



Francesca Fornasier

**Correlação entre parâmetros de síntese,
morfologia e propriedades plasmônicas de
nanopartículas bimetálicas de ouro-platina**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof Dra. Ana Maria Percebom

Rio de Janeiro
Setembro de 2024



Francesca Fornasier

**Correlação entre parâmetros de síntese,
morfologia e propriedades plasmônicas de
nanopartículas bimetálicas de ouro-platina**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dra. Ana Maria Percebom

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Gustavo F. Souza Andrade

Departamento de Química - UFJF

Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zarbin

Departamento de Química – UFPR

Prof. Dr. Thenner Silva Rodrigues

Departamento de Engenharia
de Nanotecnologia da COPPE – UFRJ

Prof. Dr. Volodymyr Zaitsev

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de setembro de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Francesca Fornasier

Bacharela em Química pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC) 2017 – Rio Grande do Sul. Mestre em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) 2020. Atua na área de Físico-Química e materiais coloidais.

Ficha catalográfica

Fornasier, Francesca

Correlação entre parâmetros de síntese, morfologia e propriedades plasmônicas de nanopartículas bimetálicas de ouro-platina / Francesca Fornasier ; orientadora: Ana Maria Percebom. – 2024.

124 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Nanotecnologia. 3. Propriedades ópticas. 4. Nanopartículas bimetálicas. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico esta tese à minha mãe, a pessoa que é minha fonte de inspiração diária
para lidar com essa caixinha de surpresas que é a vida.
À minha irmã, meu orgulho.
Ao meu pai que sempre torceu por mim.
A todos os mestres que já passaram pela minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus Guias por toda a força, coragem, sabedoria e resiliência, virtudes que me proporcionam meu crescimento pessoal e profissional.

À minha mãe por todo o amor incondicional, por todo o apoio, por entender que na vida nós mudamos porque queremos mudar. Por entender minhas ausências, me aconselhar, estar ali para simplesmente um colo e carinho. Pela sua força em vender os brigadeiros com tanto amor e carinho para que possamos estar juntas, como sempre foi. Te amo mãe.

À minha irmã, Ellen Fornasier, pela oportunidade que tivemos de nos aproximar, pelos desafios que enfrentamos juntas, pelos conselhos e pela parceria de sempre. Te amo irmã.

Ao meu pai, que mesmo com a distância esteve presente nesta caminhada.

À minha orientadora professora Dra. Ana Percebom, que acreditou em mim quando nem eu mesma acreditava, pela oportunidade em desenvolver este trabalho, por toda a orientação, conselhos, puxões de orelha e principalmente pela parceria que desenvolvemos. Não consigo expressar em palavras o quanto sou grata por tudo o que você me ensinou e principalmente por me orientar no meu desenvolvimento pessoal.

Ao M&N Lab que me recebeu tão bem e me fez sentir parte da família logo quando cheguei. Agradeço a todos os M&N's pelo apoio, amizade, parceria e por estarem sempre dispostos para ouvir sobre as nanopartículas bimetálicas de ouro e platina Au@PtNPs. Muito obrigada mesmo pessoal! Saibam que vocês moram no meu coração.

À Gabi e a Ster, meus presentinhos do M&N Lab. Obrigada gurias pela amizade, apoio, paciência e parceria. É tão bom ter vocês por perto, amo vocês.

À Lais por ter me acolhido no mundo nano, me ensinar os primeiros passos experimentais e pela oportunidade em poder colaborar na sua pesquisa.

À Sthefany Faber, minha primeira co-orientanda de Iniciação Científica, obrigada pela oportunidade de poder passar meus conhecimentos científicos a diante.

Ao Departamento de Química da PUC – Rio, a todos os professores, funcionários, em especial a Fatima, Marlene, Vinicius e Daniel, por todas as oportunidades, apoio e amizade. Vocês sempre estarão no meu coração.

Aos meus amigos do subsolo, central analítica, muito obrigada pela amizade e parceria.

Ao LASURF, LAQAPAB, CTC, Departamento de Física, AFPUC, LNNano - CNPEM, LSQN (UFF) e LaMAR/CAIPE (UFF).

À PUC – Rio por todas as oportunidades que pude vivenciar nesse período de aprendizado.

Aos meus amigos e amigas do programa de Pós-graduação em Química da PUC – Rio, vocês foram essenciais para a minha formação, muito obrigada por entrarem na minha vida e tornarem esse período mais leve e divertido.

Ao Leonny, Alessandra e Cris, meus presentinhos do DQ – PUC – Rio, obrigada por tudo. Obrigada por estarem comigo e por termos passado juntos o início de uma Pós – Graduação em plena pandemia. Nossas horas a fio de estudos nos fizeram mais fortes e, mais resilientes. É tão bom saber que posso contar vocês, Amo vocês.

Ao Vinicius Townsend e Vitor Cornaqui pela amizade, conselhos, resenhas e parceria.

À minha dupla Dayanne Martins. Obrigada por tudo, amiga! Nossa parceria e sintonia é incrível! Nós somos uma dupla de dois daquelas e com certeza deixamos a nossa marca na representação discente do DQ – PUC-Rio.

À Anielle Mendes, Carolina Vesga, Dayanne Martins, Jéssica Fonseca, Livia Loredó e Luis Fhernando pela amizade, parceria, conselhos e entenderem as minhas faltas nos roles. É tão bom ter vocês no meu dia a dia, obrigada pessoal.

Ao Matheus Guaresi, Jéssica Fonseca, Dayanne Martins, Alessandra Carvalho e Luiz Fhernando por lerem essa tese sempre que pedi e muitas vezes em tempo recorde. Obrigada amigos!

À Bruna MZS e Fernanda Rosa, minhas amigas que nem a distância nos separou, por entenderem a minha ausência e por torcerem por mim, amo vocês gurias.

À Larissa Pecly, Bruno Barbosa e Jéssica Vieira obrigada pela amizade e por entenderem a minha ausência.

À minha segunda família minha sogra Iranir, vó Odalea (*In memoriam*) e meu namorado Luiz Fernando por todo o apoio, motivação, parceria e amizade. Amo vocês.

À minha psicóloga Paula Mancini e ao meu psiquiatra Klaus Rocha, por me ajudarem nos momentos que mais estive vulnerável e por me mostrarem como lidar com a ansiedade que hoje consigo conviver.

À FEAP (Fraternidade Espírita Amor e Paz), um lugar que quando conheci fui acolhida tão bem e que me ajuda a restaurar meu equilíbrio e ver a vida com outros olhos.

À banca examinadora por terem aceitado o convite para contribuir com este trabalho. É uma honra ter vocês avaliando este trabalho.

Agradeço a todos que, de certa forma, contribuíram para que eu chegasse até aqui, muito obrigada de coração!

