico-orgânico, orgânico-inorgânico e orgânico-orgânico (CHAUDHURI et al. 2012). Com os avanços tecnológicos presentes na atualidade, podemos obter NPs do tipo core@shell (C@S), com as mais diversas morfologias como: cubo, primas, hexágono, octaedros, disco, fios, hastes, tubos e muitas outras. É importante salientar que a formação dessas morfologias depende dos métodos e parâmetros utilizados durante o processo de síntese (LI e t al, 2012). E dentre os métodos de síntese reportados na literatura temos: coprecipitação, microemulsão, solvotermico, decomposição térmica e, outros. (TRAN et al, 2017).

Os métodos anteriormente citados são muito comumente utilizados para obtenção de NPs-Fe₃O₄ (PHONG et al, 2011). Por coincidência NPs-Fe₃O₄ são bastante reportadas na formação de NPs do tipo C@S (TRAN et al,2017) (XIA et al,2013) (Pierretti et al, 2019). Uma das principais estruturas C@S, são formadas a partir a modificação da superfície das NPs-Fe₃O₄ com nanoestruturas metálicas (TRAN et al, 2017). Por exemplo: NPs-Fe₃O₄@Pd e NPs-Fe₃O₄@Au-Pd, as quais são obtidas por meio da redução dos íons metálicos por NaBH₄, seguida pela deposição do material metálico por meio da impregnação. É importante salientar que tais NPs apresentaram ótima atividade catalítica, com ênfase nas Fe₃O₄@Au-Pd, pois, essa modificação bimetálica proporcionou uma eficiência de 99% durante seis ciclos, e tendo como principal vantagem sua fácil reutilização (XIA et al, 2013).

Recentemente foi desenvolvido um catalisador composto por NPs-Fe₃O₄ modificada com polidopamina (PDA) do tipo C@S, com NPs-Pd suportadas na superfície. Este catalisador apresentou ótima atividade catalítica na seletividade de compostos que possuam ligação com acoplamento em C-N (GUO et al, 2019). Por esse motivo e outros em diversos estudos, tais partículas demonstram ser bastante promissoras em estudos catalíticos (GUO et al, 2019) (XIA et al, 2013).

Figura 3 – Representação da NPs do tipo C@S esférica



Fonte: próprio autor (2020)

3.2 Nanoestruturas do tipo decoradas

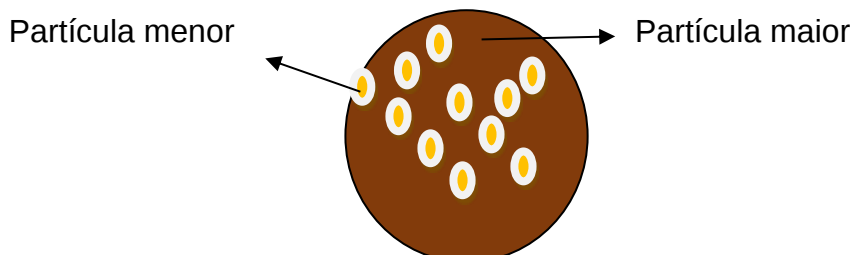
Na literatura as NPs do tipo decoradas, são caracterizadas como NPs as quais são depositadas sobre a superfície de uma partícula de tamanho maior, de forma randômica, em que podem ser obtidas de diversas formas. Entretanto, a produção dessas NPs em suma maioria, consiste basicamente na nucleação de forma indireta. Isso significa que deve-se sintetizar as “sementes” (NPs) separadamente, tendo o cuidado de manter uma diferença significativa no tamanho, a fim de junta-las (CABRERA et al, 2015) (ZHU et al, 2018) (BARICK et al, 2014). Em um estudo recente, demonstrou ser possível obtê-las também de forma direta, sendo as NPs menores sintetizadas e depositadas sobre a superfície das maiores, porém, no mesmo meio (ZHU, et al, 2018).

Um exemplo de NPs decoradas bastante estudadas são as NPs-Fe₃O₄-Au (CABRERA et al, 2014) (YONG. Et al, 2014). Essas NPs híbridas demonstraram-se bastante promissoras ao serem sintetizadas e aplicadas a um sistema de microfluído a base de látex, com a utilização de um chip flexível. O mais importante neste

trabalho, foi o desenvolvimento das NPs-Fe₃O₄-Au sem a presença de polieletrólitos, moléculas surfactantes e tratamentos térmicos, comum em métodos mais antigos (CABRERA, 2014).

É importante salientar que as NPs-Fe₃O₄-Au do tipo decorada também demonstram ser bastante promissoras em aplicações biomédicas, pois, devido a junção das propriedades magnéticas da ferrita (Fe₃O₄) precedida de banda de SPR das NPs-Au, tais NPs tornassem ideias para exames de imagem como tomografias e sondas de dual modo. Esse mesmo estudo também propõe que às NPs-Fe₃O₄-Au também possam ser utiliza-las como nanosonda direcionadas, a fim de se obter imagens de tumores, e além disso, possam ser excelentes carreadores de princípios ativos anticancerígenos, tendo em vista que a modificação da superfície não influencia consideravelmente nas propriedades magnéticas das NPs-Fe₃O₄. (YONG et al, 2014).

Figura 4 – Representação da NPs do tipo decorada



Fonte: próprio autor (2020)

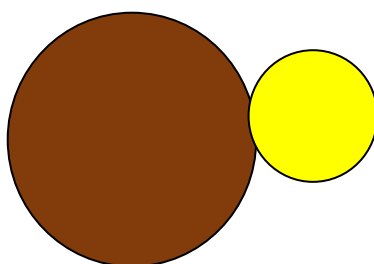
3.3 Nanoestruturas dispostas na forma de heterodímeros

Em muitos trabalhos é possível observar por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que as NPs do tipo heterodímeros são formadas por materiais distintos e de tamanho aproximado, a qual estas NPs estão conectadas uma a outra. Na maioria das vezes as propriedades de cada material são muito distintas (KWON et al, 2014) (JIANG, 2013). Na literatura temos o exemplo de heterodímeros formados por Pt-Fe₃O₄ e Au-Fe₃O₄ aos quais demonstram diversas aplicabilidades na catálise e medicina. Nessa última demonstram ser promissoras em sonda de bioimagem (dual modo), pois os efeitos de ressonância plasmônica do

Au juntamente com as propriedades magnéticas da Fe_3O_4 facilitam a obtenção de imagens de ressonância magnética (WANG et al, 2010) (XU et al, 2008). Em outro estudo as do tipo NPs- Fe_3O_4 -Ag foram investigadas variando a concentração das NPs-Ag durante o processo de impregnação. Nessa investigação também foi possível constatar que uma menor concentração de NPs metálicas no meio é mais favorável a formação de NPs do tipo decorada, e à medida que foi acrescentado mais NPS-Ag, favoreceu a formação de NPs- Fe_3O_4 -Ag do tipo heterodímero. Além disso, destacou que NPs do tipo heterodímero são mais apropriadas para aplicações magneto-ópticas e medicas, pois, as NPs- Fe_3O_4 menores formam heterodímeros com maior facilidade (MARACA et al,2012).

Outro trabalho que destaca aplicações médicas para NPs do tipo heterodímero, foi desenvolvido com NPs do tipo $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ por meio de recozimento térmico, a qual apresentaram um aumento na densidade de elétrons-d à medida que a fase metálica da platina (Pt) foi formada sobre a superfície da Fe_3O_4 . Com isso, tais NPs apresentaram magnetização de alta saturação, sendo essa ideal para aplicações na biomedicina com administração de medicamentos, como também seu uso em aparelhos de ressonância magnética, devido seu comportamento superparamagnético (FIGUEROA et al, 2011).

Figura 5 – Representação da NPs do tipo Heterodímero



Fonte: próprio autor (2020)

3.4 Espectroscopia ultravioleta e no visível (UV-Vis)

A espectrofotometria de UV-Vis dentre as técnicas analíticas, é uma das mais utilizadas. Os principais motivos relacionados ao emprego da técnica, decorrem devido um custo consideravelmente baixo, e ser possível realizar diversas análises

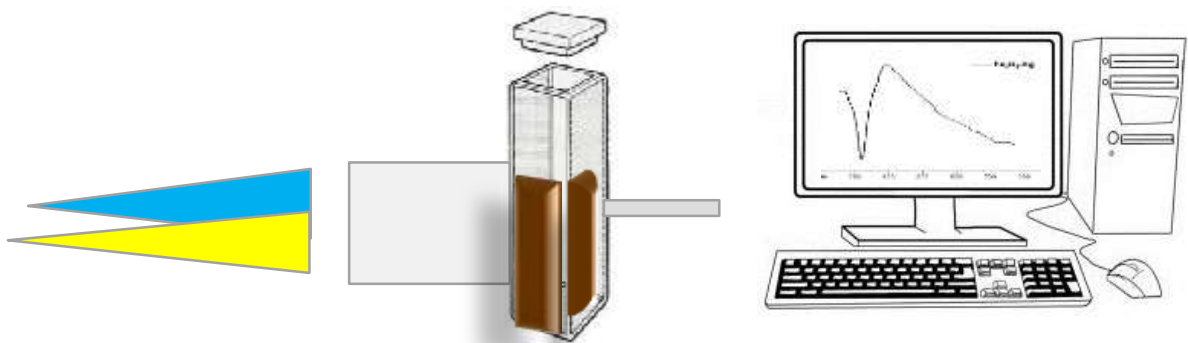
em um único dia, e por fim, apresenta diversas aplicações (ROCHA ; TEXEIRA, 2004).

A técnica é fundamentada na lei de Lambert-Beer, cujo seu desenvolvimento matemático baseou-se na absorção de energia eletromagnética pela amostra analisada, a qual pode estar no estado líquido, gasoso e sólido. Na linguagem matemática o que foi dito anteriormente é representado pela seguinte equação abaixo: (ROCHA ; TEXEIRA, 2004).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc$$

Onde A representa a absorbância, I_0 a intensidade da radiação monocromática a qual é incidida sobre a amostra, e ϵ representa a absorvidade molar, em que está relacionada intimamente com a característica do material, conhecida como espécie absorvente. O termo c representa a concentração do absorvente, e já o termo b representa o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz emitido pelo espectrofotômetro. Logo abaixo tem-se a ilustração representativa do funcionamento desse equipamento na Figura abaixo: (ROCHA ;TEXEIRA, 2004).

Figura 6 – Representação do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Vis



Fonte: próprio autor (2020)

3.5 Difração de Raios-X

A difração de raios-X se caracteriza como uma interação eletromagnética entre os raios incididos sobre amostra e estrutura cristalina desta última (FRIEDRICH; KINIPPING; LAUE, 1913). O primeiro estudo sobre esses raios se deu por volta de 1912 como o pesquisador Max Laue ao discutir a propagação da luz em cristais com a ajuda de P. P. Edwald. (LIMA, 2006). Os dois conseguiram obter o primeiro difratograma de raios-X, fato este que deu origem a primeira teoria sobre o assunto (FRIEDRICH; KINIPPING; LAUE, 1913). Novas descobertas foram adquiridas a partir dos estudos de W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg (BRAGG; BRAGG, 1913). Nos experimentos realizados pelos dois foi possível determinar que o feixe de Raios-X normal incidido ao plano de difração, gera um feixe difratado, e assim o feixe transmitido adquiriria um valor de duas vezes o incidente (ECKERT, 2012). Essa teoria é expressa pela equação (1) abaixo:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Onde na expressão d_{hkl} caracteriza distancia interplanar , λ o comprimento de onda incidido dos raios-X, n o número de reflexões e por último o ângulo de dispersão θ . Em especifico para os cristais das ferritas do grupo espinal inverso, a distância interplanar é obtida pela seguinte equação (CULLYTY, 2001):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l são os índices de miller.

Ao utilizar a lei de Bragg duas propriedades são envolvidas com os índices de Miller sendo: A orientação dos planos e o espaçamento entre eles como é observado na equação 2 (LIMA, 2006). Para que a Lei de Bragg seja respeitada, é necessário que experimentalmente seja mantido o ângulo de incidência constante e varie o comprimento de onda, ou que seja realizado o experimento na ordem inversa. Os métodos que tendem a respeitar essa lei são: Laue e Debye Scherrer (CULLYTTY, 2001). Esse método foi criado pelos pesquisadores Perter Debye

(orientador) Scherrer ao analisar amostras de pó fino. Esse último derivou sua equação para condições ideais, considerando que o feixe de raios-X fosse perfeitamente paralelos, infinitamente estreito e monocromático. A derivação deu origem a seguinte equação.

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

onde D_{hkl} é o tamanho do cristalito, hkl como vimos anteriormente são os índices de Miller, K é um fator numérico ao é designado para caracterizar a forma do cristalito, λ comprimento de onda dos raios-X, β_{hkl} é a largura (largura a meia altura) do pico de difração de raios-X em radianos, e por fim temos o θ referente ao ângulo de Bragg. É importante salientar que na maioria das vezes o valor de K é considerado como 0,9, pois designa partículas esféricas ou com ausência de mais informações (Holzwarth ; Gibson, 2011).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Reagentes

Cloreto férrico hexahidratado 99% ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto ferroso tetra hidratado 99% ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ácido tetracloroáurico 99,9 % (HCl_4Au) e o sal tetracloropaladato de sódio 99,99% (Na_2PdCl_4) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, os reagentes ácido clorídrico 37% (HCl), ácido nítrico 65% (HNO_3), hidróxido de Sódio 98% (NaOH), ácido sulfúrico 98% (H_2SO_4), nitrato de prata 99,98% (AgNO_3) foram adquiridos da Dinâmica, enquanto o borohidreto de sódio 98% (NaBH_4) foi adquirido da Vetec. É importante salientar que as soluções foram preparadas a partir da diluição em água ultra-pura (Milli-Q 18,2 M Ω cm) sem que houvesse tratamento prévio desses reagentes.

4.2 Instrumentação

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Para obtenção dos espectros das suspensões das nanoestruturas obtidas foi utilizado um espectrofotômetro (Agilent, modelo Cary 60), no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm, utilizando uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 1 cm. A técnica de surgimento da nanotecnologia basicamente iniciou com o visionário Caltech, Richard espectroscopia UV-Vis também foi utilizada para monitorar a estabilidade temporal das NPs-Ag por um período de 24h. As Análises foram realizadas no LIMAV – (Laboratório interdisciplinar de materiais avançados)

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas por meio de um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo 6000, o qual é equipado com fonte de cobre, cuja a varredura utilizada foi de 0 a 75 (2θ deg.) de voltagem 40 kv e corrente 30 mA.

Essa técnica foi utilizada para determinação da estrutura cristalina das nanoestruturas de NPs-Fe₃O₄, NPs-Ag, NPs-Fe₃O₄-Ag e NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd, como também comprovar a presença de NPs metálicas sobre a superfície dessas duas últimas. Além disso, tal técnica foi utilizada na determinação do diâmetro médio estimado das NPs-Fe₃O₄ e NPs-Ag, por meio do método matemático de Debye-Scherrer através da equação 3 abaixo:

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

Onde:

$D_{(hkl)}$ = Diâmetro médio;

K = Constante K (0,94 consideração dos cristalitos como esférico ou quase esféricos);

λ = Comprimento de onda de Raio-X do aparelho (1,54178 valor tabelado para fonte de cobre);

$\beta_{(hkl)}$ = Largura do pico a meia altura (FWHM);

$\cos \theta$ = Cosseno de θ , referente a posição 2θ do pico;

Análises forma realizadas no LIMAV – (Laboratório interdisciplinar de materiais avançados), UFPI.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Por meio das análises de MET obteve-se imagens das NPs-Fe₃O₄ e NPs-Ag, as quais foram obtidas por meio de um microscópio FEI Tecnai G2 F20 operado a 200 kV. Por meio das imagens obtidas pôde-se determinar morfológica das NPs-Ag e NPs-Fe₃O₄, bem como os respectivos diâmetros das NPs com o auxílio de um software livre de processamento de imagens chamado ImagemJ, ao qual foi bem ajustado conforme a lei de distribuição de log-normal (Equação 4). Além disso, foram

confrontos os diâmetros médios obtidos por meio da DRx e MET, por meio da equação 5.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right] \quad (4)$$

$$d_{Rx} = d_0 \exp(2,5s^2) \quad (5)$$

Onde:

d_0 = Diâmetro médio obtido por meio do ajuste de log-normal ;

s = Polidispersão da NPs;

d_{xr} = Diâmetro provável da NPs.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica, USP.

4.2.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para determinação da composição química das amostras de NPs-Fe₃O₄-Ag e NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd, as análises de FRX foram realizadas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca PNalytical, modelo 6000, cujo funciona na frequência de 47-63 Hz, voltagem 50 kv (90-240 Volts) e corrente de 3 mA com potência máxima de 15 W.