Ao CNPq, CAPES, FAPERJ e PUC-Rio pelo auxílio concedido para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*Anything that gets your blood racing is probably worth doing.”
(Hunter Thompson)*

Resumo

Fornasier, Francesca; Percebom, Ana Maria. **Correlação entre parâmetros de síntese, morfologia e propriedades plasmônicas de nanopartículas bimetálicas de ouro-platina.** Rio de Janeiro, 2024. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

A obtenção de nanopartículas bimetálicas envolve parâmetros de síntese que quando são controlados, promovem o ajuste das propriedades físico-químicas das nanopartículas potencializando as suas aplicações. Neste contexto, nanopartículas bimetálicas de ouro e platina (Au@PtNPs) têm mostrado grande potencial para aplicações em diversas áreas científicas, devido ao ajuste das propriedades ópticas induzida pela sinergia dos dois metais. Embora a obtenção das Au@PtNPs possa acontecer em uma única etapa, neste trabalho empregou-se a rota de síntese em duas etapas para que fosse possível controlar um dos parâmetros essenciais envolvidos na síntese, o núcleo de ouro (AuNPs). Além disso, a platina na forma de ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi o precursor escolhido para que em diferentes razões molares de Pt/Au, fossem avaliados os seus efeitos e sua influência na formação das Au@PtNPs. Ademais, parâmetros como o estabilizante, tempo e temperatura de síntese também foram avaliados. Para caracterizar as Au@PtNPs foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia UV-vis, DLS, potencial zeta, TEM e TEM/EDS e a partir dos resultados obtidos foram realizadas as correlações entre os efeitos dos parâmetros e as propriedades físico-químicas apresentadas pelas Au@PtNPs. Ao variar a concentração do precursor de Pt, observou-se que a casca formada por PtNPs se tornava mais densa e isso refletiu em mudanças nos perfis ópticos das Au@PtNPs. Além disso, a banda de ressonância plasmônica das AuNPs (LSPR) apresentou alargamento para maiores comprimentos de onda à medida que aumentava a razão molar Pt/Au, aumentando também a estabilidade das Au@PtNPs. A compreensão entre a correlação do efeito do aumento da densidade da casca de PtNPs com o alargamento da banda de LSPR das AuNPs potencializa as aplicações das Au@PtNPs em tratamentos fototérmicos.

As Au@PtNPs foram formadas em 1 h de síntese e a partir de 4 h se observaram mudanças sutis nas propriedades ópticas, sugerindo o tempo ótimo da reação. As sínteses foram conduzidas em temperatura de 30 °C e o aumento de 10 °C não apresentou alterações em relação as propriedades ópticas das Au@PtNPs. Além disso, todas as sínteses foram realizadas sem o uso de surfactantes e a avaliação do efeito de estabilizantes como o citrato de sódio e o ácido cítrico não apresentaram mudanças expressivas nas propriedades físico-químicas das Au@PtNPs. Em relação aos núcleos de ouro, o alargamento da banda de LSPR para maiores comprimentos de onda pode ser controlado através da variação do tamanho das AuNPs. O núcleo com 7 nm de diâmetro foi o que sofreu mais o efeito da concentração de Pt em relação às mudanças no perfil plasmônico, enquanto os núcleos com 25 e 32 nm de diâmetro apresentaram o alargamento da banda de LSPR mais controlado. Com este estudo, a correlação sistemática entre parâmetros de síntese e as propriedades finais das Au@PtNPs proporcionou uma maior compreensão sobre a influência dos efeitos que esses parâmetros podem promover na obtenção de potenciais Au@PtNPs, quando são controlados, potencializando o direcionamento delas para tratamentos biomédicos.

Palavras-chave

Nanotecnologia, propriedades ópticas, nanopartículas bimetálicas

Abstract

Fornasier, Franccesca; Percebom, Ana Maria. **Correlation between synthesis parameters, morphology, and plasmonic properties of gold-platinum bimetallic nanoparticles.** Rio de Janeiro, 2024. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Obtaining bimetallic nanoparticles involves synthesis parameters that, when controlled, enhance the physicochemical properties of the nanoparticles, thus broadening their applications. In this context, bimetallic gold and platinum nanoparticles (Au@PtNPs) have shown great potential for applications in several scientific fields due to the adjustment of optical properties induced by the synergy of the two metals. Although Au@PtNPs can be obtained in a single step, a two-step synthesis route was used in this work to control one of the essential parameters involved in the synthesis: the gold core (AuNPs). Additionally, platinum in the form of chloroplatinic acid ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was chosen as the precursor to evaluate its effects and influence on the formation of Au@PtNPs at different Pt/Au molar ratios. Parameters such as synthesis time, temperature, and stabilizer were also evaluated. To characterize the Au@PtNPs, the following characterization techniques were used: UV-vis spectroscopy, DLS, zeta potential, TEM and TEM/ED. Based on the results obtained, correlations were made between the effects of the parameters and the physicochemical properties exhibited by Au@PtNPs. By varying the concentration of the Pt precursor, it was observed that the shell formed by PtNPs became denser, which resulted in changes in the optical profiles of the Au@PtNPs. Furthermore, the AuNPs plasmon resonance band (LSPR) broadened to longer wavelengths as the Pt/Au molar ratio increased, thereby increasing the stability of Au@PtNPs. Understanding the correlation between the effect of increasing the density of the PtNPs shell and the broadening of the LSPR band of AuNPs enhances the applications of Au@PtNPs in photothermal treatments. The Au@PtNPs were formed in 1 h of synthesis, and after 4 h, subtle changes in optical properties were observed, suggesting the optimal reaction time. The syntheses were carried out at a temperature of 30 °C, and an increase of 10 °C did not result any changes in the

optical properties of the Au@PtNPs. Moreover, all syntheses were conducted without the use of surfactants, and the evaluation of the effect of stabilizers such as sodium citrate and citric acid did not show significant changes in the physicochemical properties of Au@PtNPs. Regarding gold cores, the broadening of the LSPR band to longer wavelengths can be controlled by varying the size of the AuNPs. The 7 nm diameter core was most affected by the Pt concentration in terms of changes in the plasmonic profile, while the 25 and 32 nm cores showed more controlled LSPR band broadening. This study systematically correlated synthesis parameters with the final properties of Au@PtNPs, providing a greater understanding of the influence of these parameters when controlled, enhancing their potential for biomedical treatments.

Keywords

Nanotechnology, optical properties, bimetallic nanoparticles

Sumário

1.Introdução	22
1.1 Nanopartículas Metálicas	24
1.2 Nanopartículas de ouro (AuNPs).....	30
1.3 Nanopartículas Bimetálicas Au@PtNPs	33
1.4 Síntese de Nanopartículas Bimetálicas	35
2. Objetivos	45
2.1 Objetivo Geral	45
2.2 Objetivos específicos.....	45
3. Metodologia.....	46
3.1 Materiais.....	46
3.2. Síntese de AuNPs (núcleos).....	46
3.3. Síntese de Au@PtNPs (redução do H_2PtCl_6)	49
3.4. Caracterização	52
3.4.1. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	52
3.4.2. Potencial Zeta	53
3.4.3. Espectroscopia na Região do Visível e Infravermelho Próximo (Vis-NIR)	53
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
4. Resultados e Discussões	56
4.1 Núcleos de ouro (AuNPs).....	57
4.2 Nanopartículas bimetálicas (Au@PtNPs).....	63
4.3 Efeito da concentração do precursor de Pt	65
4.4 Efeito do tempo de síntese.....	74
4.5 Efeito do diâmetro das AuNPs usadas como núcleos	78
4.6 Uso de diferentes estabilizantes.....	84
4.7 Efeito da temperatura	86
5 Conclusões.....	88
6.Referências	91
7.Apêndices.....	102

Apêndice A	102
Apêndice B	104
Apêndice C	107
Apêndice D	110
Apêndice E	113
Apêndice F	115
8.Anexos	117
Anexo 1 – Artigo publicado referente ao tema da tese	117
Anexo 2 – Certificado de participações e apresentação dos resultados parciais da tese	118
Anexo 3 – Certificado da participação da sessão coordenada da divisão de Química dos Materiais da SBQ	120
Anexo 4 – Cursos realizados durante o período do doutorado	121
Anexo 5 – Currículo Lattes	124
Anexo 6 – Artigo publicado em colaboração	124

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração esquemática sobre a LSPR. Adaptado de Willets *et al.* (2007)³.....24

Figura 2. Diferentes geometrias de nanopartículas de ouro e suas respostas no espectro eletromagnético. As dimensões dos nanocilindros estão apresentadas em função do *Aspect Ratio* (razão entre a seção transversal e longitudinal). Adaptado de Eustis *et al.* (2006)²²26

Figura 3. Espectros de AuNPs com diferentes morfologias. Adaptado de Attia *et al.* (2015)²³26

Figura 4. Espectros de AuNPs conforme sua estabilidade. Adaptado de NanoComposix²⁵27

Figura 5. Espectros de acompanhamento da síntese de PtNPs. Adaptado de Safdar *et al.* (2020)²⁶28

Figura 6. The Lycurgus Cup 1958 (O Copo de Lycurgo 1958). Departamento de Pré-história e Europa, The British Museum. ©The Trustees of The British Museum³⁰29

Figura 7. Espalhamento múltiplo à esquerda e ressonância plasmônica à direita. Fonte: elaborado pela autora (2024).30

Figura 8. Espectros de AuNPs esféricas de diferentes tamanhos. Adaptado de López-Muñoz *et al.* (2012)³²31

Figura 9. Representação do processo de transdução fototérmica das AuNPs. As setas em branco representam a oscilação dos elétrons no processo de transferência de energia cinética e a dissipação de calor para o meio. Fonte: elaborado pela autora (2024).32

Figura 10. Representação dos métodos de síntese de nanopartículas. Fonte: elaborado pela autora (2024).	35
Figura 11. Representação da síntese das Au@PtNPs realizadas em 1 etapa. As esferas em amarelo estão relacionadas ao ouro e as esferas em cinza estão relacionadas à platina. Fonte: elaborado pela autora (2024).	36
Figura 12. Representação da síntese das Au@PtNPs realizadas em 2 etapas. As esferas em amarelo estão relacionadas ao ouro e as esferas em cinza estão relacionadas à platina. Fonte: elaborado pela autora (2024).	37
Figura 13. Representação de alguns tipos de morfologias de nanopartículas bimetálicas: A) intermetálica, B) subgrupos, C) core-shell e D) multi-shell core-shell. As cores representam os diferentes metais que compõe a nanopartícula Fonte: elaborado pela autora (2024).	38
Figura 14. Representação do crescimento tipo Volmer-Weber. As PtNPs representadas pelas esferas menores se depositam em forma de ilhas sobre a superfície de ouro representada pela esfera maior. Fonte: elaborado pela autora (2024).	39
Figura 15. Representação da síntese das AuNPs para a produção das Au(25 nm)NPs e Au(32 nm)NPs. Fonte: elaborado pela autora (2024). ..	47
Figura 16. Representação do processo de fragmentação das AuNPs previamente sintetizadas para a obtenção das Au(7 nm)NPs. Fonte: elaborado pela autora (2024).	48
Figura 17. Representação da síntese das Au@PtNPs. Os parâmetros variados estão apresentados pelas setas em negrito. Fonte: elaborado pela autora (2024).	50
Figura 18. Fotografia da dispersão de Au(25 nm)NPs obtida pelo método <i>bottom-up</i> de redução de H ₂ AuCl ₄ . Fonte: elaborado pela autora (2024). 57	
Figura 19. Imagens de TEM de a) Au(25 nm)NPs e b) Au(32 nm)NPs	58

Figura 20. Histograma da contagem da medida do diâmetro das Au(ϕ nm)NPs	58
Figura 21. Fotografia das dispersões de Au(25 nm)NPs à esquerda antes da fragmentação e à direita após a fragmentação, que apresentou coloração salmão indicando a diminuição do diâmetro das AuNPs. Fonte: elaborado pela autora (2024).	59
Figura 22. Imagem de TEM das Au(7 nm)NPs.....	60
Figura 23. Histograma da contagem da medida do diâmetro das Au(7 nm)NPs.	60
Figura 24. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das AuNPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.	61
Figura 25. Espectros da densidade óptica normalizada das AuNPs (os valores correspondem ao comprimento de onda da densidade óptica máxima). Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 400 nm.	62
Figura 26. (A) Imagem de TEM da amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs, (B) Histograma da contagem da medida do diâmetro das PtNPs formadas sobre a superfície das AuNPs, na obtenção das Au@PtNPs e (C) foto da amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs.....	63
Figura 27. Mapa elementar obtido através da análise por EDS referente a amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs. Em vermelho está representado as Au(25 nm)NPs e em verde está representado as PtNPs.....	64
Figura 28. Fotos das amostras de Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs após 24 h de síntese. A imagem mostra a aparência das amostras preparadas com diferentes <i>R</i> e a influência da concentração do precursor de Pt disponível.	65

Figura 29. Espectros de densidade óptica das Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs normalizada em 523 nm.....	66
Figura 30. Fotos das amostras de Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs sintetizadas em 24 h. Os intervalos se referem ao período entre a síntese e a data em que as fotos foram tiradas (0 h, 2 meses, 20 meses) para avaliar a estabilidade da dispersão.....	67
Figura 31. Espectros da densidade óptica das Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs em 0 h e 20 meses. Os espectros das amostras com <i>R</i> = 2.0 e 3.0 foram normalizados em 523 nm.	68
Figura 32. Imagens de TEM obtidas das Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs preparadas com diferentes razões molares de Pt/Au após 24 h de síntese. Observa-se a mudança estrutural e morfológica das Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs à medida que a razão molar Pt/Au aumenta. Os tamanhos acima das imagens se referem ao diâmetro das Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs.	69
Figura 33. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das AuNPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.	70
Figura 34. Imagens de TEM das amostras Au(25 nm)@Pt(<i>R</i>)NPs com destaque para as PtNPs distantes dos núcleos de AuNPs.	72
Figura 35. Imagens de TEM de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs preparadas através de sínteses com duração diferentes (1, 4 ou 6 h). Os tamanhos acima das imagens se referem aos diâmetros das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs.....	74
Figura 36. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.	76
Figura 37. Espectros de densidade das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs óptica normalizada a 400 nm.....	77

Figura 38. Imagens de TEM de diferentes Au(ϕ)@Pt(2,0)NPs. Os valores acima da figura se referem ao diâmetro das Au(ϕ)@Pt(2,0)NPs, enquanto os valores abaixo da figura se referem ao diâmetro dos núcleos de AuNPs utilizados na síntese.....	79
Figura 39. Representação da metodologia utilizada para a medida da espessura das cascas das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs.....	80
Figura 40. Imagens de TEM ampliadas para melhor observação das características das PtNPs depositadas sobre os núcleos de AuNPs.	81
Figura 41. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.	82
Figura 42. Espectros da densidade óptica normalizada (os valores correspondem ao comprimento de onda da densidade óptica máxima). Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 400 nm.	83
Figura 43. (A) Distribuições do diâmetro hidrodinâmico de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs com diferentes estabilizantes. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetros da triplicata. (B) Espectros de densidade óptica normalizada a 400 nm.....	85
Figura 44. (A) Distribuições de diâmetro hidrodinâmico de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs preparadas com diferentes temperaturas e NaCIT. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetros da triplicata. (B) Espectros de densidade óptica normalizada a 400 nm.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros e condições de síntese estudados	51
Tabela 2. Dados de diâmetro, diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta das diferentes amostras de AuNPs	58
Tabela 3. Dados obtidos através das caracterizações das amostras Au(25 nm)@Pt®NPs por TEM, DLS e potencial zeta.	71
Tabela 4. Dados obtidos das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs, obtidas em 4 h de síntese, através das caracterizações por TEM, e DLS.....	75
Tabela 5. Dados espessura da casca das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs	80
Tabela 6. Dados obtidos das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs através das caracterizações por TEM, e DLS.....	81

Lista de Abreviações

AuNPs – Nanopartículas de Ouro

Au@PtNPs – Nanopartículas Bimetálicas de Ouro e Platina

PtNPs – Nanopartículas de Platina

Core-shell – Núcleo - Casca

LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance* – Ressonância plasmônica de superfície localizado

(R) Pt/Au – razão molar Pt/Au

DLS – *Dynamic Light Scattering* - Espalhamento de Luz Dinâmico

TEM – *Transmission Electron Microscopy* – Microscopia de Transmissão Eletrônica

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de raios x por dispersão em energia

PZ – Potencial zeta

DH – Diâmetro Hidrodinâmico

DTEM – Diâmetro obtido por TEM

NaCIT – Citrato de sódio

HCIT – Ácido cítrico

Au(25 nm)@Pt(R)NPs – Nanopartículas bimetalicas de ouro com 25 nm de diâmetro e diferentes razões molares de platina

Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs – Nanopartículas bimetalicas de ouro com 32 nm de diâmetro e razão molar de platina 2,0

Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs – Nanopartículas bimetalicas de ouro com diferentes diâmetros e razão molar de platina 2,0

“Mesmo que não saibas, és exemplo para alguém.”