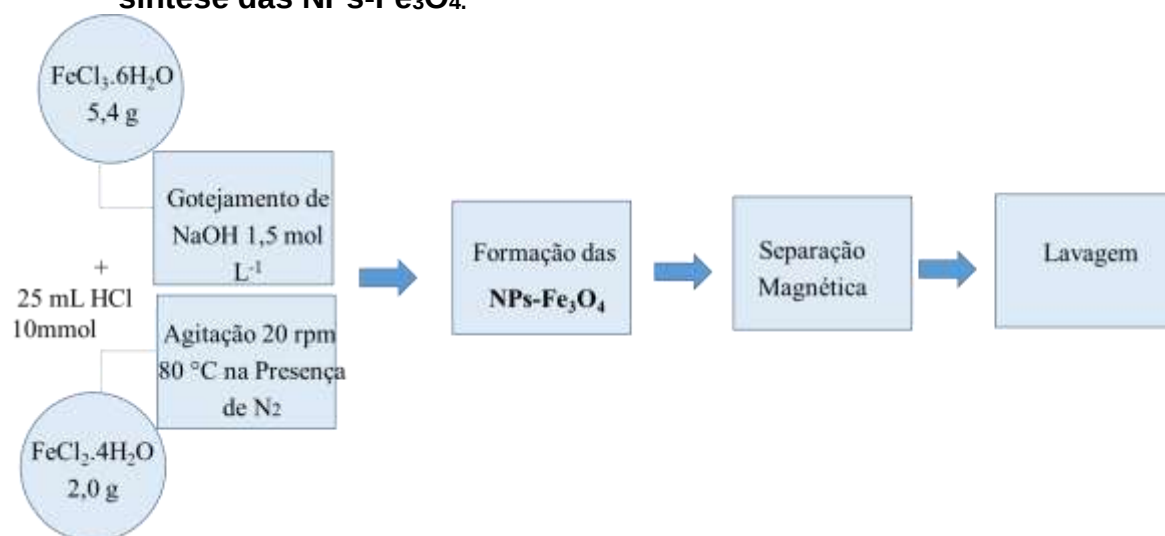
As análises forma realizadas no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios – X, IFPI.

4.3 Síntese das NPs-Fe₃O₄

A síntese das NPs-Fe₃O₄ foi realizada através do método de coprecipitação. Para isso, foram utilizados 5,4 g de FeCl₃.6H₂O e 2,0 g de FeCl₂.4H₂O, aos quais foram dissolvidos em 25 mL de uma solução recém-preparada de HCl 10 mmol.L⁻¹. Em seguida, essa solução ácida contendo os sais de Fe II e III foi mantida em um ambiente inerte, proporcionada pela introdução do gás N₂. Depois, sob agitação de 20 rpm e temperatura de 80°C, gotejou-se lentamente 250 mL da solução de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ ao meio reacional com pH entre 9 e 10. Após a formação das NPs-Fe₃O₄

em suspensão aquosa, utilizou-se um imã para decantá-las, em seguida, separá-las do sobrenadante. Essa última etapa, definida como processo de lavagem, foi realizado até que a suspensão das NPs-Fe₃O₄ atingisse pH próximo a 7.0. Na Figura 7, observa-se o fluxograma com as etapas empregadas na síntese das NPs-Fe₃O₄.

Figura 7 - Fluxograma apresentando as etapas utilizadas na síntese das NPs-Fe₃O₄.



Fonte: próprio autor (2020)

4.4 Síntese das NPs-Ag

NPs-Ag foram sintetizadas empregando uma adaptação do método de Brust (MARTIN et al, 2010). Para isso, prepararam-se três soluções estoque, sendo a primeira formada a partir da mistura equimolar de HNO₃ e AgNO₃ 50 mmol.L⁻¹ (Solução I) e, a segunda, a partir da mistura equimolar de H₂SO₄ e AgNO₃ 50 mmol.L⁻¹ (Solução II). A terceira e última solução estoque (Solução III) foi composta por uma mistura equimolar de NaOH e NaBH₄ 50 mmol.L⁻¹. Durante a obtenção das NPs-Ag, empregaram-se duas rotas de síntese, as quais fizeram o uso separadamente de HNO₃ e H₂SO₄, sendo posteriormente denominadas Rotas 1 e 2, respectivamente. Para a Rota 1, como apresentado na Tabela 1, prepararam-se 4 tubos de ensaio (tubos 1, 2, 3 e 4) contendo respectivamente 19,4, 19,2, 19,0 e 18,8 mL de água. Depois, 200 µL da Solução I foram adicionados separadamente em cada tubo de ensaio, seguido de uma rápida homogeneização do meio reacional.

Em seguida, como indicado na quarta coluna da Tabela 1, para cada tudo de ensaio, adicionaram-se diferentes volumes da Solução III até o volume final de 20 mL. Esse último levou à imediata mudança da coloração do meio, indicando a formação das NPs-Ag em suspensão aquosa. De forma similar, para a Rota 2, obedeceu-se a mesma sequência apresentada na Rota 1, entretanto utilizou-se a Solução II ao invés do uso da Solução I (veja a Tabela 2). Para melhor entendimento da obtenção das NPs-Ag, veja a Figura 8.

Tabela 1. Variação do volume da Solução III empregada na síntese das NPs-Ag via Rota 1.

Amostras	Tubos de Ensaio	Volume da Solução (µL)	Volume da Solução I (µL)	Volume da Solução III (µL)	Volume de Água (mL)	Volume Final (mL)
/400	1	200	400		19,4	20
/600	2	200	600		19,2	20
/800	3	200	800		19,0	20
/1000	4	200	1000		18,8	20

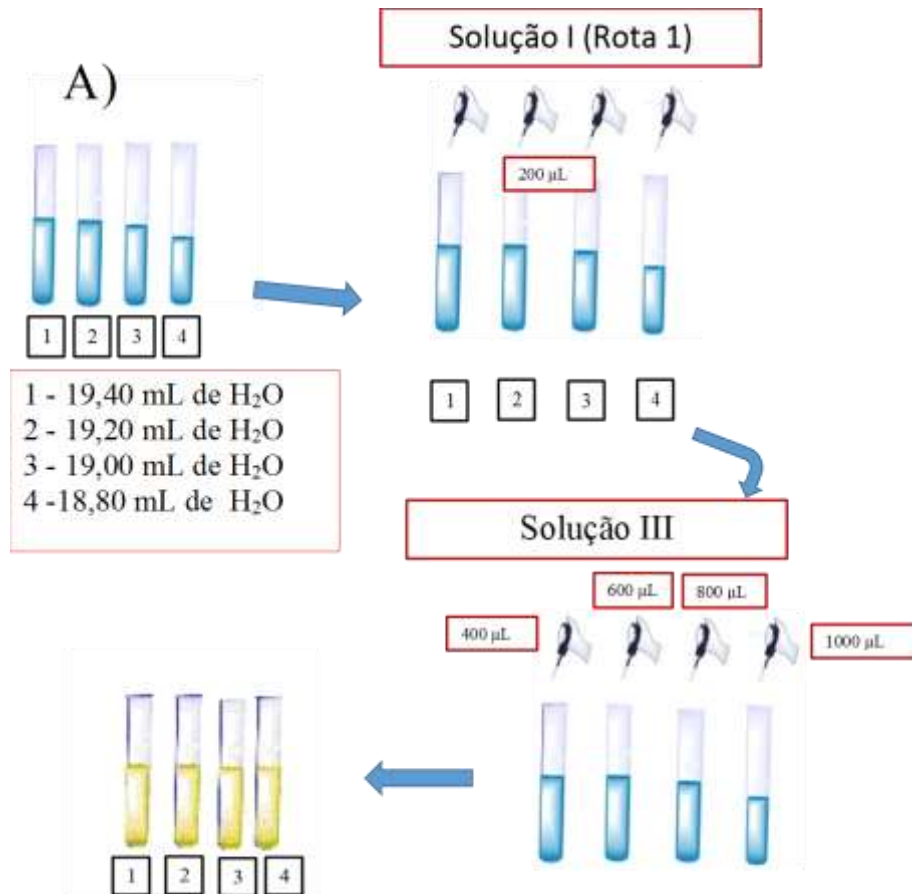
Fonte: próprio autor (2020)

Tabela 2. Variação do volume da Solução III empregado na síntese das NPs-Ag via Rota 2.

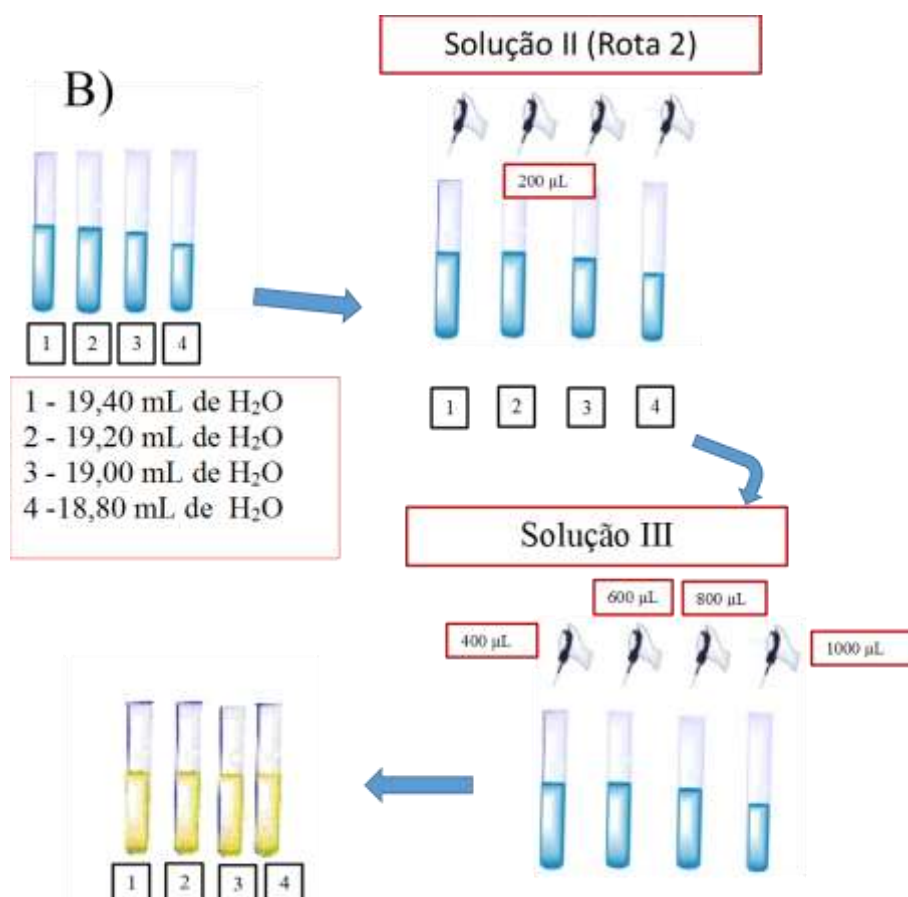
Amostras	Tubos de Ensaio	Volume da Solução (µL)	Volume da Solução II (µL)	Volume da Solução III (µL)	Volume de Água (mL)	Volume Final (mL)
/400	5	200	400		19,4	20
/600	6	200	600		19,2	20
/800	7	200	800		19,0	20
/1000	8	200	1000		18,8	20

Fonte: próprio autor (2020)

Figura 8 - Esquema com as etapas de síntese utilizadas para obtenção das NPs-Ag *via* Rotas 1 A) e 2 B).



Fonte: próprio autor (2020)

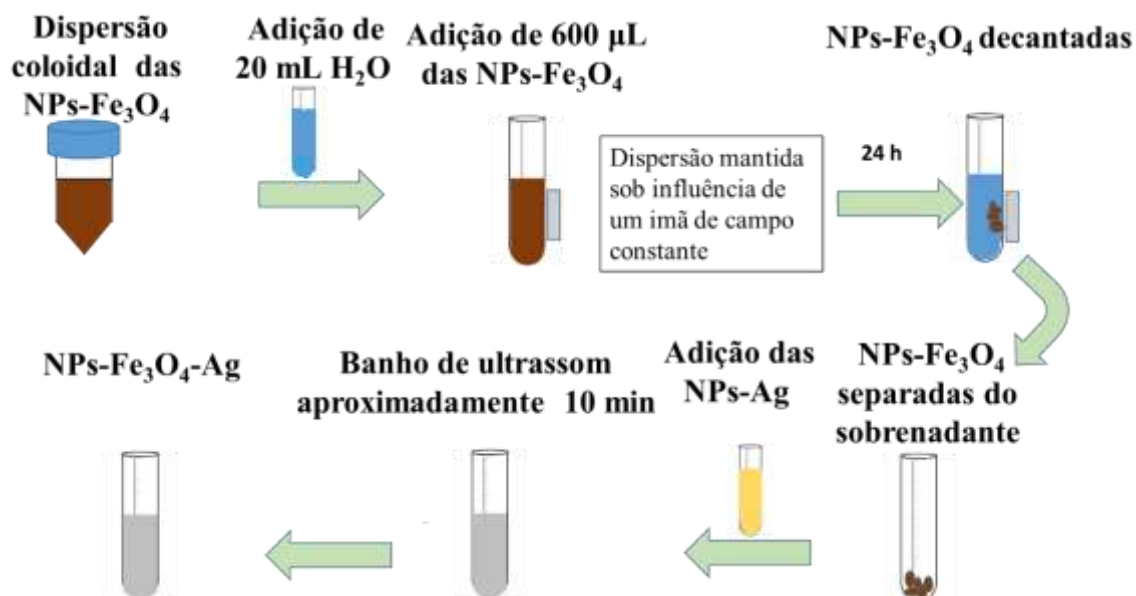


Fonte: próprio autor (2020)

4.5 Obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag (primeira etapa)

As NPs-Fe₃O₄-Ag foram obtidas através da modificação *ex situ*, a qual foi baseada na metodologia reportada por Melo et al (2019) como ilustrado na Figura 9. Para isso, primeiramente, adicionaram-se 600 µL da dispersão estoque de NPs-Fe₃O₄ em um tubo de ensaio contendo 20 mL de água. Em seguida, as NPs-Fe₃O₄ foram decantadas por meio de um campo magnético constante aplicado por 24 horas. Depois desse processo, separam-se as NPs-Fe₃O₄ precipitadas do sobrenadante, seguido do descarte desse último. Separou-se 20 mL da dispersão de NPs-Ag recém preparada, a qual foram transferidas para o tubo de ensaio contendo as NPs-Fe₃O₄. Por fim, a dispersão final contendo uma mistura das NPs-Ag com as NPs-Fe₃O₄ foi mantida em banho de ultrassom por aproximadamente 10 minutos, levando à formação das NPs-Fe₃O₄-Ag. Para uma mesma amostra de NPs-Fe₃O₄-Ag, esse processo de ancoramento das NPs-Ag sobre a superfície das NPs-Fe₃O₄ foi realizado em triplicata, a fim de obter um revestimento metálico uniforme.

Figura 9 - Esquema ilustrativo apresentando as etapas de modificação da superfície das NPs-Fe₃O₄ para obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag.



Fonte: próprio Autor (2020)

4.6 Síntese das NPs-Au e NPs-Pd (segunda etapa)

Para síntese das NPs-Au e NPs-Pd empregou-se uma rota similar a Rota de síntese 1, a qual foi empregada para síntese de NPs-Ag mais homogêneas. Para isso, prepararam-se duas soluções estoque, sendo a primeira formada a partir da mistura equimolar de HCl e HAuCl₄ 50 mmol L⁻¹ (Solução IV) e, a segunda, a partir da mistura equimolar de HCl e Na₂PdCl₄ 50 mmol L⁻¹ (Solução V). Tendo em vista que a relação volumétrica (Solução I/Solução III) para a síntese das NPs-Ag via Rota 1 foi de 200 µL da Solução I para 600 µL da solução III, aplicou-se a mesma relação as NPs-Au e NPs-Pd, porém empregando respectivamente as Soluções IV e V em vez da Solução I. Para a síntese separaram-se dois tubos de ensaio rotulados de 1 e 2. Desta forma, foram adicionados 19,2 mL de água a cada tubo, seguida pela adição de 200 µL da Solução IV no tubo de ensaio de numeração 1 e, também, da adição de 200 µL da Solução V no tubo de ensaio de numeração 2. Por fim, como indicado na Tabela 3, para cada tubo de ensaio adicionaram-se 600 µL da Solução III previamente preparada, levando a obtenção das NPs-Au e NPs-Pd em suspensão coloidal. Para melhor entendimento veja o que esquema de obtenção das NPs representado na Figura 10.

Tabela 3. Proporção volumétrica empregada na síntese das NPs-Ag *via* rota 1 (Amostra II), aplicada a Síntese de NPs-Au e NPs-Pd.

Amostra	Tubo ensaio	de	Volume da Solução	da	Volume da Solução III	Volume de Água	Volume Final
/600 Au	1		200 μ L (Solução IV)		600 μ L	19,2	20 mL
/600 Pd	2		200 μ L (Solução V)		600 μ L	19,2	20 mL

Fonte: próprio autor (2020)

Figura 10 - Esquema ilustrativo apresentando as etapas de síntese empregadas nas sínteses (NPs-Au) A e (NPs-Pd) B.