(Joanna de Ângelis)

1. Introdução

Nanopartículas bimetálicas são uma opção versátil para expandir as possibilidades de controle de propriedades de materiais plasmônicos. Metais nobres como ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt) e paládio (Pd), também são conhecidos como metais plasmônicos, além disso, nanomateriais que apresentam dimensões na escala nanométrica (10^{-9} m), apresentam novas propriedades que não são observadas em escala macroscópica. As propriedades que se sobressaem na escala nanométrica, em relação aos metais, estão relacionadas principalmente com as chamadas propriedades plasmônicas das nanopartículas que são dependentes de suas dimensões, composição, estrutura e superfície.¹⁻⁴

Enquanto que as nanopartículas de ouro (AuNPs) esféricas, apresentam propriedades ópticas na região visível do espectro eletromagnético (a partir de 500 nm)⁵ e são amplamente exploradas no campo biomédico, energético e ambiental, as nanopartículas de platina (PtNPs) apresentam atividades ópticas em baixos comprimentos de onda, na região do ultravioleta (aproximadamente 200 nm), sendo muito exploradas no campo de energia e catálise. Como estratégia, a junção dos dois metais para a formação das nanopartículas bimetálicas e as complexas interações eletrônicas entre o Au (núcleo) e a Pt (casca), promovem mudanças nas propriedades ópticas originais que potencializam suas aplicações e aumentam o campo de atuação nas áreas mencionadas.⁶⁻⁸

As novas propriedades ópticas não são uma média das propriedades originais como uma resposta óptica entre 200 e 500 nm. As Au@PtNPs formadas apresentam atividades ópticas em comprimentos de onda mais altos, atingindo o infravermelho (de 650 – 1000 nm).^{9,10} Essa resposta da propriedade óptica é referente ao acoplamento plasmônico dos dois metais que está envolvido com a nuvem eletrônica das nanopartículas.¹¹

Estas novas propriedades apresentadas pelas Au@PtNPs favorece o direcionamento para aplicações em terapias fototérmicas, onde irão atuar como transdutores fototérmicos. O mecanismo de ação dos transdutores fototérmicos ocorre através da conversão da radiação incidida em calor. Como as células tumorais são menos resistentes ao calor, o direcionamento das Au@PtNPs às células doentes juntamente com a incidência local de uma radiação de 808 nm, favorece a morte celular através do aquecimento promovido pela transdução fototérmica das Au@PtNPs.¹²⁻¹⁴

No entanto, para obter as Au@PtNPs com esses potenciais, são necessárias estratégias de síntese, uma vez que os complexos parâmetros envolvidos influenciam nas propriedades finais das nanopartículas. São várias as rotas de sínteses existentes para a produção de nanopartículas, dentre as quais, as que envolvem a co-redução química e as que envolvem o crescimento por sementes. A co-redução, é realizada por meio da redução dos precursores metálicos na mesma solução. A rota de crescimento por sementes (podendo envolver duas ou mais etapas), ocorre através da adição de um segundo metal na superfície de núcleos pré-sintetizados;^{4,15} todavia o método de síntese escolhido determina a estrutura da nanopartícula.

A possibilidade de controlar as dimensões do núcleo torna a rota de síntese de duas etapas vantajosa, pois permite compreender os efeitos de um dos parâmetros essenciais na construção das Au@PtNPs, o núcleo de ouro.^{16,17} A sistematização entre a influência dos parâmetros de síntese como a concentração do precursor de platina, as dimensões dos núcleos de ouro, tempo, temperatura e estabilizantes, com as propriedades finais das Au@PtNPs, pode fornecer informações importantes para o direcionamento em potenciais aplicações. Além disso, a correlação sistemática pode contribuir para uma maior compreensão sobre os efeitos dos parâmetros de síntese mencionados na produção das Au@PtNPs com propriedades desejáveis.

1.1 Nanopartículas Metálicas

Os metais na escala nanométrica apresentam um fenômeno conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (do inglês: *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR).^{18–20} A LSPR (Figura 1) ocorre através da capacidade de oscilação dos elétrons livres que se encontram na superfície das nanopartículas, através da incidência de ondas eletromagnéticas que se propagam entre a interface da superfície do metal e dos elétrons. Quando uma radiação é incidida na mesma frequência de oscilação dos elétrons de superfície da nanopartícula metálica, o campo elétrico promove o deslocamento dos elétrons no sentido oposto ao campo elétrico que está sendo incidido, levando a formação de polos na nanopartícula. No entanto, essa configuração é instável e o surgimento de um campo elétrico restaurador tende a trazer o equilíbrio do sistema. Essas forças atuando em conjunto geram uma condição de ressonância que pode ser acompanhadas através da técnica de espectroscopia.^{3,21}

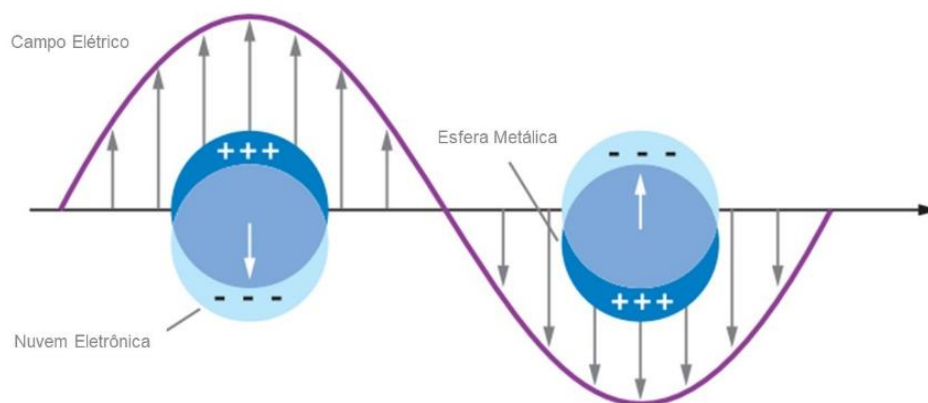


Figura 1. Ilustração esquemática sobre a LSPR. Adaptado de Willets *et al.* (2007)³

No entanto, vale ressaltar que o que é acompanhado pela espectroscopia é a oscilação dos elétrons livres (LSPR), através de um espectro de extinção, sendo a soma dos fenômenos de absorção e espalhamento, característico das nanopartículas plasmônicas, e não um

fenômeno apenas de absorção. Portanto, as bandas observadas neste espectro são chamadas de banda de ressonância plasmônica.²²

O fenômeno de LSPR depende do tamanho, formato, estado de agregação e composição das nanopartículas, bem como do meio dielétrico em que elas se encontram. Assim, suspensões de nanopartículas metálicas podem apresentar diferentes colorações. Por exemplo, nanopartículas esféricas de ouro com tamanhos variando entre 15 e 50 nm apresentam cor avermelhada, enquanto que nanopartículas esféricas de prata de mesma dimensão, apresentam cor amarelada.¹⁻⁴