Fonte: próprio autor (2020)

4.7 Obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd.

As NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd foram obtidas também por meio da modificação *ex situ*, metodologia a qual é reportada nos estudos (MELO et al, 2019). Como apresentado na Figura 11, adicionaram-se 600 μ L da dispersão estoque de NPs-Fe₃O₄ em um tubo de ensaio, seguida pela adição de 20 mL de água deionizada. Em seguida a dispersão foi mantida sob ação de campo magnético constante durante 24 horas, a fim de decantar todas as NPs-Fe₃O₄ em dispersão. Realizou-se a

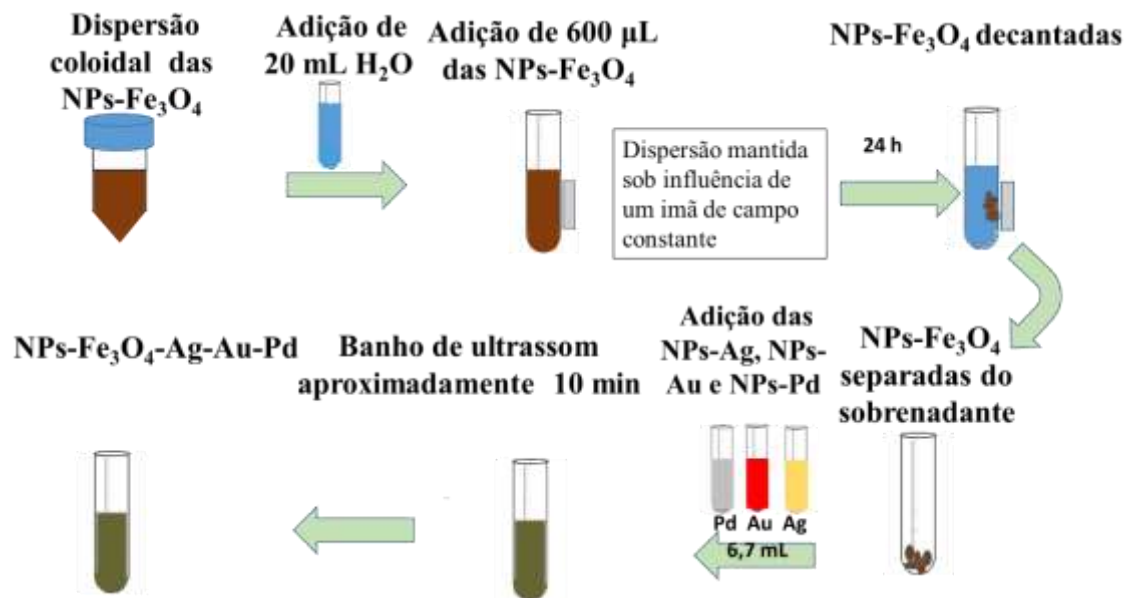
separação das NPs-Fe₃O₄ do sobrenadante, seguido pelo descarte desse último. Devido a ação do HCl sobre os íons Ag⁺, sintetizou-se separadamente as NPs-Ag, NPs-Au e NPs-Pd para evitar a formação de cloreto de prata (AgCl). Contudo, com intuito de manter a proporção volumétrica de 20 mL de NPs metálicas como aplicado na obtenção das NPs- Fe₃O₄-Ag, determinou-se as proporções volumétricas apresentadas na Tabela 4. Na etapa de síntese das Nanoestruturas metálicas separou-se 3 tubos (1, 2 e 3) de ensaio, a qual foram adicionados 6,4 mL de água. Além disso foram adicionados 67 µL da solução I ao primeiro, para o segundo 67 µL da solução IV e ao último 67 µL da solução V, como descrito na tabela 4. Após a agitação manual das soluções contidas nos tubos de ensaio, foram adicionados aos tubos 1, 2 e 3 200 µL da solução III, a qual levou a mudança de coloração do meio reacional. Por fim, tendo em vista que as NPs metálicas (Ag, Au e Pd) foram sintetizadas de forma rápida, adicionou-se as dispersões de forma simultânea ao tubo de ensaio contendo as NPs-Fe₃O₄, a qual foi mantida em um banho de ultrassom por aproximadamente 10 min, proporcionando a modificação com nanoestruturas de Ag, Au e Pd.

Tabela 4. Proporção volumétrica de dispersão metálica empregada na síntese das NPs- Fe₃O₄-Ag-Au-Pd

Tubos de Ensaio	Volume da Solução	da	Volume da Solução III	Volume de Água	Volume Final de cada tubo (1, 2 e 3)	Volume final das dispersões metálica (Soma dos volumes dos tubos 1, 2 e 3)
1	67 µL Volume da Solução I Ag		200 µL	6,4 mL	6,667 mL	
2	67 µL Volume da Solução IV Au		200 µL	6,4 mL	6,667 mL	20 mL
3	67 µL Volume da Solução IV Pd		200 µL	6,4 mL	6,667 mL	

Fonte: próprio autor (2020)

Figura 11 - Esquema ilustrativo apresentando as etapas de modificação da superfície das NPs-Fe₃O₄ para obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd



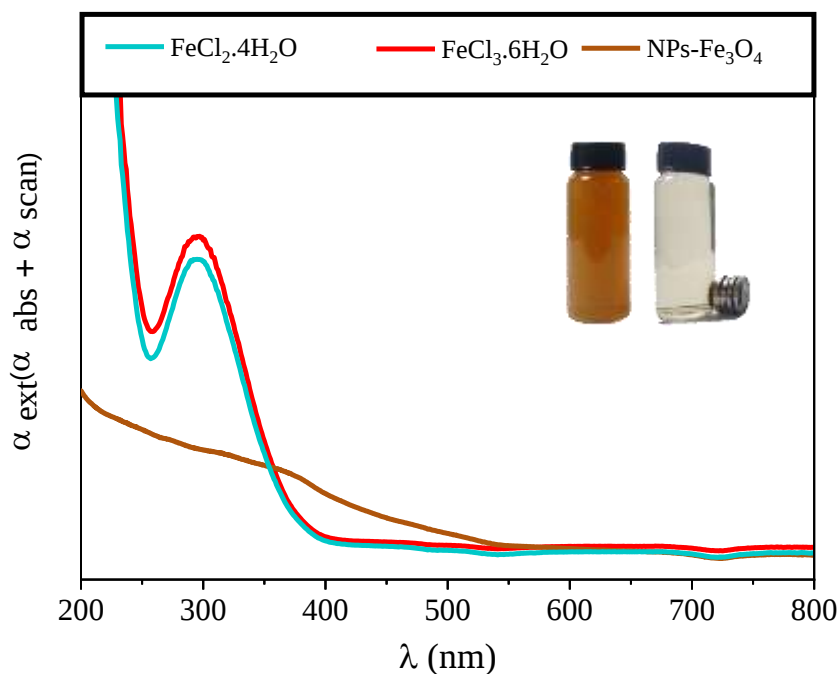
Fonte: próprio autor (2020)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização das NPs-Fe₃O₄

Realizou-se a adição de forma lenta da base forte (NaOH 1,5 mol.L⁻¹), até que o meio atingisse pH entre 9 e 10, a fim de favorecer a formação da fase espinal inversa das NPs-Fe₃O₄. Esse sistema foi mantido sob agitação vigorosa de 20 rpm, tendo como propósito minimizar variações de temperatura e concentração dos reagentes. No fim do processo o precipitado obtido apresentou uma coloração marrom em destaque na Figura 12, foi submetido a sucessivas lavagens, para posteriormente ser modificado com nanoestruturas de Ag, Au e Pd.

Figura 12 – Espectros de UV-Vis das soluções precursoras FeCl₃.6H₂O (linha vermelha) e FeCl₂.4H₂O (linha azul) e das NPs-Fe₃O₄ (linha marrom). Em destaque as dispersões coloidais das NPs-Fe₃O₄, antes e após aplicação do campo.

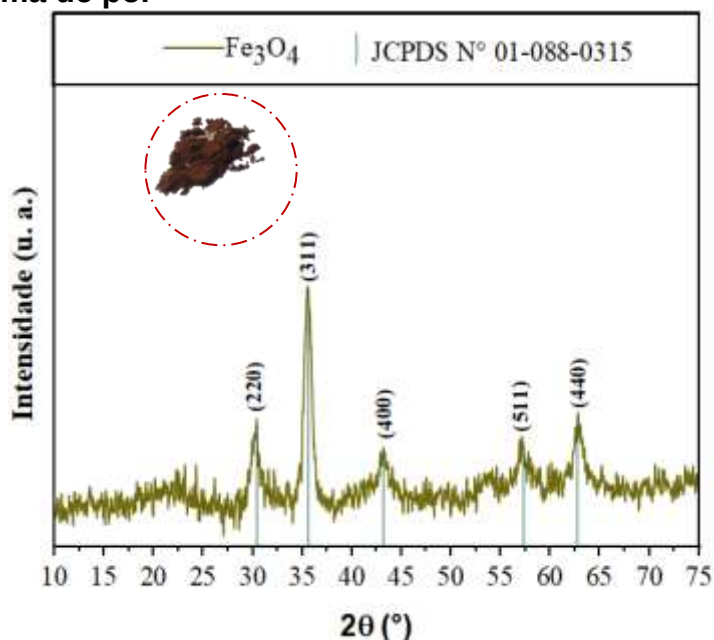


Fonte: próprio autor (2020)

Por meio da técnica de Espectroscopia UV-Vis, foi possível comprovar a formação das NPs- Fe_3O_4 em solução aquosa. Na Figura 12 os espectros das soluções precursoras de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (linha vermelha) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (linha azul) apresentam uma banda de absorção máxima em aproximadamente 295 nm, a qual esse comportamento caracteriza a interação dos íons hidratados em meio aquoso, como visto no estudo de Jadhav et al. (2018) que reporta em síntese verde de nanopartículas de Fe_3O_4 por oxidação fotoquímica de FeCl_2 . Ainda na Figura 12, o espectro das NPs- Fe_3O_4 apresenta absorção contínua entre a faixa de 200 a 800 nm, não evidenciando assim qualquer banda de absorção nesse intervalo. Entretanto, no intervalo de 300 a 400 nm, notou-se um “ombro” característico das NPs- Fe_3O_4 , evidenciando assim a redução dos íons Fe II e III em solução. Nossos resultados estão de acordo com os estudos de Yew et al. (2016) e Basavegowda et al (2014). Além disso, as NPs- Fe_3O_4 sintetizadas em suspensão aquosa apresentaram excelente magnetização, comprovado após aplicação do campo magnético externo, em destaque na Figura 12, a qual pode-se observar aglomeração das NPs próximas ao ímã e solução transparente.

O difratômetro de raios-X (DRX) do pó seco em estufa e macerado de NPs- Fe_3O_4 é exibido na Figura 13, foi utilizado para identificar a estrutura cristalina, diâmetro e parâmetros de rede das NPs- Fe_3O_4 . Nota-se que as reflexões de Bragg observadas em 30° , 35° , 43° , 57° e 62° . Por meio do banco de dados PDF2 do programa *high score*, foram extraídas informações qualitativas referente ao padrão JPDFS 01-088-0315 que os picos correspondem aos planos (220) (311) (400) (511) (440) respectivamente, determinamos o diâmetro médio do cristalito aplicando-se o método de Debye Scherrer (Equação 3) (KLUG et al, 1974). Esse método consiste em um ajuste de pico com função Pseudo-Voigt 2 para encontrar a largura a meia altura (FWHM) ou B . O ajuste foi aplicado ao pico de maior intensidade, este localizado em 35° e determinamos um diâmetro de 13,85 nm. Além disso, na Tabela 5 estão os valores dos parâmetros de rede $\langle a \rangle$ extraídos do padrão indexado para as NPs- Fe_3O_4 . Esse valor de parâmetro de rede se equiparado ao tabelado pela *American Society for Testing and Materials* pode-se constatar que estão em comum acordo, tendo em vista que são valores aproximados. Ainda na Tabela 5 é possível encontrar os valores das distâncias interplanares com os respectivos planos de difração identificados na ficha cristalográfica.

Figura 13 – Difratoograma das NPs-Fe₃O₄, obtidas pelo método de coprecipitação com picos de refração referente aos planos (220), (311), (400), (511) e (400). Em destaque NPs-Fe₃O₄ em forma de pó.



Fonte: próprio autor (2020)

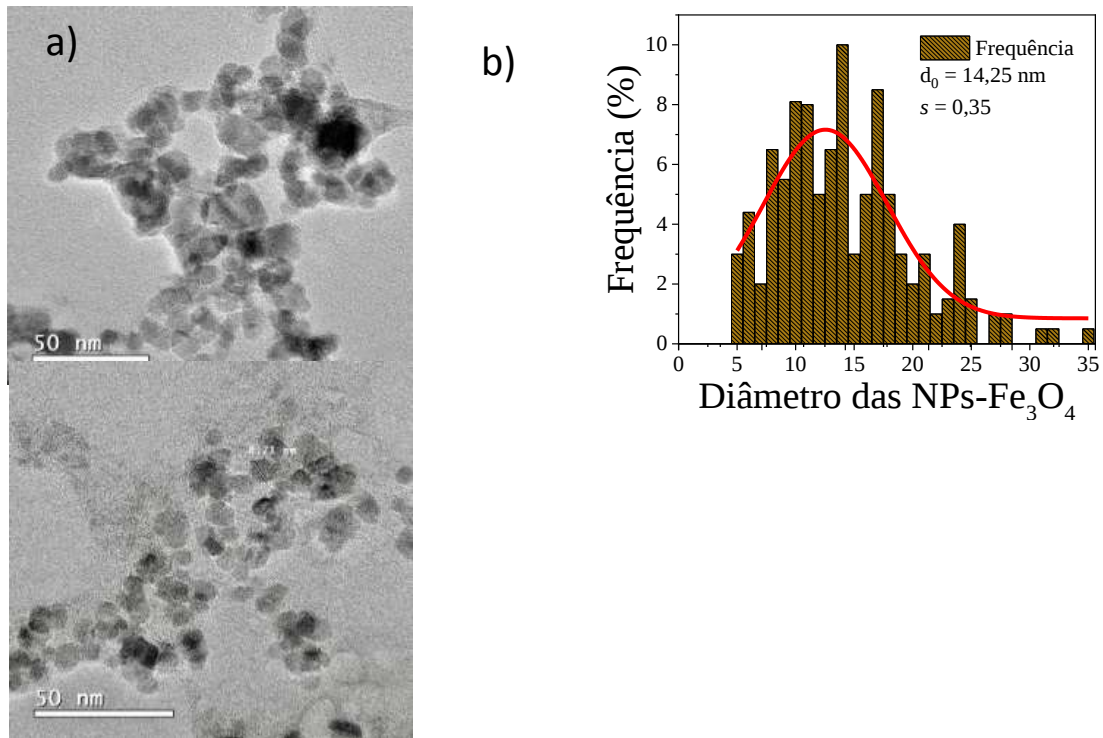
Tabela 5. Comparação entre os parâmetros de rede das NPs- Fe₃O₄ em relação ao tabelado pela ASTM.

Parâmetro	$\langle a \rangle^{\text{exp}}$ (nm)	ASTM (nm)	Planos	Distância interplanar (nm)
$a = b = c$	0,83750	0,8396	(220)	0,29
			(311)	0,25
			(400)	0,20
			(511)	0,16
			(440)	0,15

Fonte: SASAKI, 1997

A MET foi utilizada para avaliar a morfologia e o tamanho médio das NPs-Fe₃O₄. Na Figura 14 observa-se que as NPs-Fe₃O₄ apresentaram uma morfologia quase esférica. Além disso, após a contagem de 100 NPs, o histograma de ajuste de log-normal na Figura 14 obtido por meio da equação 2 (tópico 4.2.3), revelou um diâmetro médio de 14,25 nm com polidispersão de 0,35 que caracteriza a largura associada a distribuição.

Figura 14 – a) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das NPs-Fe₃O₄ de morfologia quase esférica. b) Histograma de ajuste de log-normal de distribuição de diâmetro das NPs-Fe₃O₄, a qual apresentou um diâmetro médio de 14,25 nm.



Fonte: próprio autor (2020)

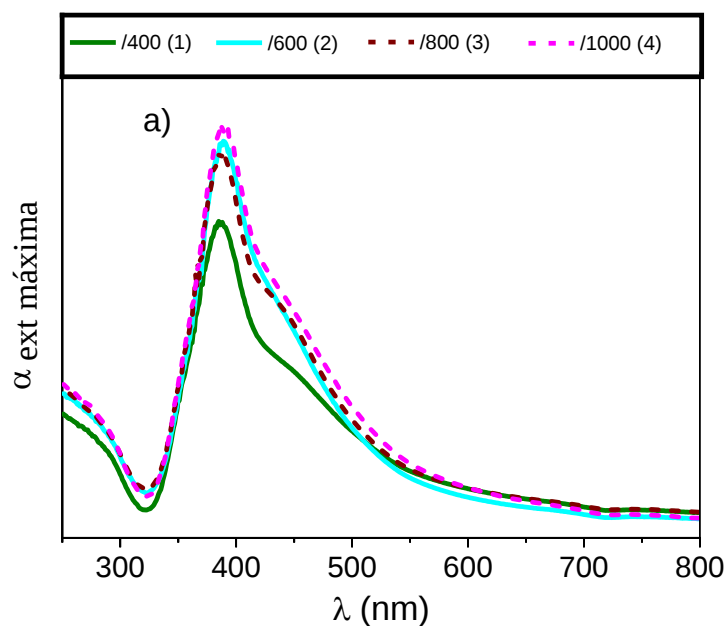
5.2 Síntese e caracterização das NPs-Ag

As NPs-Ag foram sintetizadas por meio de uma adaptação do método de Brust, ou mais comumente chamado de método de redução química (MARTIN, 2010). Para a síntese das NPs-Ag como descrita na parte experimental, empregaram-se duas rotas (Rota 1 e Rota 2).

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para comprovar a formação das NPs-Ag por meio da utilização das soluções (I e II) as quais continham íons Ag. Na figura 15 estão contidos os espectros das amostras de NPs-Ag sintetizadas nos tubos de ensaio 1, 2, 3 e 4 (Rota 1), as quais foram obtidas por meio da adição de diferentes volumes de agente redutor, sendo esses /400, /600, /800 e /1000 μL respectivamente. Nessa mesma figura é possível observar que a análise de UV-Vis da solução precursora de $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ 50 mmol.L^{-1} exibiu somente uma banda de absorção em 290 nm associada aos íons Ag^+ dispersos em solução aquosa, e corroborando assim com os resultados de Erjaee et al (2017), em que antes de realizar a síntese verde com extratos de *Chamaemelum*, a solução de AgNO_3 apresentou absorção em aproximadamente 290 nm.

Após a adição da solução III foi possível observar uma mudança imediata do meio incolor para amarelo das soluções contidas nos tubos 1, 2, 3 e 4 como exibido em destaque na figura 15, em que essa mudança indica a redução dos íons Ag. A análise de UV-Vis dessas amostras evidenciou bandas de SPR em torno 386 a 390 nm, cujo os valores específicos para cada amostra são exibidos na tabela 6. Esse comportamento de incolor a amarelo, também é evidenciado nos estudos de Melo et al (2012) e Solomon et al (2007), em que sintetizaram as NPs-Ag por meio de redução química, realizada pelo agente redutor NaBH_4 , utilizando-se do método denominado de clássico. Em seus resultados as NPs-Ag apresentaram banda de SPR em torno de 400 nm, e além disso ao verificarem a influência da concentração de NaBH_4 e AgNO_3 aplicados no processo de síntese diferentes morfologias e índices de agregação surgiram.

Figura 15 – a) Espectro de UV-Vis da solução precursora contendo íon prata AgNO_3 (linha Azul) e das NPs-Ag obtidas via rota de síntese empregando HNO_3 (linhas verdes), variando a concentração de borohidreto em /400 /600 /800 /1000 μL . b) Dispersões coloidais de nanopartículas de prata pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH_4 , em meio a ácido nítrico (Rota 1).



Fonte: próprio autor (2020)

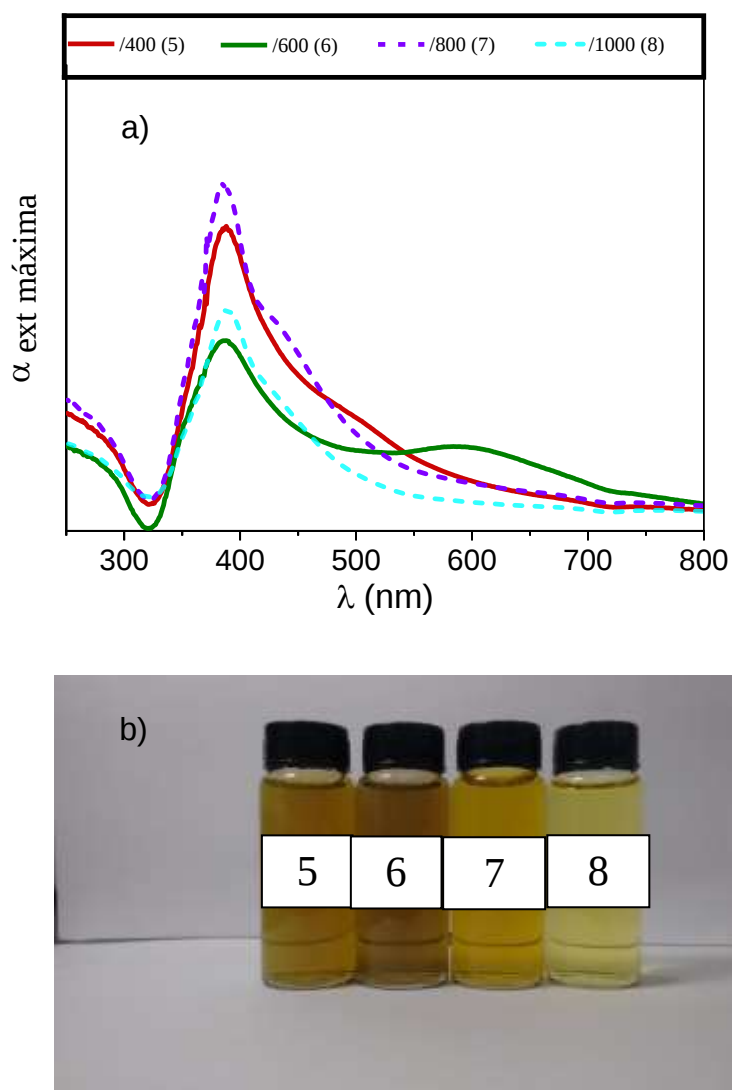
Tabela 6. Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras /400 / 600 / 800 e /1000 μL sintetizadas em meio ao ácido nítrico (HNO_3).

Amostra	Comprimento de Onda máximo (nm)
/400 (1)	386
/600 (2)	389
/800 (3)	384
/1000 (4)	390

Na Figura 15, os espectros de UV-Vis das NPs-Ag das amostras I, II, III e IV representados pelas linhas verdes, exibem banda de SPR com perfil estreito aos quais indicam NPs pequenas com baixa polidispersão, e sendo esta característica inicialmente promissora para modificação das NPS-Fe₃O₄ (MELO et al, 2019) (MELO et al, 2012).

Na figura 16 estão contidos os espectros das amostras de NPs-Ag dos tubos de ensaio 5, 6, 7 e 8 (Rota 2), em que foram obtidas por meio da adição de diferentes volumes de agente redutor, sendo esses: 400, 600, 800 e 1000 µL respectivamente. Na figura ainda é exibido o espectro de UV-Vis da solução de H₂SO₄ + AgNO₃ 50 mmol.L⁻¹ com uma banda de absorção em 290 característica da dispersão dos íons Ag⁺. Resultado este que está de acordo com os estudos de Erjaee et al (2017). Após a análise da solução precursora, a adição de diferentes volumes (400, 600, 800 e 1000 µL) de agente redutor nos tubos de ensaio levou a formação das NPs-Ag. A análise por UV-vis dessas amostras exibiu banda de SPR máxima em torno 384 a 389 nm. Os valores específicos para cada amostra estão contidos na tabela 7. A adição de agente redutor anteriormente mencionada proporcionou a mudança imediata do meio de incolor a amarelo como exibido em destaque na figura 16, indicando a redução dos íons Ag⁺ (MELO et al 2012) (SOLOMON et al 2007).

Figura 16 – a) Espectro de UV-Vis da solução precursora contendo íon prata AgNO_3 (linha Azul) e das NPs-Ag obtidas via rota de síntese empregando H_2SO_4 (linhas vermelhas), variando a concentração de borohidreto em 400, 600 μL , 800, 1000 μL . b) Dispersões coloidais de nanopartículas de prata pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH_4 , em meio a ácido sulfúrico (Rota 2).



Fonte: próprio autor (2020)

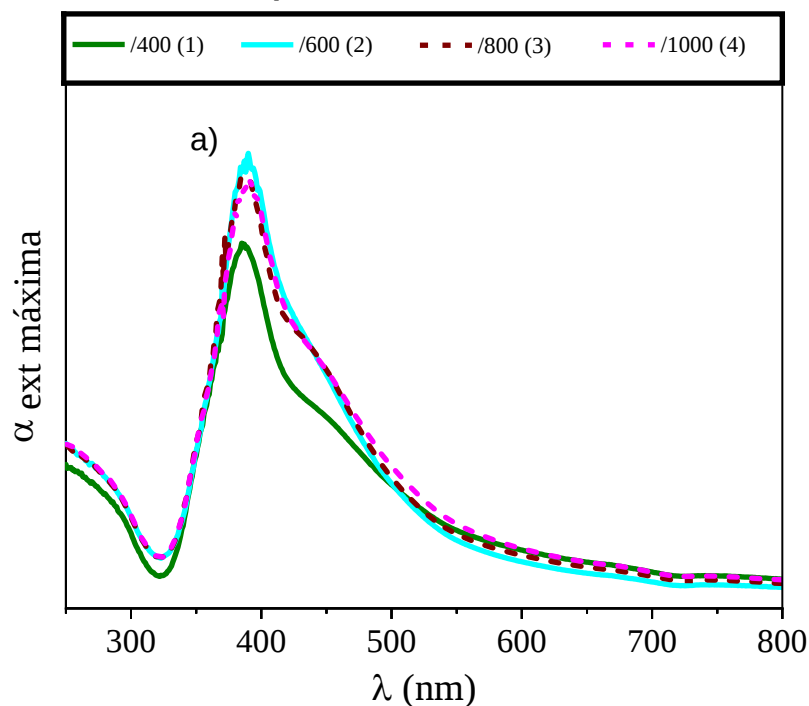
Tabela 7. Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras /400 /600 /800 e /1000 sintetizadas em meio ao ácido sulfúrico H_2SO_4 .

Amostra	Comprimento de Onda máximo (nm)
/400 (5)	387
/600 (6)	384
/800 (7)	386
/1000 (8)	389

Os espectros de UV-Vis das amostras obtidas via Rota 2 exibem banda de SPR com perfil estreito, entretanto na amostra /600 (6) não é evidenciado o mesmo perfil. Bandas de SPR estreitas indicam que as NPs dispersas em suspensão são pequenas e com baixa polidispersão, e sendo exatamente esta característica inicialmente promissora para modificação das NPS-Fe₃O₄ (MELO et al, 2019) (MELO et al, 2012). A amostra /600 (6) exhibe a presença de duas bandas de SPR, em que a segunda está localizada em torno de 600 nm, indicando NPs consideravelmente grandes e com alta polidispersão. Esse resultado está de acordo com estudos de Khebari et al (2010). Segundo Mie é esperado que cada amostra ao ser analisada por espectroscopia UV-Vis apresente somente uma banda de SPR, mas mudanças anisotrópicas na morfologia e polidispersão, podem originar duas ou mais SPR (KLABUDE, 2001).

O acompanhamento da estabilidade temporal das NPs-Ag foi realizado por espectroscopia. Cada amostra obtida via Rota 1 e 2 foi analisada após 24h de síntese, seguido pelo monitoramento óptico das dispersões. Na figura 17 estão contidos os espectros pós monitoramento por UV-Vis das amostras de NPs-Ag obtidas via Rota 1. Os espectros exibiram banda de SPR máxima, em torno 387 a 391, em que os valores específicos para cada amostra estão exibidos na Tabela 8. Ainda na figura 17 são exibidas as dispersões após o período de 24h de síntese.

Figura 17 – a) Espectros de UV-Vis NPs-Ag obtidas via ácido HNO_3 após 24 horas, nas concentrações de borohidreto em 400 μL , 600, 800, 1000 μL . b) Fotografia das NPs-Ag obtidas pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH_4 , ácido nítrico após 24 horas.



Fonte: próprio Autor (2020)

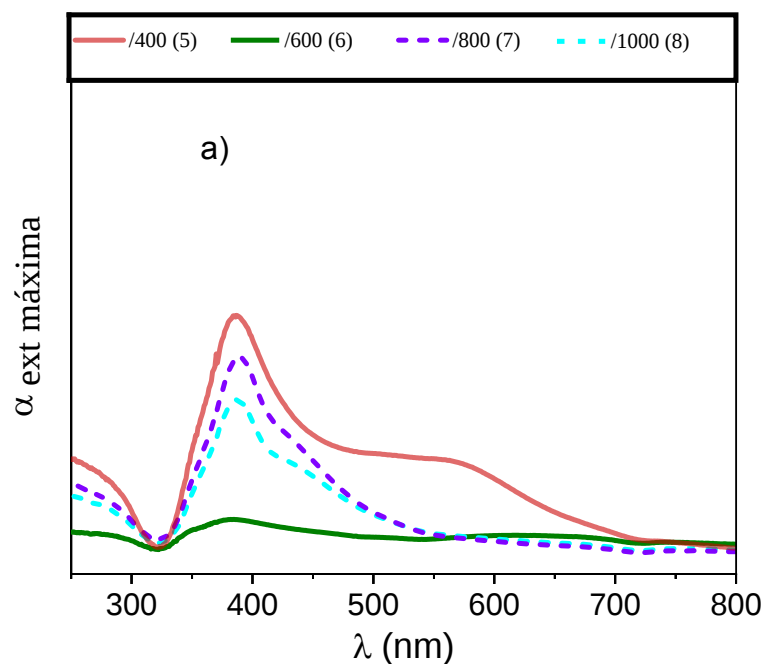
Tabela 8. Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras /400 /600 /800 e /1000 sintetizadas em meio ao ácido nítrico (HNO_3), após 24 h.

Amostra	Comprimento de onda máximo (nm)
/400 (1)	387
/600 (2)	389
/800 (3)	388
/1000 (4)	391

Analisando-se os espectros de UV-Vis das NPs-Ag obtidas via Rota 1, nota-se por meio dos valores exibidos na tabela 8 em comparação os exibidos na tabela 6, que o comprimento de onda máximo das amostras obtidas com 400, 800 e 1000 μL da solução III apresentaram um deslocamento de SPR para direita, evidenciando crescimento ou aglomeração das NPs. Esses efeitos de sobreposição ou aglomeração em partículas, ocorrem devido os elétrons de condução ao serem compartilhados com os elétrons das NPs mais próximas realizam uma espécie de junção das partículas com a finalidade de se estabilizarem. Por esse motivo as NPs tende a apresentar SPR com comprimentos de ondas maiores (UV/VIS/IR, 2012). Diferentemente, observa-se na tabela 6 e 8 que os valores de SPR máximo da amostra obtida com /600 μL não exibiu deslocamento, o que caracteriza que a amostra /600 (2) obtida via Rota 1, é a mais promissora dentre as amostras obtidas em meio ao HNO_3 . Sendo esta inicialmente escolhida para modificação da superfície das NPs- Fe_3O_4 , devido apresentar maior estabilidade temporal, o que pode influenciar no revestimento mais uniforme. Ainda na Figura 17 o monitoramento óptico da /600 (2) obtida via Rota 1, não evidenciou mudanças consideráveis na coloração da dispersão, caracterizando assim maior estabilidade.

Para as análises de espectroscopia UV-Vis das NPs-Ag obtidas via Rota 2 nota-se que os espectros pós monitoramento contidos na Figura 18 exibem SPR máxima em torno 386 a 390 nm, aos quais os valores específicos para cada amostra estão exibidos na tabela 9. Ainda na figura 18 são exibidas em destaque as amostras após 24 h de síntese.

Figura 18 – a) Espectros de UV-Vis NPs-Ag obtidas via ácido H_2SO_4 após 24 horas, nas concentrações de borohidreto em 400, 600, 800 e 1000 μL . b) Fotografia das NPs-Ag obtidas pelo método de Brust adaptado, variando as concentrações de NaBH_4 , em meio a ácido sulfúrico após 24 horas.



Fonte: próprio Autor (2020)

Tabela 9. Valores de comprimento de onda máximo dos espectros de UV-Vis das amostras /400 /600 / 800 e 1000 sintetizadas em meio ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), após 24 h.

Amostra	Comprimento de onda máximo (nm)
/400 (5)	389
/600 (6)	386
/800 (7)	389
/1000 (8)	389

Os espectros da Figura 18 em comparação aos exibidos na Figura 7, evidenciam que as amostras obtidas via Rota 2 apresentaram um deslocamento de banda de SPR para direita, caracterizando desta forma crescimento ou aglomeração das NPs. Ainda na Figura 18 em relação ao monitoramento óptico das amostras obtidas via Rota 2, é possível notar mudanças na coloração das dispersões em comparação a Figura 16, o que caracteriza também baixa estabilidade.

Tendo em vista os resultados das amostras obtidas via Rota 1 e 2 expostos, somente a amostra /600 obtida via Rota1 demonstrou-se ideal para modificação das NPs-Fe₃O₄, e sendo esta escolhida para ser caracterizada por DRX e MET. É importante salientar que o perfil estreito exibido nas Figuras 15 e 17, indicam baixa polidispersão o que corrobora com os resultados obtidos por DRx e MET.