O efeito do formato das nanopartículas sobre a LSPR é bem exemplificado pelos nanocilindros de ouro (Figura 2), que apresentam duas bandas de ressonância devido às oscilações transversais e longitudinais apresentadas pela geometria cilíndrica. A oscilação transversal dos elétrons ocorre em torno de 520 nm, sendo a mesma característica das esferas.²² No entanto, devido a anisotropia do material, a oscilação dos elétrons na seção longitudinal ocorre em altos comprimentos de onda, e isso também é dependente da razão entre a seção transversal e longitudinal (do inglês: *Aspect Ratio* - *AR*).²² Outras formas geométricas como nanoestrelas, nanoprismas e nanocubos de ouro apresentarão bandas de LSPR características relacionada à oscilação dos elétrons nos seus eixos de simetria (Figura 3).²³

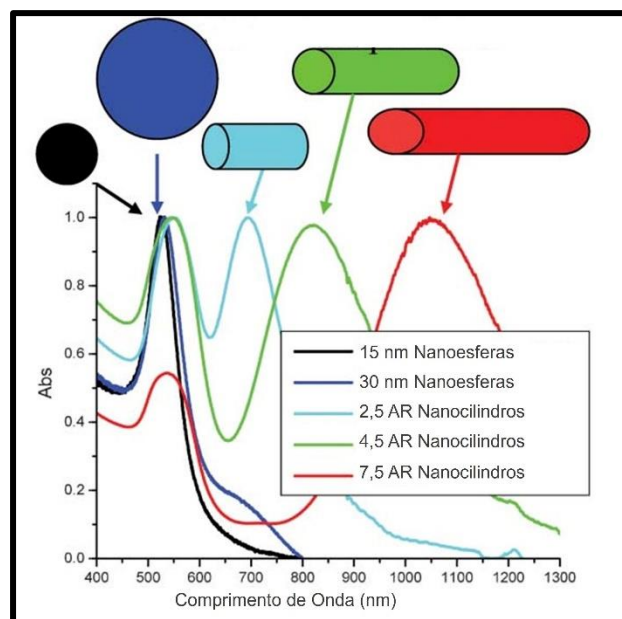


Figura 2. Diferentes geometrias de nanopartículas de ouro e suas respostas no espectro eletromagnético. As dimensões dos nanocilindros estão apresentadas em função do *Aspect Ratio* (razão entre a seção transversal e longitudinal). Adaptado de Eustis *et al.* (2006)²²

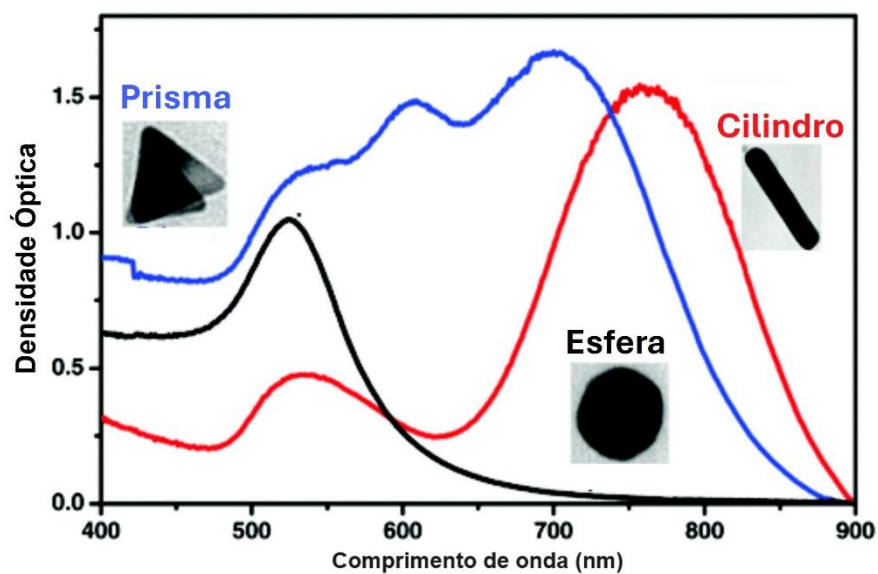


Figura 3. Espectros de AuNPs com diferentes morfologias. Adaptado de Attia *et al.* (2015)²³

A formação de agregados de AuNPs causa alargamento e deslocamento da banda de LSPR para comprimento de ondas maiores

(Figura 4) devido ao acoplamento de plásmons induzido pela aproximação das nanopartículas. Porém, a estabilidade do sistema fica comprometida, pois o processo de agregação promove o aumento do tamanho das nanopartículas, que depois de um determinado tempo, podem precipitar.²⁴

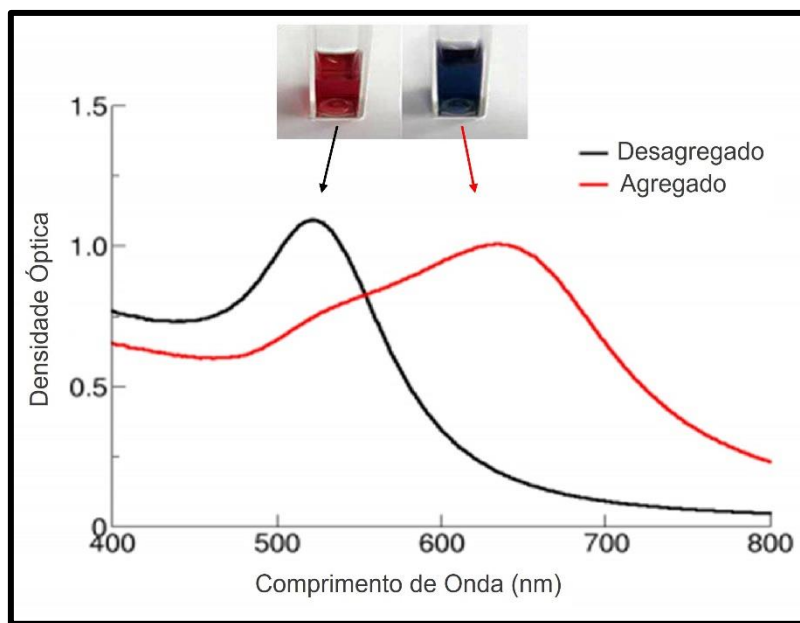


Figura 4. Espectros de AuNPs conforme sua estabilidade. Adaptado de NanoComposix²⁵

O efeito da composição das nanopartículas sobre a banda de LSPR é bem exemplificado pelas nanopartículas de platina (PtNPs) (Figura 5), causando mudança da frequência de oscilação dos elétrons livres e consequentemente a mudança na localização da banda de LSPR no espectro.^{26,27}

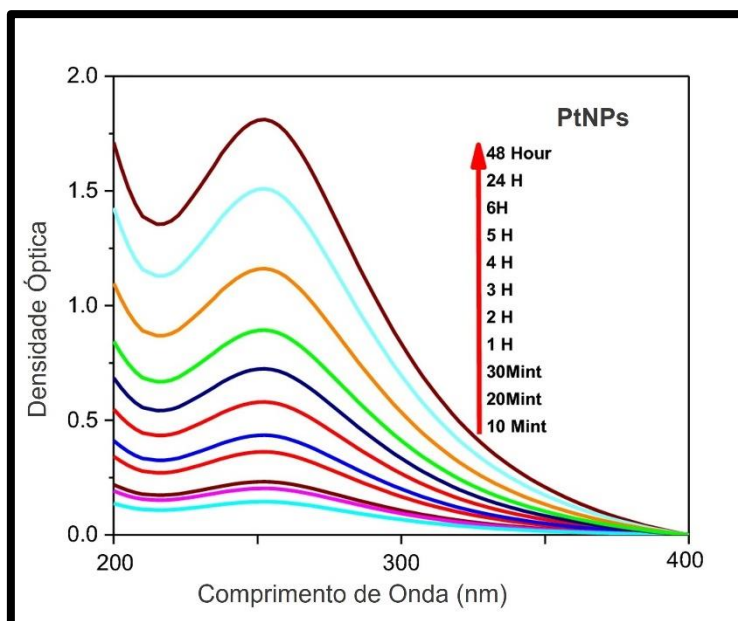


Figura 5. Espectros de acompanhamento da síntese de PtNPs. Adaptado de Safdar *et al.* (2020)²⁶

Além da composição da nanopartícula, o meio em que ela se encontra também tem efeito na LSPR. A alteração do solvente ou do material que circunda a nanopartícula, tem efeito diretamente na frequência de oscilação dos elétrons devido à diferença entre a densidade de carga do meio e dos elétrons das nanopartículas, resultando na mudança do máximo da banda de LSPR. Quando moléculas estão ligadas na superfície das nanopartículas, elas podem ser detectadas através dessa alteração de densidade de elétrons na superfície, o que é a base para o uso das nanopartículas como sensores.²²

Um dos exemplos mais notáveis e reconhecidos como um dos nanomateriais sintéticos mais antigos, é a chamada Taça de Lycurgus (do inglês: *Lycurgus Cup*).^{28,29} A taça apresenta cores diferentes dependendo do ângulo de visualização e das condições luminosas (Figura 6) partindo do mesmo ponto de observação. Quando a luz é refletida pela taça, a coloração esverdeada é observada, porém quando se observa a luz transmitida pela taça uma coloração avermelhada é observada. Estudos demonstraram que a composição metálica da taça era predominantemente prata e ouro (Ag: Au 7:3).^{28,29}



Figura 6. The Lycurgus Cup 1958 (O Copo de Lycurgo 1958). Departamento de Pré-história e Europa, The British Museum. ©The Trustees of The British Museum³⁰

O fenômeno por trás das cores geradas, é explicado pelas propriedades que os metais apresentam quando estão na escala nanométrica. A cor esverdeada acontece por causa do espalhamento múltiplo da luz causado pelas nanopartículas, enquanto a cor avermelhada é devido à LSPR.³ A Figura 7 apresenta outro exemplo dos mesmos fenômenos em uma amostra de AuNPs esféricas, de aproximadamente 32 nm, em água.

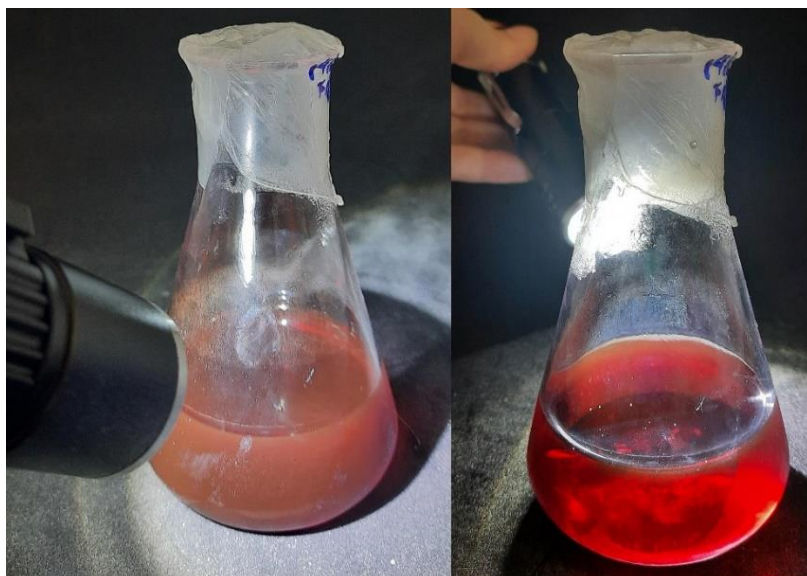


Figura 7. Espalhamento múltiplo à esquerda e ressonância plasmônica à direita. Fonte: elaborado pela autora (2024).

1.2 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

Além de apresentarem propriedades ópticas na região do visível, e a possibilidade de controlar a banda de LSPR para que sejam atingidos altos comprimentos de onda através das mudanças no formato e tamanho, as AuNPs também apresentam propriedades interessantes como estabilidade cinética, inércia, baixa toxicidade, alta razão superfície-volume, capacidade de converter a energia recebida em calor, multifuncionalidade e facilidade de obtenção. Essas características chamam a atenção para o desenvolvimento de nanomateriais para aplicações no campo biomédico.³¹

As bandas de LSPR das AuNPs esféricas também podem atingir a região do infravermelho através da mudança do tamanho. Conforme o tamanho aumenta, maior a distância que os elétrons percorrem durante a oscilação, menor é a frequência e assim maior será o comprimento de onda da banda de LSPR (Figura 8).¹⁸ No entanto, AuNPs muito grandes tem maior chance de agregações, influenciando na estabilidade do sistema e comprometendo as aplicações.³² Portanto, atingir a região do infravermelho simplesmente aumentando o tamanho das AuNPs, não é uma estratégia viável.

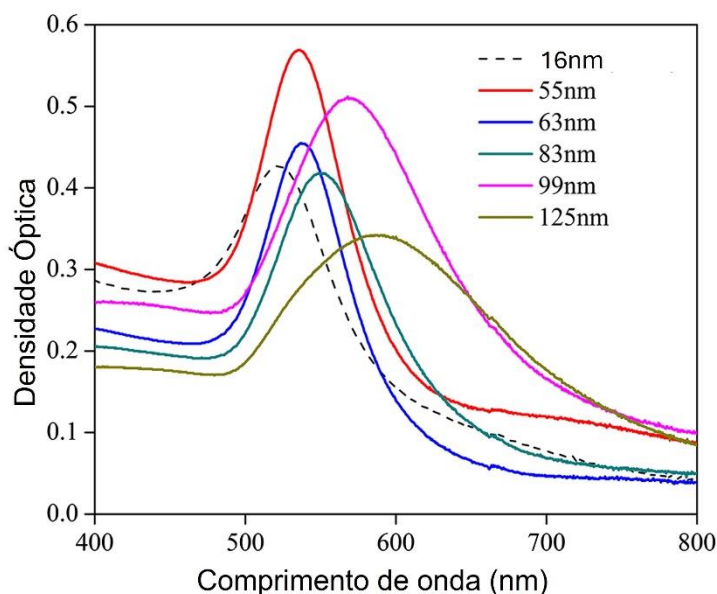


Figura 8. Espectros de AuNPs esféricas de diferentes tamanhos. Adaptado de López-Muñoz *et al.* (2012)³²

Os nanocilindros de ouro têm sido muito explorados pela possibilidade de sua banda de ressonância longitudinal atingir o infravermelho quando seu comprimento é suficientemente longo (Figuras 2 e 3). Entretanto a necessidade do uso de um surfactante tóxico, como o CTAB, na síntese, tem limitado sua possibilidade de aplicação biomédica.³³

As possibilidades de aplicação biomédica das AuNPs vão desde contraste para imageamento celular, facilitando os diagnósticos devido ao alto espalhamento de luz gerado pelas propriedades plasmônicas,^{34–37} e até mesmo como transdutores fototérmicos para tratamentos de hipertermia celular, uma vez que, são capazes de converter a energia recebida em calor.^{38–41} Essas duas características das AuNPs as classificam como agentes teranósticos, onde em um único sistema pode-se diagnosticar e tratar doenças, como o câncer.