A técnica de DRX do pó (Figura 19) foi utilizada para identificar a estrutura cristalina das NPs-Ag, bem como determinar o diâmetro e parâmetros de rede. Na Figura 19 nota-se que as reflexões de bragg em 38°, 44° e 65°. Todos esses picos de refração foram indexados para o padrão JPDS 00-004-0783, as quais correspondem aos planos (111) (200) e (220) das NPs-Ag com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Por meio do banco de dados PDF2 do programa *high score*, foram extraídas informações qualitativas do padrão JPDS 00-004-0783, indexado no difratograma da Figura 19, as quais pôde-se determinar o diâmetro médio do cristalito em forma de pó pelo método de Debye Scherrer (Equação 1) (KLUG et al, 1974). O ajuste de pico com função Pseudo-Voigt 2 para encontrar a largura a meia altura foi aplicado ao pico de maior intensidade, sendo este localizado em 38°. Desta forma, tais NPs apresentaram um diâmetro de 3,68 nm. Na Tabela 10 encontram-se os valores de parâmetros de rede <a> da estrutura cúbica das NPs-Ag encontrados na ficha cristalográfica, que em foi comparado ao tabelado pela *American Society for Testing and Materials*. Além disso, é possível encontrar os valores das distâncias interplanares assim como foi apresentado para as NPs-Fe₃O₄. Desta forma, é possível concluir que os valores presentes na Tabela 5 estão de bom acordo tendo em vista a pequena diferença em relação aos valores apresentados pela ASTM.

Figura 19 – Difratoograma das NPs-Ag, obtidas pelo método de brust adaptado, com picos de difração referentes aos planos (111), (200) e (220). Em destaque NPs-Ag em forma de pó.

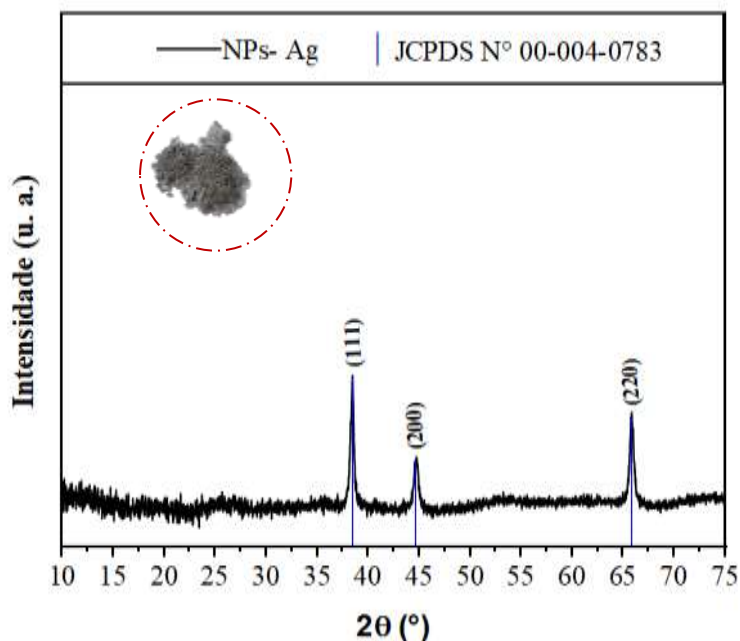


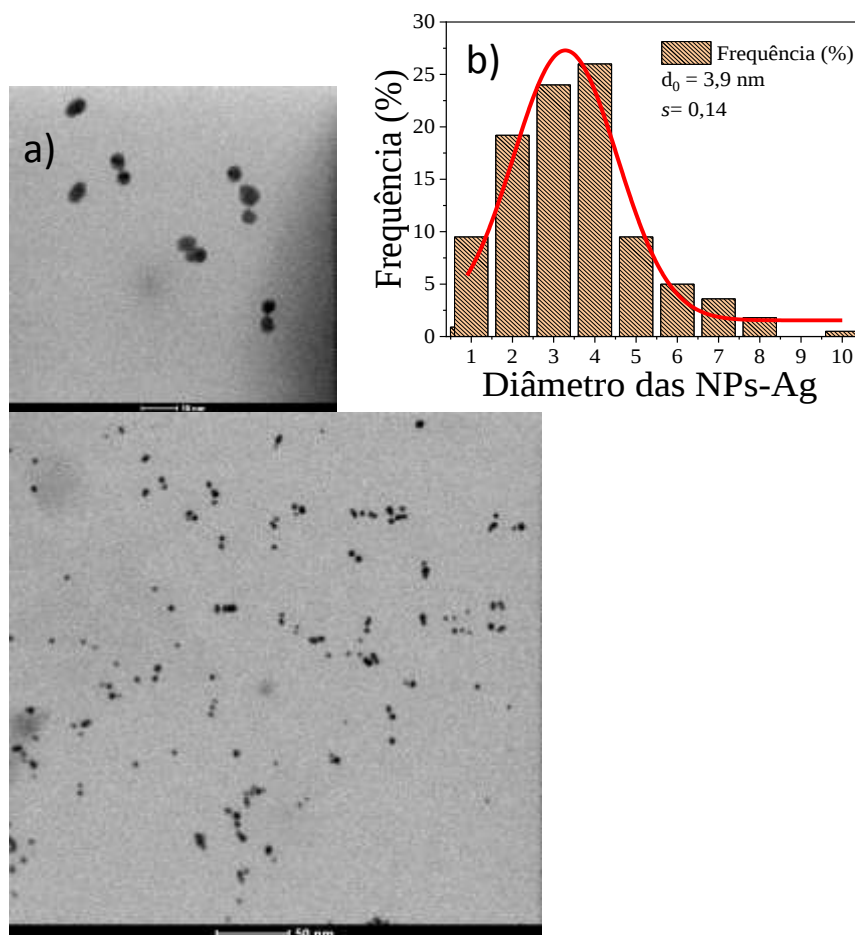
Tabela 10. Comparação entre os parâmetros de rede das NPs-Ag em relação ao tabelado pela ASTM.

Parâmetro	$\langle a \rangle^{\text{exp}}$ (nm)	ASTM (nm)	Planos	Distância interplanar (nm)
$a=b=c$	0,40862	0,4090	(111)	0,24
			(200)	0,20
			(220)	0,14

Fonte: (SWANSON, 1953)

A MET foi utilizada para avaliar a morfologia e o diâmetro médio das NPs-Ag. Às imagens de microscopia da Figura 20, revelam uma morfologia esférica. Além disso, após a contagem de 100 NPs, na Figura 20 observa-se o histograma de ajuste de log-normal obtido através da equação 2 apresentada no tópico instrumentação, onde nota-se um diâmetro médio de 3,9 nm, com polidispersão de 0,14 a qual caracteriza a largura associada a distribuição.

Figura 20 – a) Imagem de MET das NPs-Ag de morfologia esférica. Em destaque tem se a ampliação da imagem das NPs-Ag b) Histograma de distribuição de diâmetro das NPs-Ag.



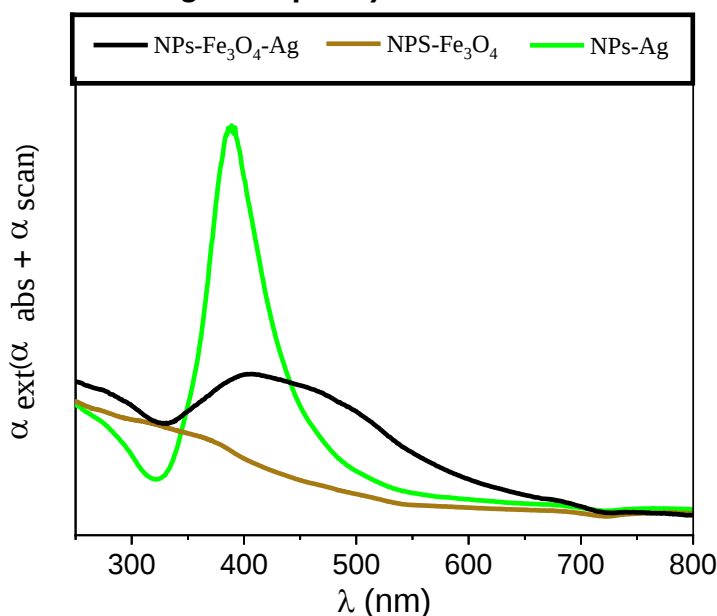
Fonte: próprio autor (2020)

5.3 Obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag

As NPs-Fe₃O₄-Ag foram preparadas por meio do método *ex situ*, pois, segundo os estudos de Melo et al (2019) ao realizar equiparações entre os métodos *in situ* e *ex situ*, esse último apresentou um revestimento mais homogêneo e uniforme.. Neste trabalho a ancoragem das NPs-Fe₃O₄ com NPs-Ag previamente sintetizadas, foi realizada por um período de aproximadamente 10 min na qual a etapa de modificação foi realizada em triplicata. Por fim, ao terminar as etapas de modificação comprovou-se a formação das NPs-Fe₃O₄-Ag por espectroscopia UV-Vis, DRX e FRX.

Por meio da técnica de espectroscopia UV-Vis foi possível identificar o perfil de SPR das NPs-Fe₃O₄-Ag. Na Figura 21 são exibidos espectros de UV-Vis das dispersões de NPs-Fe₃O₄ (linha Marrom), das NPs-Ag obtidas via Rota1 (linha verde) e das NPs- Fe₃O₄-Ag (linha preta). Para o espectro das NPs-Fe₃O₄ da Figura 21, assim como o exibido na Figura 12, nenhuma banda de absorção foi observada em todo limite de varredura (200-800 nm), apresentando somente um “ombro” em torno de 300 a 400 nm. Segundo a literatura esse comportamento está associado ao perfil de *band-gap* indireto evidenciado em óxidos de ferro do tipo espinal inverso, quando se encontram em nanoescala (CORREA, 1998). Para as NPs-Fe₃O₄-Ag no espectro da Figura 21 é possível observar uma banda de SPR em torno de 407 nm, gerada a partir da interação com as NPs-Ag (TUNG et al, 2016). Além disso, nota-se uma pequena elevação na linha de base em relação as NP-Ag, o que está associado as transições elétron-elétron das NPs, responsável pelo espalhamento.

Figura 21 - Espectro de UV-Vis das NPS-Fe₃O₄ (linha Marrom) revestidas por NPs-Ag (linha verde) por meio do método *ex situ* (NPs-Fe₃O₄-Ag linha preta)

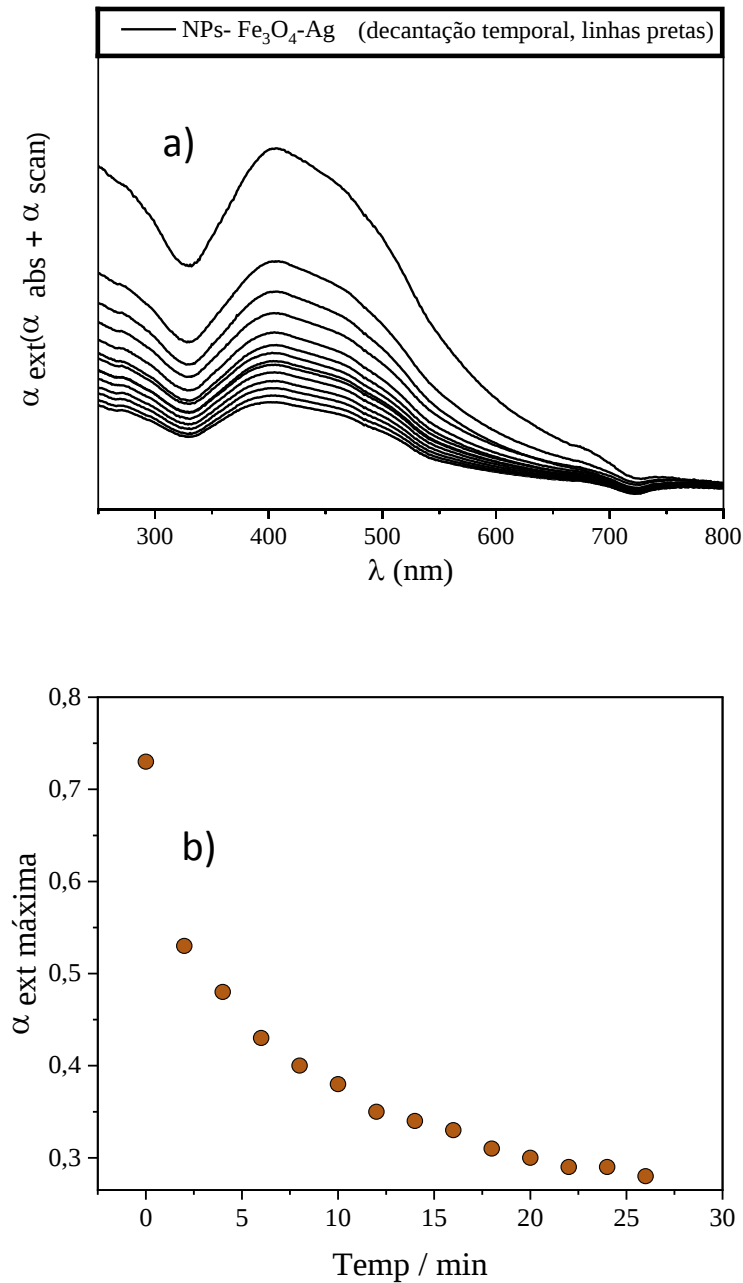


Fonte: próprio autor (2020)

Equiparando-se os espectros de UV-Vis das NPs-Fe₃O₄-Ag representado pela linha preta com o das NPs-Ag representado pela linha verde, observa-se que a modificação levou ao surgimento de um alargamento e deslocamento da banda de SPR, e assim apresentando um comprimento de onda máximo mais alto que as NPs-Ag isoladas. Esse comportamento sugere que as NPs-Ag ancoradas nas NPs-Fe₃O₄ encontram-se de forma aglomerada através de interação eletrônica com as NPs mais próxima, fazendo com que o espectro de UV-Vis da amostra apresentasse valores de energia menor (*redshifts*) (UV/VIS/IR, 2012). Além disso, o efeito de deslocamento tem relação com estado aglomerado, pois o contato das NPs aumenta a densidade de cargas eletrônicas, levando o sistema apresentar frequências de oscilação para energias menores. É importante salientar também que o alargamento da banda de SPR, ocorre porque as densidades de carga não oscilam de forma homogênea, o que está diretamente ligado a grande diferença de diâmetro (polispersão), das NPs aglomeradas (FERREIRA et al, 2016). Desta forma, tais resultados corroboram com os estudos de Tung et al (2016), a qual as NPs-Fe₃O₄-Ag obtidas por esse estudo apresentaram mesmo comportamento de alargamento, e além disso, tal estudo apresentou o mesmo valor de banda de SPR máxima, após as NPs-Fe₃O₄-Ag serem expostas a radiação ultravioleta e no visível.

Para avaliar a decantação temporal da modificação com Ag, foi realizado um monitoramento (Figura 22) por espectroscopia UV-Vis, em que a cubeta contendo a amostra de NPs-Fe₃O₄-Ag foi submetida a um campo magnético constante, a qual foi analisada a cada 2 min de exposição até a obtenção de um perfil de SPR próximo ao estacionário. É importante salientar que nos espectros apresentados na Figura 22 foram desconsideradas quaisquer influências geradas a partir da gravidade durante o período de exposição a luz emitida pelo espectrofotômetro de UV-Vis.

Figura 22 - Espectro de UV-Vis das NPs-Fe₃O₄-Ag a) aplicando um campo constante. b) Acompanhamento temporal de aglomeração das partículas.



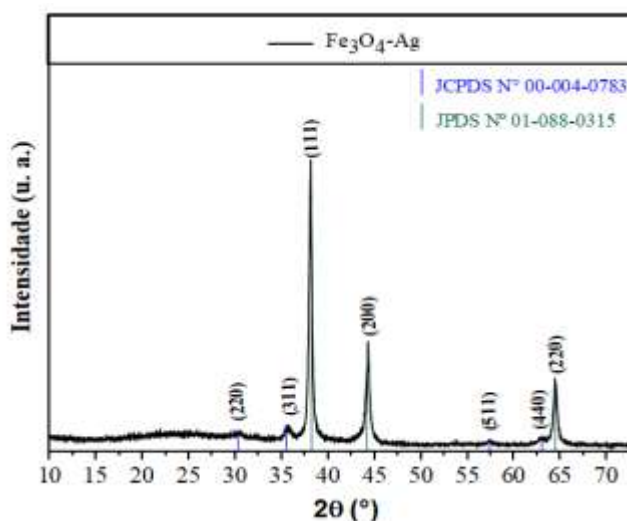
Fonte: próprio autor (2020)

Analisando-se os espectros de UV-Vis da Figura 22, observa-se que ao decorrer do tempo, tais espectros apresentam um deslocamento de pico para valores de absorção máxima menores, o que caracteriza NPs-Fe₃O₄-Ag com menores dimensões dispersas em solução influenciadas pelo movimento browniano (SILVA; LIMA, 2007). Além disso, o decaimento da banda de SPR denotando o

sucesso da modificação das sementes de Fe_3O_4 , com NPs-Ag, pois, ao decorrer do período de exposição, os espectros mantiveram o perfil de SPR, precedida de excelente magnetização, evidenciada pela decantação das NPS- Fe_3O_4 -Ag na parede da cubeta de quartzo, e sendo esta propriedade intrínseca das NPs- Fe_3O_4 . É importante salientar também que o perfil de SPR tornou-se basicamente estacionário em 26 min, após maior parte das NPs modificadas ficarem depositadas sobre a superfície da cubeta, o que caracterizou a decantação induzida das NPS- Fe_3O_4 -Ag. Além disso, a redispersão dessas NPs por meio de ultrassom sugere que as NPs-Ag se encontram bem adsorvidas sobre a superfície das NPs- Fe_3O_4 .