A capacidade das AuNPs de atuarem como transdutores fototérmicos, se dá através do processo de transferência da energia cinética dos elétrons oscilantes para a rede de partículas, por meio de interações eletrônicas em um curto período de picosegundos. O calor absorvido através da radiação incidida é dissipado a uma taxa que depende do meio, tamanho e fontes

de radiação, enquanto a nanopartícula retorna à sua temperatura inicial (Figura 9).⁴²

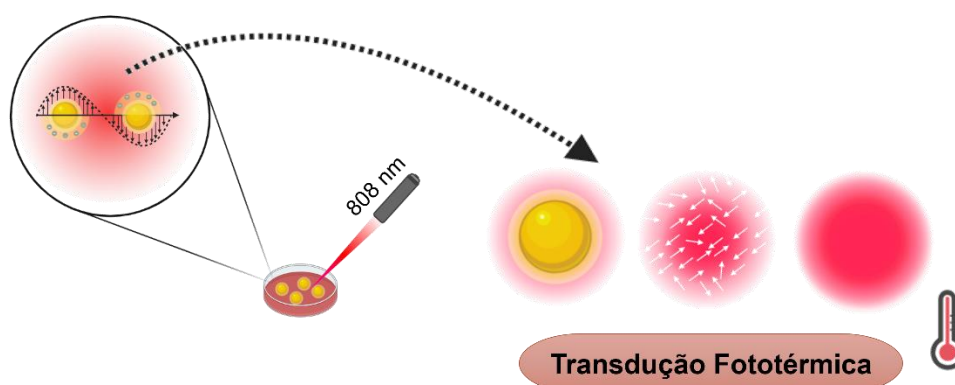


Figura 9. Representação do processo de transdução fototérmica das AuNPs. As setas em branco representam a oscilação dos elétrons no processo de transferência de energia cinética e a dissipação de calor para o meio. Fonte: elaborado pela autora (2024).

As AuNPs podem atuar como agentes fotossensibilizadores na terapia fototérmica, que é uma alternativa de tratamento não invasivo contra o câncer. Esta terapia consiste na incidência de uma radiação infravermelha (tipicamente de 808 nm) sobre um agente fotossensibilizador. A interação com a radiação promoverá vibrações nos elétrons livres da superfície e assim a conversão da energia recebida em calor.⁴³ Como as células cancerosas são sensíveis ao calor, elas sofrem danos levando a morte celular.

No entanto, para direcionar as AuNPs para tratamentos fototérmico alguns obstáculos surgem: 1) os agentes fototérmicos precisam ter interação com a radiação incidida para que o efeito de aquecimento ocorra^{1,22} e 2) para atingir os órgãos, a interação com a radiação precisa estar dentro das janelas biológicas terapêuticas, que são divididas em três regiões do espectro eletromagnético NIR – I ~ 700 a 1000 nm, NIR – II ~1000 a 1350 nm e NIR – III ~ 1550 a 1870 nm.^{44,45}

Assim, novas estratégias de síntese estão sendo cada vez mais investigadas para o aprimoramento das propriedades ópticas bem como a

estabilidade das AuNPs, tendo em vista a limitação de se usar AuNPs esféricas para atingir a região do infravermelho com estabilidade e biocompatibilidade. Uma das estratégias é a adição de um segundo metal na superfície das AuNPs, como a platina, que modifica as propriedades ópticas e físico-químicas das AuNPs através do sinergismo dos dois metais.

1.3 Nanopartículas Bimetálicas Au@PtNPs

Uma possibilidade de atingir altos comprimentos de onda com AuNPs esféricas, sem comprometer a estabilidade do sistema, é depositar platina na sua superfície, formando nanopartículas bimetálicas (Au@PtNPs). A associação dos dois metais promove fenômenos capazes de alargar a banda de LSPR para altos comprimentos de onda. Isso ocorre por consequência do acoplamento plasmônico dos metais.¹¹

De acordo com o estudo teórico desenvolvido por Zhang e colaboradores (2015), quando uma nanopartícula bimetálica é formada, as mudanças na LSPR ocorrem pelo surgimento de mais um modo de LSPR. Os autores denominam de modo LSPR ordinário (LSPR do metal da superfície externa) e de LSPR extraordinário (LSPR metal – metal (Au-Pt)). São esses dois modos de LSPR que provocam as alterações na LSPR das AuNPs que são observadas nas Au@PtNPs. O primeiro modo promove o deslocamento e aumento da densidade óptica da banda de LSPR em menores comprimentos de onda, enquanto que o segundo modo, através do acoplamento de plásmons, promove o deslocamento e alargamento da banda de LSPR para maiores comprimentos de onda (*red-shift*).¹¹

O alargamento da banda plasmônica aumenta o potencial de aplicação das Au@PtNPs em sistemas biomédicos, por exemplo no tratamento fototérmico,^{12,13,46} uma vez que, os comprimentos de onda atingidos podem ser úteis para esta aplicação^{12,47} e como transdutores fototérmicos, as Au@PtNPs têm demonstrado resultados satisfatórios na literatura.^{48–51} As potencialidades das Au@PtNPs também podem ser exploradas como radio sensibilizadores, no desenvolvimento de sensores,

no desenvolvimento de nanoplataformas para a entrega de fármacos e no aprimoramento de catálises homogêneas e heterogêneas.^{48,51–53}

Por apresentarem funções como radio sensibilizadores, as Au@PtNPs também aparecem na rádio terapia – terapia realizada através da incidência radiação, podendo ser de raios X, de prótons ou de outros materiais ionizantes – melhorando a eficiência da terapia, além de promoverem a diminuição das doses de radiação nas células, com efetivos resultados. Como sensores em diagnósticos, as Au@PtNPs também podem atuar no imageamento celular conferindo-lhes também a função teranóstica.¹⁴

Além do imageamento celular, as Au@PtNPs podem atuar como sondas em diagnósticos de doenças que estão em estágio inicial e/ou que normalmente não são detectadas devido às baixas concentrações dos biomarcadores. Elas agem como mimetizadores de enzimas – são capazes de recriar a função de uma enzima natural – e através dessa propriedade, elas podem ser aplicadas como biossensores com alta sensibilidade.^{51,52,54,55}

Em sistemas de entrega de fármacos, as Au@PtNPs possuem vantagens por apresentarem superfície porosa. Os fármacos podem ser adsorvidos na superfície das Au@PtNPs e serem direcionados para a célula doente, possibilitando a diminuição da dose e consequentemente a redução dos efeitos adversos que são recorrentes em terapias contra o câncer, por exemplo.^{13,47}

Reações catalíticas também podem ser monitoradas por sondas compostas pelas Au@PtNPs. Elas atuam detectando intermediários de reação e analitos que estão no regime de baixo limite de detecção. Assim, elas também podem ser direcionadas para o monitoramento ambiental.^{17,53,56,57} Essas vantagens abrem caminhos para o entendimento de mecanismo e cinética de reações catalíticas, voltadas para energia, meio ambiente e biomedicina.

As potencialidades das Au@PtNPs são inúmeras. No entanto, para atingirmos esses resultados satisfatórios, são necessárias estratégias de

síntese, uma vez que a rota de síntese por si só é um fator limitante pois, quando as Au@PtNPs são formadas em uma única etapa, as dimensões do núcleo de ouro não são controladas e, portanto, a sua influência acaba não sendo investigada, limitando o entendimento das propriedades finais das Au@PtNPs em relação a este parâmetro. Além disso, investigar a influência de outros parâmetros de síntese pode ajudar a elucidar a importância de cada um, também com relação as propriedades finais das Au@PtNPs, aprimorando o direcionamento das suas aplicações.