Para identificar a estrutura cristalina das NPs- Fe_3O_4 -Ag (linha preta) foi utilizada a técnica de DRX. O difratograma da Figura 23 apresenta sete picos, sendo quatro localizados em 30° , 35° , 57° , e 62° . Todos esses picos de refração foram indexados para o padrão JPDS 01-088-0315, em que são alusivos aos planos (220) (311) (511) e (440), associados ao material do tipo espinelio invertido (NPs- Fe_3O_4) e de estrutura CFC. Os demais picos localizados em 38° , 44° e 65° foram indexados para o padrão JPDS 00-004-0783, referente a prata em estado *bulk* correspondente aos planos (111) (200) e (440) respectivamente. Esses últimos picos citados apresentam elevada intensidade de refração em comparação grande em relação aos picos da Ferrita. Esse comportamento pode estar associado a um revestimento mais uniforme devido ao excesso de Ag sobre o óxido, e corroborando desta forma, com os resultados de FRX (Tabela 11). Além disso, a diferença de intensidade também pode estar relacionada a refração de átomos pesados como a Ag. Desta forma, tais resultados estão de acordo com os estudos de Tung et al (2016), em que de forma geral obteve NPs- Fe_3O_4 -Ag por meio do método de deposição térmica, seguido por um processo conhecido como processo de Tollens. As partículas obtidas nesse estudo evidenciaram excelente ação bactericidas contra o agente patogênico *Staphylococcus Aureus*.

Figura 23 – Difratoograma das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$, obtidas pelo método de Impregnação *ex situ* com picos de refração referente aos planos (220), (311), (111), (200), (511), (400) e (220).



Fonte: próprio autor (2020)

A FRX foi utilizada para determinar a composição qualitativa e semiquantitativa do teor de Ag e Fe presente na amostra de NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ obtida via método *ex situ*. Na tabela 11 são exibidos os valores da composição elementar da amostra.

Tabela 11. Composição química elementar das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$

Fe	66%
Ag	34%

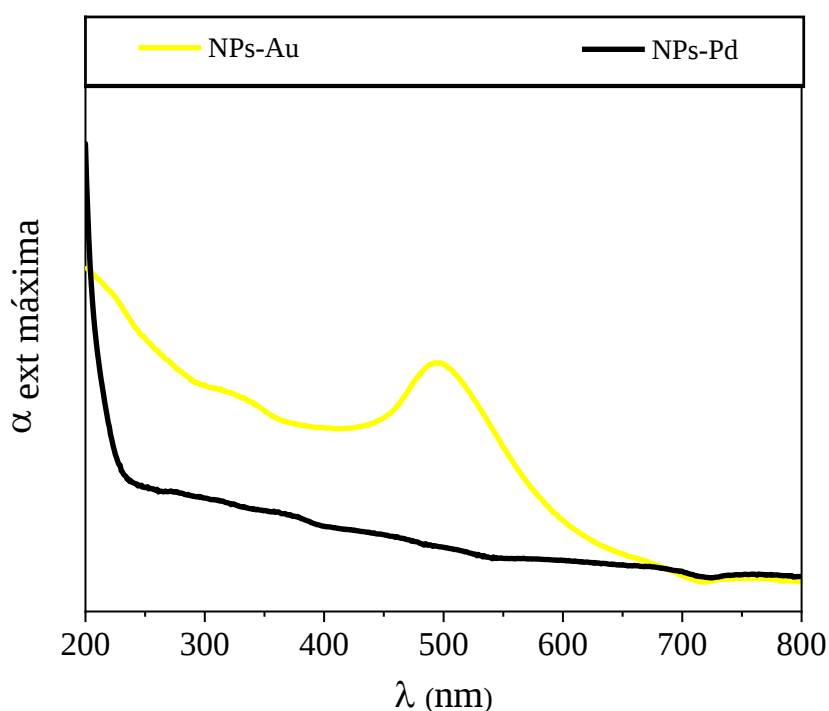
Fonte: próprio autor (2020)

De acordo com os dados da espectroscopia de FRX presentes na tabela 9 a composição química elementar da amostra de NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ apresentou a seguinte composição: ferro (Fe= 47%) e prata (Ag = 22%). Desta forma, o Fe é o metal com maior prevalência na composição das NPs- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ com 66%, e 34% de Ag sobre a superfície das NPs- Fe_3O_4 . Apesar da maior composição ser de Fe, a percentagem em massa de 34% de Ag, caracteriza um excesso do metal sobre a superfície da amostra, podendo-se concluir desta forma o sucesso da modificação realizada em triplicata (UFER et al, 2008).

5.4 Síntese das NPs-Au e NPs-Pd

As NPs-Au e NPs-Pd, foram obtidas por meio método de Brust adaptado (Martin et al, 2010), ao qual também foi aplicado inicialmente na síntese de NPs-Ag. Durante o monitoramento de estabilidade das NPs-Ag, observou-se que amostra /600 obtida via Rota 1 foi a mais promissora dentre as demais amostras, e sendo essa usada para modificação das NPs-Fe₃O₄. Tendo em vista o exposto, nas sínteses de NPs-Au e NPs-Pd utilizou-se as mesmas proporções volumétricas de sal metálico (200 µL) e de agente redutor (600 µL) que foi usado na síntese das NPs-Ag. Através da espectroscopia UV-Vis foi possível comprovar a formação das NPs-Au (linha amarela) e NPs-Pd (linha preta) por meio do espectro exibido na Figura 24.

Figura 24 - Espectro de UV-Vis das NPs-Au (linha Amarela) e NPs-Pd (linha preta).



Fonte: próprio autor (2020)

Na Figura 24, o espectro de UV-Vis das NPs-Au representado pela linha amarela, evidencia banda de SPR máxima bem definida em 520 nm. Esse pico de

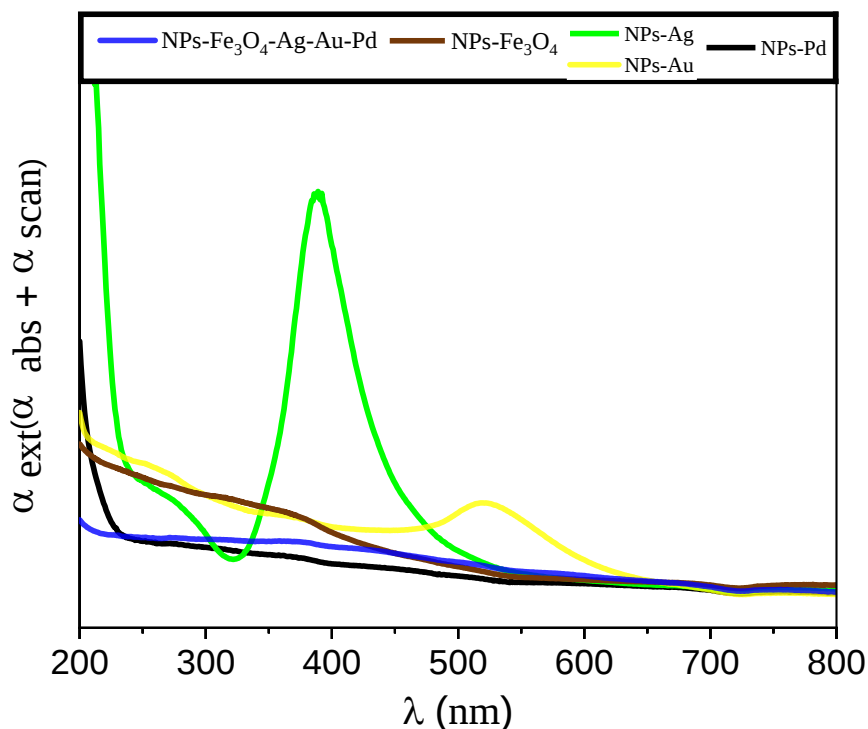
absorção máxima sugere que tais partículas apresentam morfologia esférica e elevada pureza, pois segundo Otieno et al (2010) NPs-Au com perfil esférico apresentam SPR em torno de 510-550 nm sem formação de múltiplos em toda varredura do espectro. Ainda na Figura 24 está contido o espectro de UV-Vis das NPs-Pd, ao qual é representado pela linha preta. Em toda varredura desse espectro não foi evidenciada banda de SPR, somente uma absorção contínua (espalhamento) entre 200-800 nm. Esse espalhamento é ocasionado devido as transições das bandas dos orbitais de ligações d-d presentes nas NPs-Pd. Desta forma, tais resultados corroboram os estudos de Guocheng et al, (2019).

5.5 Caracterização das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd

No tópico anterior foi evidenciado o sucesso da síntese das NPs-Au e NPs-Pd, em que foram obtidas pelo mesmo método de redução empregado na síntese das NPs-Ag. Tendo em vista o exposto, igualmente as NPs-Ag tais nanoestruturas também tornaram-se promissoras na ancoragem das NPs-Fe₃O₄. Desta forma, as NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd foram obtidas por meio do método de impregnação *ex situ*, com NPs de Ag, Au e Pd despejadas simultaneamente no mesmo ambiente das NPs-Fe₃O₄, onde a mistura foi mantida por aproximadamente 10 min em um banho de ultrassom. Por fim, comprovou-se a formação das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd por espectroscopia UV-Vis, DRX e FRX.

Por meio da técnica de espectroscopia UV-Vis foi possível identificar o perfil do espectro das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd (linha azul) contido na Figura 25. Nessa Figura, ainda estão contidos os espectros de UV-Vis das dispersões de NPs-Fe₃O₄ (linha Marrom), das NPs-Ag obtidas via Rota1 (linha verde), das NPs-Au (linha Amarela) e das NPs-Pd (linha preta). Para as NPs-Fe₃O₄ o espectro exibido e representado pela linha marrom, apresenta o mesmo comportamento presente nas Figuras 12 e 21, o que novamente caracteriza-se como um comportamento intrínseco do óxido. O espectro das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd representado pela linha azul não evidenciou qualquer banda de SPR em todo limite máximo de varredura (200 – 800 nm), tendo em vista que as NPs-Ag e NPs-Au apresentaram SPR em torno de 390 e 520 nm respectivamente.

Figura 25 – Espectro de UV-Vis das dispersões das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd (linha Azul) obtidas *via* método de impregnação *Ex situ*, e espectros de UV-Vis das NPs-Fe₃O₄ (linha marrom), das NPs-Ag (linha verde), das NPs-Au (linha Amarela), das NPs-Pd (linha Preta).



Fonte: próprio autor (2020)

Equiparando-se o comportamento apresentado pelas NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd representado pela linha azul com as bandas de SPR das NPs-Ag e NPs-Au representadas pelas linhas verde e amarela respectivamente, como também com o perfil apresentado pela NPs-Pd, observa-se que o processo de ancoragem simultâneo levou às NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd apresentarem um comportamento de espalhamento que também é denominado de absorção contínua. Esse comportamento é similar ao apresentado pelas NPs-Pd e NPs-Fe₃O₄. O espalhamento apresentado na análise das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd que está associado as NPs-Pd que inibem as bandas de SPR de outras nanoestruturas metálicas (VENKATESAN; SANTHANALAKSHMI, 2010). Desta forma, não foi possível evidenciar a presença de NPs-Ag e NPs-Au livres em dispersão, sugerindo que as NPs-Pd e NPs-Fe₃O₄ reagiram com todas as nanoestruturas de Ag e Au presentes

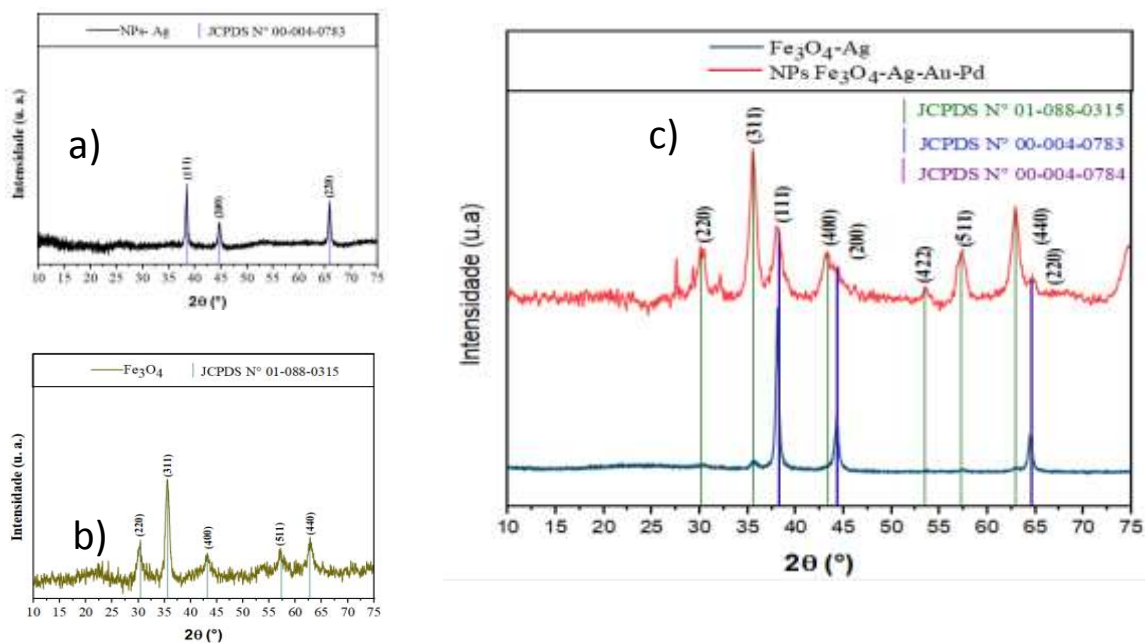
no meio, e assim podendo-se deduzir que as NPs-Ag e NPs-Au encontram-se bem adsorvidas sobre o óxido. O não aparecimento de banda de SPR, também evidencia que as NPs-Ag e NPs-Au não formaram heterodímeros ou liga do tipo Ag-Au. Essa observação corrobora com os estudos de Wang et al (2016) e Xu et al (2007), pois nestes estudos as NPs-Fe₃O₄-Au@Ag exibiram uma única banda de SPR intermediária entre 400 a 500 nm, o que caracterizou a formação de liga Au-Ag. Quando não há formação de liga, é esperado a presença de duas bandas de SPR com deslocamento para direita ou esquerda, sendo uma característica das NPs-Ag e a outra associada às NPs-Au. Esse comportamento caracteriza NPs bimetálicas de Ag-Au ou Au-Ag dispersas em solução, pois segundo os estudos de (Hu et al., 2015 e Kuladeep et al., 2012) as NPs de Au e Ag bimetálicas apresentaram esse comportamento. Desta forma, pôde-se concluir o sucesso da síntese das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd.

A técnica de difração de raios-X (DRX) de pó foi utilizada para identificar a estrutura cristalina da amostra de NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd. Na Figura 26 nota-se picos proeminentes localizados em 30°, 35°, 43°, 53°, 57° e 62°. Esses picos foram indexados para o padrão cristalográfico JPDS 01-088-0315 referente aos planos (220) (311) (400) (511) e (440) respectivamente, aos quais estão associados às NPs-Fe₃O₄ de estrutura CFC do tipo espinélio inverso. Já os picos de difração localizados em 38°, 44° e 64° foram indexados para os padrões JPDS 00-004-0783 de Ag, e JPDS 00-004-0784 de Au em estado *bulk*, alusivos aos planos (111) (200) e (220) de estrutura do tipo CFC para ambos os padrões. Além disso, a adição das NPs-Ag e NPs-Au, não alteraram a cristalinidade das NPs-Fe₃O₄ ao serem depositadas sobre a superfície, o que está de acordo com Xia et al (2013).

Em relação aos picos de refração das NPs-Ag e NPs-Au, segundo Yallappaa (2014) as nanoestruturas de Ag e Au apresentam constantes de rede muito próximas. Consonante a esse estudo, Wang et al (2016), analisou as NPs-Fe₃O₄-Au@Ag por DRX. A análise também revelou que os picos de refração referente ao padrão das NPs de Ag e Au, não podem ser distinguidos, pois, ambas apresentam constantes de rede praticamente na mesma posição. O que corrobora com os resultados apresentados pelo difratograma da Figura 26. É importante salientar que não foi possível identificar padrões de DRX correspondente às NPs-Pd. Desta forma, esse resultado corrobora com os estudos de Ping et al (2017), que em uma das

etapas de síntese foram sintetizadas NPs-Fe₃O₄-Pd do tipo decoradas, em que após serem analisadas por DRX, evidenciaram somente o padrão das NPs-Fe₃O₄. Além disso, as NPs obtidas no estudo anteriormente citado foram obtidas por meio da modificação *in situ*, e obtendo no fim microesferas de Fe₃O₄/Pd@ZIF-8 do tipo core-shell. Para efeito de equiparação na Figura 26 são exibidos em destaque os difratogramas das NPs-Fe₃O₄, das NPs-Ag, das NPs-Fe₃O₄-Ag e das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd deste trabalho.

Figura 26 – a) Difratograma das NPs-Ag, obtidas pelo método de brust adaptado. b) Difratograma das NPs-Fe₃O₄ obtidas pelo método por coprecipitação. c) Difratograma das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd, obtidas pelo método de Impregnação *ex situ*. Em destaque difratograma das NPs-Fe₃O₄-Ag.



Fonte: próprio autor (2020)

Para determinar a composição química qualitativa e semiquantitativa do teor de metais presentes na amostra de NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd obtida via método *ex situ*, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X, tendo em vista que a difração de raios-X não evidenciou a presença a presença do Pd (UFER et al, 2008). Na tabela 12 são exibidos os valores da composição de metais na amostra.

Tabela 12. Composição química elementar das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd

Fe	47%
Ag	22 %
Au	21%
Pd	10%

Fonte: próprio autor (2020)

De acordo com os dados da espectroscopia de FRX presentes na tabela 12 a composição química elementar da amostra de NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd apresentou a seguinte composição: paládio (Pd = 10 %), ferro (Fe= 47%), prata (Ag = 22%) e ouro (Au= 21%). Desta forma, assim como nas NPs-Fe₃O₄-Ag a análise exibiu que o metal com maior prevalência na composição das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd é o Fe com 47%, e além disso revelou a presença de paládio sobre a superfície das NPs-Fe₃O₄. Apesar da prevalência de Fe, é possível constatar a presença de 53% de NPs metálicas sobre a superfície da amostra, caracterizando desta forma o excesso dos metais Ag, Au, Pd. Por tanto, tal resultado evidencia sucesso na obtenção das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd. Devido o sucesso da modificação com três nanoestruturas metálicas sobre a superfície do óxido, acredita-se que tais NPs sejam promissoras em estudos catalíticos, pois segundo os estudos de Yang et al. (2019) ao sintetizar as NPs de Au, Ag e Pd por meio de redução química proporcionada pelo agente redutor NaBH₄, sintetizou-se um ótimo catalisador de AgAuPd/Meso-CO₃O₄ o qual possui excelente desempenho na redução de álcool metanol.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, a obtenção de NPs-Fe₃O₄ por coprecipitação, demonstrou-se bastante eficiente. Em relação a Espectroscopia UV-Vis foi possível confirmar a formação de banda de absorção das NPs-Fe₃O₄, por meio do perfil de ombro na faixa de 300 a 400 nm, característico das NPs-Fe₃O₄. Por meio de DRx foi determinada a estrutura cristalina das NPs-Fe₃O₄ do tipo CFC e espinelio invertido, com cristais de alta pureza. A MET revelou um diâmetro de 14,25 para as NPs-Fe₃O₄.

O método de Brust adaptado demonstrou-se bastante eficiente na formação das NPs-Ag NPs-Au e NPs-Pd. Para as NPs-Ag sua obtenção foi confirmada por espectroscopia UV-Vis, devido ao perfil apresentado de banda de SPR em torno de 389 nm, concluindo ser possível obter tais partículas por meio do HNO₃ e H₂SO₄. Dentre as concentrações empregadas para a síntese, somente a empregada para a amostra II sintetizada em meio ao HNO₃ demonstrou ideal para modificações de superfícies de NPs devido sua maior estabilidade. Por este motivo as mesmas proporções se aplicaram na síntese das NPs-Au e NPs-Pd, em que somente as NPs de ouro evidenciaram perfil de SPR. O padrão cristalográfico 00-004-0783 indexado para a amostra de NPs-Ag, revelou que a análise de DRX evidenciou a formação nanocristais de Ag com alta pureza. Ainda as imagens de MET revelaram uma morfologia do tipo esférica com diâmetro de 3,9 nm, que ao ser confrontada pela modelagem matemática, essas NPs apresentaram diâmetro esperado de aproximadamente 4 nm.

Em resumo, na segunda etapa obtivemos nanoestruturas do tipo NPs-Fe₃O₄-Ag e NPs-Fe₃O₄-AgAuPd por meio do método de impregnação *Ex situ* em banho de ultrassom por um período de aproximadamente 10 min. Nos espectros de UV-Vis foi revelado que as NPs-Fe₃O₄-Ag apresentaram banda de SPR semelhante ao apresentado nas NPs-Ag obtidas pelo método de Brust adaptado, seguido pelo comportamento magnético das NPs-Fe₃O₄ ao qual foi evidenciado pela decantação magnética temporal sob influência de um campo constante. Diferentemente, não foi possível identificar a formação das NPs-Fe₃O₄-Ag-Au-Pd por UV-Vis, tendo em vista que as NPs-Pd inibem o sinal de SPR das demais nanopartículas metálicas quando

há sobreposição. Desta forma, tal nanoestrutura apresentou somente espalhamento em todo comprimento do espectro. Os padrões de DRX JPDS 00-004-0783 (Ag) JPDS 01-088-0315 (Fe_3O_4) indexados para as NPs- Fe_3O_4 -Ag indicam superioridade de nanoestruturas metálicas de Ag sobre a superfície das NPs- Fe_3O_4 , em que tal diferença é revelada pela discrepância de intensidade dos padrões da Ag e Fe_3O_4 , o que evidencia o sucesso do processo de modificação *ex situ* realizado em triplicata. Para as nanoestruturas NPs- Fe_3O_4 -Ag-Au-Pd os padrões indexados JPDS 00-004-0783 (Ag) , JPDS 00-004-0784(Au) e JPDS 01-088-0315 (Fe_3O_4) indicam sucesso na modificação *ex situ*, a qual evidenciam a presença das nanoestruturas de Ag e Au sobre a superfície das NPs- Fe_3O_4 . Entretanto não foi evidenciar qualquer padrão referente às NPs-Pd. Diferentemente, a técnica de FRx revelou a presença de Nanoestruturas de Pd sob a superfície das NPs- Fe_3O_4 , pois, em meio a composição das NPs- Fe_3O_4 -Ag-Au-Pd, 10 % é referente às NPs-Pd, seguido por 22 % de NPs-Ag, 20 % NPs-Au e 38 % Fe.

6.1 TÓPICO PERSPECTIVAS FUTURAS

Com finalidade de aprimorar este trabalho, objetiva-se caracterizar as amostras de NPs- Fe_3O_4 -Ag bem como as NPs- Fe_3O_4 -Ag-Au-Pd por MET. Para a primeira amostra visa-se observar a morfologia bem como a evolução de crescimento da “casca” sobre as NPs- Fe_3O_4 . Além disso, devido aos efeitos de banda de SPR, tais NPs demonstram-se bastante promissoras para aplicação em lente térmica. Para a segunda amostra a MET tem como finalidade identificar a distribuição das nanoestruturas de Ag, Au e Pd, assim como identificar a morfologia obtida. Além disso, torna-se necessário realizar análises de XPS para tais amostra para identificação da composição química a fim de corroborar com FRx. Ademais, acredita-se que tais NPs híbridas possam ser aplicadas em estudos catalíticos na redução de álcoois como: metílico, benzílico, glicerol, etilenoglicol e outros. Por fim, externa-se que este trabalho possa cumprir sua missão e os objetivos almejados para tal, a fim tornar público os resultados aqui apresentados, assim como os pretendidos por meio da publicação em revista científica.

REFERÊNCIAS

- AI, L.; ZHANG, C.; CHEN, Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by asolvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 1, p. 1515– 1524, 2011.
- AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DARAVAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 144, 2012.
- BANERJEE, P.; SATAPATHY, M.; MUKHOPAHAYAY A.; DAS P. Leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles from widely available Indian plants: synthesis, characterization, antimicrobial property and toxicity analysis. **Bioresources and Bioprocessing**, V. 1, p. 1-10, 2014.
- BAO, F.; YAO, J. L. L.; GU, R. A. Synthesis of magnetic Fe₂O₃/Au core/shell nanoparticles for bioseparation and immunoassay based on surface- enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, V. 25, n. 18, p. 10782-10787, 2009.
- BARICK, k. C.; SINHG, S.; BAHADUR, D.; LAWANDE, M. A.; PATKAR, D. P.; HASSAN, P. A. Carboxyl decorated Fe₃O₄ nanoparticles for MRI diagnosis and localized hyperthermia. **Elsevier**. v. 1, p. 120-125, 2014.
- BASAVEGOWDA, N.; MAGAR, K. B. S.; MISHRA, K.; LEE, Y. R. Green fabrication of ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives. **Royal Society of chemistry**, p. 5415-5419, 2014.
- BEAN C. P.; LIVINGSTON .Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 30, n. 4, p. S120-S129, 1959.
- BLAIR JM, WEBBER MA, AJ BAYLAY, OGBOLU DO PIDDOCK LJ. Mecanismos moleculares de resistência a antibióticos. **Nat Rev Microbiol** . 2015; 13 : 42–51.
- BOND, G. C. Introduction to the Physical and Chemical Properties of Gold. **MCGILL UNIVERSITY**, p. 29-42, 2012.
- CABRERA, F. C.; MELO A. F. A. A.; Souza, J. C. P.; Job, A. E.; Crespino F. N. A flexible lab-on-a-chip for the synthesis and magnetic separation of magnetite decorated with gold nanoparticles. **The Royal Society of Chemistry** , V. 1, p. 1, 2015.
- CAO, G. **Nanostructures & nanomaterials: synthesis properties and applications**. London: Imperial College, 2004.

CARUNTU, D.; CARUNTU, G.; CONNOR, C. Magnetic Properties of Variable-sized Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized from Non-aqueous Homogeneous Solutions of Polyols. **iopsciencie**. V, 1. p 5801-5809, 2007.

CARVALHO, R. L. **COERCIVIDADE E ANISOTROPIA MAGNÉTICA E MAGNETO ÓTICA EM NANOCOLÓIDES MAGNÉTICOS**. Dissertação (Metrado em Física) – UNB, ciências da terra, Universidade Brasília. Brasília, p. 29, 2011.

CHANG, L. H.; SASIREKHA, N.; CHEN, Y. W. Au/MnO₂-TiO₂ catalyst for preferentialoxidation of carbon monoxide in hydrogen stream. **Catalysis Communications** v. 8,n. 11, p. 1702–1710, 2007.

CHAMBERS, C. W. et al. *Bactericidal effect of low silver concentrations*. **Journal of AWWA**, 208-216 – 1962.

CHAUDHARY, G. R; SAHARAN, P; KUMAR, A; MEHTA, S. K.; MOR, S; UMAR, A. Adsorption Studies of Cationic, Anionic and Azo-Dyes via Monodispersed Fe₃O₄ Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 5, p. 3240-3245, 2013.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical reviews**, v. 112, p. 2373-2433, 2012.

CHOU, S. Y.; KRAUSS, P. R.; RENSTROM, P. J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. **Science**, v. 272, n. 5258, p. 85-87, 1996.

CHOUHAN, N. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. **IntechOpen**, v. 1, p. 1-39, 2018.

CHU, M.; SHAO, Y.; PENG, J.; DAI, X.; LI, H.; WU, Q.; SHI, D. Near-infrared laser light mediated cancer therapy by photothermal effect of Fe magnetic nanoparticles. **Biomaterials**, v. 34, p. 4078-4088, 2013.

CIOFFI, N. L.; TORSI, L.; LOSITO, I.; SABBATINI, L.; ZAMBONIN, P. G.; ZANCHEO, T. B. Nanostructured palladium–polypyrrole composites electrosynthesised from organic solvents. **ELetrochimica acta**, v. 46, p4205-4211, 2001.

CORREA-DUARTE, M. A.; GIERSIG, M.; KOTOV, N. A.; LIZ-MARZÁN, L. M. Control of packing order of self-assembled monolayers of magnetite nanoparticles with and without SiO₂ coating by microwave irradiation. **Langmuir**, v. 14, n. 22, p. 6430-6435, 1998.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, United States: **Wiley-VCH**. p. 32. 2006.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2. ed. NewYork: **John Wiley**, 2009. 544 p.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction.** 2001.

DJAJADISASTRA, J.; SUTRIYO; PURNAMASARI, P.; PUJIYANTO, A. Antioxidant activity of gold nanoparticles using gum arabic as a stabilizing agent. **J. Pharm. Pharm.I Sci.**, v. 6, p. 462-465, 2014.

ECKERT, M. Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 68, n. 1, p. 30–39, 2012.

ERJAE, H.; RAJAIAN, H.; NAZIFI, S. Synthesis and characterization of novel silver nanoparticles using Chamaemelum nobile extract for antibacterial application. **iopscience**. p. 1-8, 2017.

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, p. 209-217, 2006.

EUR-LEX. COMUNICAÇÃO DA COMISSÃO AO PARLAMENTO EUROPEU, AO CONSELHO E AO COMITÉ ECONÓMICO E SOCIAL EUROPEU Segunda revisão regulamentar dos nanomateriais, 2012. Disponível em : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52012DC0572>: Acesso em 16/09/2020.

FANG, W.; DENG, Y.; TANG, L.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; XIE, X.; WANG, J.; WANG, Y.; WANG, J. Synthesis of Pd/Au bimetallic nanoparticle-loaded ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient catalytic reduction of p-nitrophenol. **Colloid and interface science**. p 1-28, 2016.

FERREIRA, J. L. S.; LEITE, M. J. S.; THESING, A.; JORDANA, G.; FLORES, M. R. R. RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO E APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E CÉLULAS SOLARES. **Química Nova**, v. 39, n.9, p. 1098-1111, 2016.

FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. **Annalen der Physik**, v. 346, n. 10, p. 971–988, 1913.

GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; ASEFA, T.; GUO, H.; BIRADAR, A. V.; PENG, D.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chem Soc Rev**, v. 44, n. 21, p.7431-7920, 2015.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta materialia**, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.

GÓMEZ, N. T.; NAVA O.; FIGUEROA, L. A.; CONTRERAS, R. G.; BERRERA, A. B.; VILCHIS, A. R. N. Shape Tuning of Magnetite Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis: Effect of Temperature. **Nanomaterials**. v. 1, p. 1-15, 2019.

GUBIN, S. P. (Ed.). Magnetic Nanoparticles. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2009.

GUO, H.; ZHENG, R.; JIANG, H.; XU, Z.; XIA, A. Preparation of sub-microspherical Fe_3O_4 @PDA-Pd NPs catalyst and application in catalytic hydroreduction reaction of halogenated aromatic nitro compounds to prepare halogenated aromatic amines. **BMC chemistry**, p. 1-7, 2019.

GUOCHENG, H.; JIANG, Q.; YE, W.; LIU, C.; WANG, X. Fabrication of Pd NPs-supported porous carbon by integrating the reducing reactivity and carbon-rich network of lignin. **scientific reports**. n. 9, v. 7300, p 1-9, 2019

GUOZHONG, Cao. **Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties G;Z: Applications** . EUA : ISBN 1-86094-4159 Imperial college press , pg 257, 2004.

HABASHI, F. Gold e An **Historical Introduction. Metallurgical, and Materials Engineering**. Canada, p.1-20, 2016.

HESHMATPOUR, F.; ABAZARI, R.; BALALAIE, S. Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu)nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction. **Tetrahedron**, v. 28, p. 3001-3011, 2012.

HIRAGA, R. V. C.; NEUMANN, R. Maghemita como Mineral Intermediário da Transformação Magnetita hematita em Minérios de Ferro Brasileiros: Caracterização Mineralógica, Tecnológica e Implicações para Beneficiamento. V Jornada do Programa de Capacitação Interna – **CETEM**, Carajás, v. 1, p. 1-7, 2016.

HOLZWARTH. U; GIBSON. N. The Scherrer equation versus the ‘Debye–Scherrer equation. **Nature Nanotechnology**, p. 1, 2011.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. **Introduction to Nanoparticles**. In: **HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. (Ed.). Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications**. **Wiley Online Library**, 2013, p. 1-24. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527648122> . Acesso em: 23 Janeiro. 2020.

HU, P.; SONG, Y.; CHEN, L.; CHEN, S. Electrocatalytic activity of alkyne-functionalized AgAu alloy nanoparticles for oxygen reduction in alkaline media†. **Nanoescale**, p. 1-10, 2015.

JADHAV, N. L.; GONDHALEKAR, K. A.; DOLTADE, S. B.; PINJARI, D. V. Concentrated solar radiation aided green approach towards the synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by photochemical oxidation of FeCl_2 . **Solar energy**, v. 1, p. 769-773, 2018.

JAIN, P. K.; EL-SAYED, M. A. Au nanoparticles target cancer. **Nano Today**, v. 2, p. 18-29, 2007.

JEBALI, U.; KAZEMI, B. **Agentes antileishmaniais baseados em nano: estudo toxicológico de nanopartículas para tratamento futuro de leishmaniose cutânea**. **Toxicology in Vitro**, V. 27, p 1896-1904, 2013.

JIANG, F.; YUE, R.; DU, Y.; XU, J.; YANG, P. A one-pot 'green' synthesis of Pd-decorated PEDOT nanospheres for nonenzymatic hydrogen peroxide sensing. **Biosensors Bioelectronics**, v. 44, p. 127-121, 2013 a.

JIANG, G.; HUANG, Y.; ZHANG, S.; ZHU, H.; WU, Z.; SUN, S. Controlled Synthesis of Au-Fe and Their Conversion to Au-Fe₃O₄ Heterostructured Nanoparticles. **Royal Society of Chemistry**. v. 1, p. 1-6, 2013 b.

JIANG, G.; ZHU, H.; ZHANG, X.; SHEN, B.; WU, L.; ZHANG, S.; LU, G.; WU, Z. Core/Shell Face-Centered Tetragonal FePd/Pd Nanoparticles as an Efficient Non-Pt Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. **ACS NANO**, CHINA. v. xxx, p. A-I, 2015.

JIAN, D. Q.; RU, P. L.; WANG, R.; LI-XIA F.; YI-WANG C.; XING-HUA X. A label-free amperometric immunosensor based on biocompatible conductive redox chitosan-ferrocene/gold nanoparticles matrix. **Elsevier**, v. 1, p. 852-857, 2009.

KELADEEP, R.; JYOTHI, L.; ALEE, K. S.; DEEPARK, K. L. N.; RAO, D. N. Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency. **Optical materials express**, n. 2, v. 12, p. 1- 12, 2012.

KHAN, M.; KHAN, M.; KUNIYIL, M.; ADIL, S. F.; AL-WARTHAN, A.; ALKHATHLAN, H. Z.; TREMEL, W.; TAHIR, M. N.; SIDDIQUI, M. R. H. Biogenic synthesis of palladium nanoparticles using *Pulicaria glutinosa* extract and their catalytic activity towards the Suzuki coupling reaction. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 9026-9032, 2014.

KHAN, M. S.; VISHAKANTE, G. D.; SIDDARAMAIAH, H. Gold nanoparticles: A paradigm shift in biomedical applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 199-200, p. 44-58, 2013.

KLABUDE, K. J. *Nano scale materials in chemistry*, new York: John Wiley & Sons, Lnc, 2001.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2. ed. Edition: **Wiley**, 1974.

KULADEEP, R. L.; JYOTHY, L.; SHADAK ALEE, K.; DEEPAK, K. L. N.; NARAYANA, R. Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency. **OPTICAL MATERIALS EXPRESS**, n. 2, v. 2, p.1-12, 2012.

KWON, S. G.; KRYLOVA, G.; PHILLIPS, P. J.; KLIE, R. F.; CHATTOPADHYAY, S.; SHIBATA, T.; BUNEL, E. E.; LIU, Y.; PRAKAPENKA, V. B.; LEE, B.; SHEVCHENKO, E. V. Heterogeneous nucleation and shape transformation of multicomponent metallic nanostructures. **NATURE MATERIALS**. v. 1, p. 1-9, 2014.

LIN, C.; TAO, K.; HUA, D.; MA, Z.; ZHOU, S. Size Effect of Gold Nanoparticles in Catalytic Reduction of p-Nitrophenol with NaBH₄. **Molecules**, v. 18, p. 12609-12620, 2013.

LI, F.; ZHI, D.; LUO, Y.; ZHANG, J.; NAN, X.; ZHANG, Y.; ZHOU, W.; QIU, B.; WEN, L.; LIANG, G. Core/shell Fe₃O₄/Gd₂O₃ nanocubes as T1-T2 dual modal MRI contrast agents. **The Royal Society of Chemistry**, v. 1, p. 1-8, 2012.

LIMA, S. C. **Estudo da técnica de Difração de Raios X**. TCC (trabalho de conclusão de curso em Física) – Universidade de física, Física, Universidade estadual de Feira de Santana. Bahia, p. 11-12, 2006.

MARTIN, M. N.; BASHAM, J. I.; CHANDO, P.; EAH, S. K. Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly. **Langmuir**, v. 26, n. 10, p. 7410-7417, 2010.

MEHNERT, W.; MADER, K.; "Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications." **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 83–101, 2012.

MELO, F. A. A.; SEDENHO, G. C.; OSICA, I.; RINGA, K.; CRESPIHO, F. N. Electrochemical behaviour of cytochrome c immobilized in magnetically induced mesoporous framework. **Wiley-VHC**, p. 1-9, 2019.

MELO, M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A.F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, São Paulo, n. 9, v. 35, 2012.

MOHZZAB, B. F.; JALEH, B.; ISSABADI, Z.; NASROLLAHZADEH, M.; VARMA, R. S. Stainless steel mesh-GO/Pd NPs: catalytic applications of Suzuki–Miyaura and Stille coupling reactions in eco-friendly media. **Green Chemistry**, v. 21, p. 3319-3327, 2019.

MILAN, A.; URTIZBEREA, A.; SILVA, N. J. O.; PALACIO, F.; AMARAL, V. S.; SNOECK, E.; SERIN, V. Surface effects in maghemite nanoparticles. **ScienceDirect**, v. 1, p. L1-L9, 2007.

MENG, X.; LI, B.; REN, X.; TAN, L.; HUANG, Z.; TANG, F. One-pot gradient solvothermal synthesis of Au–Fe₃O₄ hybrid nanoparticles for magnetically recyclable catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry**, p. 1-5, 2013.

MORONES, J.; ELECHIGUERRA, J.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.; RAMIREZ, J. YACAMAN, M. *The bactericidal effect of silver nanoparticles*. EUA: **Nanotechnology**, Bristol, v. 16, p. 23462353, 2005.

NAVARRO, R. M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; *Methane Oxidation on Metal Oxides*. Em FIERRO, J. L. G.; *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, 2006.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quim. Nova**, p. 123-130, 2013.

OTIENO, F.; P.SHUMBULA, N.; AIRO, M.; MBUSO, M.; MOLOTO, N.; M.ERASMUS, R.; QUANDT, A.; WAMWANGI, D. Improved efficiency of organic solar cells using Au NPs incorporated into PEDOT:PSS buffer layer. **AIP Advances**, n. 7, p. 0,85302-1 - 0,85302-10, 2017.

PEREZ, J. M.; SIMEONE, F. J.; SAEKI, Y.; JOSEPHSON, L.; R. WEISSLEDER, R. Viral-Induced Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles Allows the Detection of Viral Particles in Biological Media. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 125, no. 34, p. 10192–10193, 2003.

PESSOA, R. C. **Estabilização da Zircônia em matriz de sílica amorfa, dissertação (mestrado em química)** - Departamento de química. Programa de Pós-graduação em química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

PAPAEFTHYMIOU, G. C. Nanoparticle Magnetism, **Nanotoday**, september 2009.

PIERETTI, J. C.; ROLIM, W. R.; FERREIRA, F. F.; LOMBELLO, C. B.; NASCIMENTO, M. H. M.; SEABRA, A. B. Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of Fe₃O₄@Ag Hybrid Nanoparticles: Promising Applications in Cancer Treatment, **Journal of Cluster Science**, p. 1-13, 2019.

PHONG, L. V.; HUNG, T. Q.; SON, V. T.; KIM, S.; JEONG, J. H.; KIM, C. JEONG, J. R. Synthesis of Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticles by Optimized Sonochemical Method Using Mono(Ethylene Glycol) (MEG). **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. United States of America, V. 11, p. 2726–2729, 2011.

PIMPIN, A.; SRITURAVANICH, W. Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. **Engineering Journal**, v. 16, n. 1, p. 37-56, 2011.

PING, L.; SI, L.; SHAO-WEI, B. Core-shell-structured Fe₃O₄/Pd@ZIF-8 catalyst with magnetic recyclability and size selectivity for the hydrogenation of alkenes for the hydrogenation of alkenes. **Springer**, p. 1-10, 2017.

QUINTILI, M. **Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. Centro de Estudios en Diseño y Comunicación, Buenos Aires, Argentina**, p. 125-155, setembro 2012.

ROCHA, F. R. P.; TEXEIRA, L. S. G. Strategies to increase sensitivity in UV-VIS spectrophotometry. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. **Separação Magnética e Eletrostática**. 2°. ed. Rio de Janeiro: **CETEM**, 2010.

SASAKI, S. Radial Distribution of Electron Density in Magnetite, Fe₃O₄. **Acta Crystall**, p. 762-766, 1997.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *DigiZeitschriften*, v. 1, p. 98-100, 1998.

SCOPEL, E.; CONTI, P. P.; DALMASCHIO. AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA ROTA SOLVOTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SOLUÇÕES COLOIDAIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA. **Brazilian Journal of Production Engineering - BJPE**. Espírito Santo, v. 2, 2016.

SHAMARAKOV, I.; MUKHA, L.; VITYUK, N.; BORSCHOVETSKA, V.; ZHYSHCHYNSKA, N.; GRODZYUK, G.; EREMENKO, A. Antitumor Activity of Alloy and Core-Shell Type Bimetallic AgAu Nanoparticles. **Nanoescale Research Letters**, p. 1-10, 2017

SHEN, J.; ZHOU, Y.; HUANG, J.; ZHU, Y.; ZHU, J.; YANG, X.; CHEN, Y. Y.; QIAN, S.; JUANG, H.; Li, C. In-situ SERS monitoring of reaction catalyzed by multifunctional Fe₃O₄@TiO₂@Ag-Au microspheres. **Environmental**, p. 11-18, 2018.

SIERRA, R. M.; ROMERO, F. J. M.; HENS, G. A. Photometric determination of thioglycolic acid in cosmetics by using a stopped-flow reverse flow-injection system and the formation of gold nanoparticles. **Microchem. J.** , v. 97, p. 243-248, 2011.

SILVA, J. M.; LIMA, J. A. S. Quatro abordagens para o movimento browniano, **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 29 , N. 1 , 2007

SILVA, P. P.; GUERRA, W. Paládio. **Química Nova Escola**, V. 33, N. 1, p. 65-66, 2011.

SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A. V.; RUTKOWSKY, S. A.; BORITZ, C.; J. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal of Chemical education**, N. 1, V. 84, p. 322-325, 2007.

SONAVANE, G.; TOMODA, K.; SANO, A.; OHSHIMA, H.; TERADA, H.; MAKINO, K. In vitro permeation of gold nanoparticles through rat skin and rat intestine: Effect of particle size. **Colloids Surf., B** , v. 65, p. 1-10, 2008.

SONG, X.L.; LI, B.; XU, K.; LIU, J.; JU, W.; WANG, J.L., DONG, X.; LI, J.; QI, Y.F. Cytotoxicity of water-soluble mPEG-SH-coated silver nanoparticles in HL7702 cells. **Cell Biology Toxicology**, v. 28, p. 225-237, 2012.

SOUZA, G. D. RODRIGUES, M. A. SILVA, P. P. GUERRA, W. Prata: Breve histórico, propriedades e aplicações. **ELEMENTAL**, p. 14-16, 2013.

SWANSON.; TATGE. **Standard X-ray diffraction Powder Patterns**. ed. NBS CIRCULAR. USA. v. 2, p.539 , 1953.

TALAPIN, D. V.; LEE, J. S.; KOVALENKO, M. V.; SHEVCHENCO, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. **Chemical Reviews**, chicago. v. 110, n. 1, p. 389-458, 2010.

TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.; MAGdalena, A. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. **Scielo**, Rio de Janeiro. V. 24, p. 1517-7076, 2019

TIAN, C.; ZHAO, J.; ZHNG, J.; CHU, S.; DANG, Z.; LIN, Z.; XING, B. Enhanced removal of roxarsone by $\text{Fe}_3\text{O}_4@3\text{D}$ graphene nanocomposite: synergistic adsorption and mechanism. **Science**. V. 1, p. 1-35, 2017.

TRAN, T. V.; KIM, J.; TUFA, L. T.; OH, S.; KWON, J.; LEE, J. Magnetoplasmonic Nanomaterials for Biosensing/Imaging and In-vitro/In-vivo Bio-usability. **analytical chemistry**, p. 1-42, 2017.

TUNG, L. M.; CONG, N. X.; HUY, L. T.; LAN, N. T.; PHAN, V. N.; HOA, N. Q.; VINH, L. K.; THINH, N. V.; TAI, L. T.; NGO, D.; MOLHAVE, K.; HUY, T. Q.; Le, A. Synthesis, Characterizations of Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ Hybrid Nanoparticles and Their Application for Highly Effective Bacteria Inactivation. **Nanoscience and Nanotechnology**. V, 16. p 5092-5912, 2016.

UV/VIS/IR SPECTROSCOPY ANALYSIS OF NANOPARTICLES. nanoComposix, Estados Unidos. v. 1, 2012. Disponível em: <<http://50.87.149.212/sites/default/files/nanoComposix%20Guidelines%20for%20UV-vis%20Analysis.pdf>> acessado 3 agosto de 2019.

VENKATESAN, P.; SANTHANALAKSHMI, J. Designed Synthesis of Au/Ag/Pd Trimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. **Langmuir**, p. 12225-12229, 2010.

XIA, Q.; FU, S.; REN, G.; CHAI, F.; JIANG, J.; QU, F. Fabrication of magnetic bimetallic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au-Pd}$ hybrid nanoparticles with recyclable and efficient catalytic properties. **RSC Advances**, p. 1-9, 2016.

XIA, Q.; FU, S.; REN, G.; CHAI, F.; JIANG, J.; QU, F. Fabrication of magnetic bimetallic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au-Pd}$ hybrid nanoparticles with recyclable and efficient catalytic properties. **RSC advances**, p. 1-9, 2013.

XIE, C.; LU, X.; WANG, K. Pulse Electrochemical Synthesis of Spherical Hydroxyapatite and Silver Nanoparticles Mediated by the Polymerization of Polypyrrole on Metallic Implants for Biomedical Applications. **Particle**. p, 1-5, 2014.

XU, C. J.; WANG, B. D.; SUN, S. H. Dumbbell-like Au- Fe_3O_4 nanoparticles for target-specific platinum delivery. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4216-4217, 2009.

XU, C.; XIE, J.; HO, D.; WANG, C.; KOHLER, N.; WALSH, E. G.; MORGAN, J. R.; CHIN, Y. E.; SUN, S. Au- Fe_3O_4 Dumbbell Nanoparticles as Dual-Functional Probes. **InterScience**. v. 1, p. 173-176, 2008.

XU, Z.; HOU, Y.; SUN, S. Magnetic Core/Shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au/Ag}$ Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties. **JACS**, n. 129, p. 8698-8699, 2007.

YADAV, M.; SINGH, A. K.; TSUMORI, N.; XU, Q. Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage. **Journal of Materials**, v. 22, p. 19146-19150, 2012.

YANG, J.; LIU, Y.; DENG, J.; ZHAO, X.; ZHANG, K.; HAN, Z.; DAI, H. AgAuPd/meso-Co₃O₄: High-performance catalysts for methanol oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 6, p. 837-848, 2019.

YALLPPA, S.; MANJANNA, J.; DHANANJAYA, B. L. Phytosynthesis of stable Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles using J. Sambac leaves extract, and their enhanced antimicrobial activity in presence of organic antimicrobials. **SPECTROCHIMICA ACTA**, p. 1-28, 2014.

YEW, Y. P.; SHAMELI, K.; MIYAKE, M.; KUWANO, N.; KHAIRUDIN, N. B. A.; MOHAMAD, S. E.; LEE, KAR. X. Green Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Extract. **Nanoscale Research Letters**, p. 1-7, 2016.

YONG, H. CHAO, L. J.; WU, S. M.; YAANG, S. X. Formation of multifunctional Fe₃O₄/Au composite nanoparticles for dual-mode MR/CT imaging applications. **Chin. Phys. B**, v. 23, N.7, p. 078704-1 - 078704-8, 2014.

ZANETTI, S. M. **Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₄ obtidos por métodos químicos**. tese (doutorado em ciências)- Universidade de São Carlos, São Carlos 2007.

ZHANG, K.; et al. Facile synthesis of monodispersed Pd nanocatalysts decorated on graphene oxide for reduction of nitroaromatics in aqueous solution. **Springer Nature**, p. 1-13, 2018.

ZHANG, S.; HAO, Y.; SU, D.; VICKY, V.; NGUYEN, D.; WU, Y.; LI, J.; SUN, S.; MURRAY, C. B. Monodisperse Core/Shell Ni/FePt Nanoparticles and Their Conversion to Ni/Pt to Catalyze Oxygen Reduction. **Journal of the American Chemical Society**. v. 1, p 1-5, 2014 a.

ZHANG, X.; HE, M.; LIU, J.; LIAO, R.; ZHAO, L.; XIE, J.; WANG, R.; YANG, S.; WANG, H.; LIU, Y. Fe₃O₄@C nanoparticles as high-performance Fenton-like catalyst for dye decoloration. **Science China Press and Springer-Verlag**, v. 1, 2014 b.

ZHU, N.; JI, H.; YU, P.; NIU, J.; FAROOP, M. U.; AKRAM, M. W. **Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles**. **Nanomaterials**. v. 8, p. 1-27, 2018.

WANG, C.; XU, S.; ZHANG, K.; LI, M.; LI, Q.; XIAO, WANG, S. Streptomycin-modified Fe₃O₄-Au@Ag core-satellite magnetic nanoparticles as an effective antibacterial agent. **Springer**, p. 1-12, 2016.

WANG, C.; YIN, H.; DAI, S.; SUN, S. A General Approach to Noble Metal-Metal Oxide Dumbbell Nanoparticles and Their Catalytic Application for CO Oxidation. **Chemistry of Materials**. v 22, p 3227-3282, 2010.

WANG, F.; NIU, X.; WANG, W.; JING, W.; HUANG, Y.; ZHANG, J. Green synthesis of Pd nanoparticles via extracted polysaccharide applied to glucose detection. **Journal of the taiwn institute Chemical Engeneers**. p. 1-7, 2018.

WANG, J.; KAWDE, A. N. Magnetic-field stimulated DNA oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 4, p. 349-352, 2002.