1.4 Síntese de Nanopartículas Bimetálicas

A síntese que envolve a produção das nanopartículas pode ser realizada por métodos físicos, químicos ou biológicos. Dois tipos de abordagens, *Top-down* e *Bottom-up* (Figura 10), podem ser empregadas para a produção das nanopartículas com formas, tamanhos e propriedades controladas.^{6,58,59}

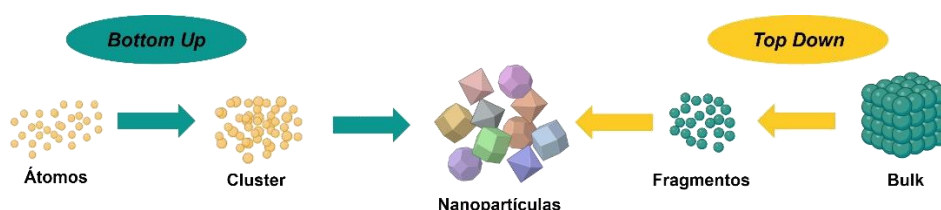


Figura 10. Representação dos métodos de síntese de nanopartículas. Fonte: elaborado pela autora (2024).

Na abordagem *Top-down* a nanopartícula é produzida a partir da fragmentação de metais na escala macro. Métodos físicos, que envolvem pressão mecânica, energia térmica, radiações de alta energia, como a anodização, a fotolitografia, a litografia por feixe de elétrons, a ablação por laser (*Laser Ablation*), são empregados para promover a quebra do metal em tamanhos menores até atingir a escala nanométrica.^{6,58,59}

A abordagem *Bottom-up* envolve a construção da nanopartícula através da montagem de átomos ou moléculas. Nesta abordagem, métodos

químicos e/ou biológicos podem ser empregados, como precipitação química ou eletroquímica, processamento sol-gel, pirólise a laser, deposição química em fase de vapor (do inglês *chemical vapor deposition* (CVD)), síntese de plasma e síntese bioassistida.^{6,58,59}

Entre as duas abordagens, a *Bottom-up* é mais comum de ser usada na obtenção de nanopartículas bimetálicas, através de métodos químicos que envolvem a redução dos metais.^{6,59,60} Essa abordagem pode envolver diferentes rotas de síntese dentre elas as que ocorrem em uma etapa ou por várias etapas.^{6,58}

O mecanismo utilizado no método realizado em uma etapa é a redução dos metais na mesma solução (Figura 11).⁶ Quando os potenciais redox dos dois metais são próximos entre si, a estrutura resultante das nanopartículas é do tipo liga metálica mista.^{4,6,58} Quando seus potenciais redox são diferentes, o metal com maior potencial forma primeiramente o núcleo, e posteriormente o metal com potencial menor se deposita na superfície do núcleo, formando uma casca. Assim são obtidas nanopartículas conhecidas como núcleo-casca (do inglês: “*core-shell*”).^{4,6,58}

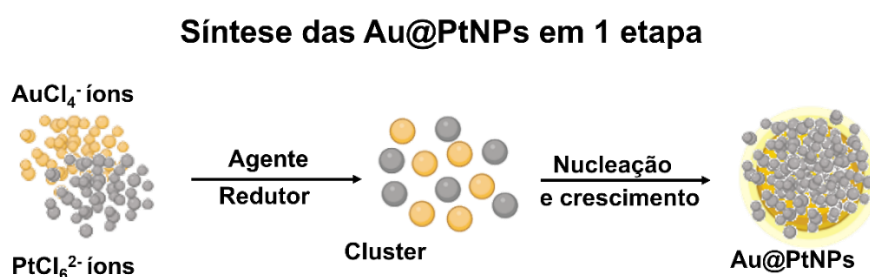


Figura 11. Representação da síntese das Au@PtNPs realizadas em 1 etapa. As esferas em amarelo estão relacionadas ao ouro e as esferas em cinza estão relacionadas à platina. Fonte: elaborado pela autora (2024).

Por outro lado, no método realizado em duas etapas, o crescimento das nanopartículas pode ocorrer através da redução dos íons do segundo metal na superfície do núcleo pré-formado por outro metal (esse método também é conhecido como síntese via template). Ou seja, na primeira

etapa, são formados os núcleos e na segunda etapa ocorre a formação da casca (Figura 12).^{6,58}

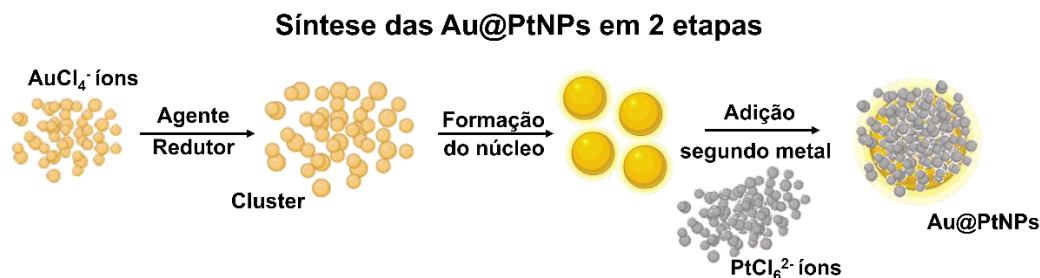


Figura 12. Representação da síntese das Au@PtNPs realizadas em 2 etapas. As esferas em amarelo estão relacionadas ao ouro e as esferas em cinza estão relacionadas à platina. Fonte: elaborado pela autora (2024).

As nanopartículas bimetálicas obtidas podem ter diferentes morfologias: nanopartículas segregadas em 2 partes, core-shell, core-shell múltipla, liga mista ou aleatória (Figura 13).^{6,58,60} Além disso, dependendo dos metais utilizados, outras morfologias podem ser observadas, como a dendrítica. Neste caso, o núcleo é decorado por nanopartículas do segundo metal adicionado, como é o caso das nanopartículas constituídas de ouro e platina (Figura 14). O método escolhido e o controle dos parâmetros de síntese é que determinam a estrutura e as potencialidades das nanopartículas.

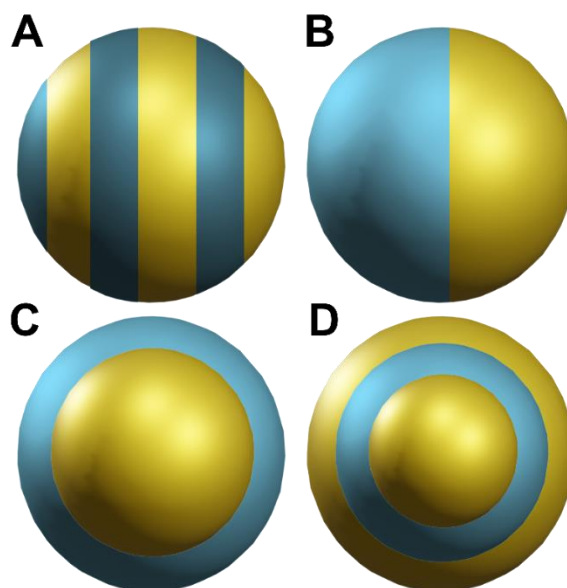


Figura 13. Representação de alguns tipos de morfologias de nanopartículas bimetálicas: A) intermetálica, B) subgrupos, C) core-shell e D) multi-shell core-shell. As cores representam os diferentes metais que compõem a nanopartícula. Fonte: elaborado pela autora (2024).

No entanto, ouro e a platina possuem potenciais de redução diferentes e, por isso o ouro nucleia primeiro, enquanto a platina é depositada sobre a superfície do núcleo.^{9,10} Mesmo no método de uma etapa, a platina não forma uma superfície contínua, porque ela se deposita em forma de ilhas sobre o ouro. Essa forma de crescimento ocorre devido a esses metais seguirem o modo de crescimento do tipo Volmer – Weber (V – W) (Figura 14). Esse crescimento acontece em razão de três fatores propostos por Fan e colaboradores (2008): (1) a incompatibilidade de rede entre os metais deve ser maior do que 5%; (2) a eletronegatividade do metal da superfície é maior do que a do núcleo; (3) a energia de ligação entre os átomos da superfície é maior que a dos átomos do núcleo.⁶²

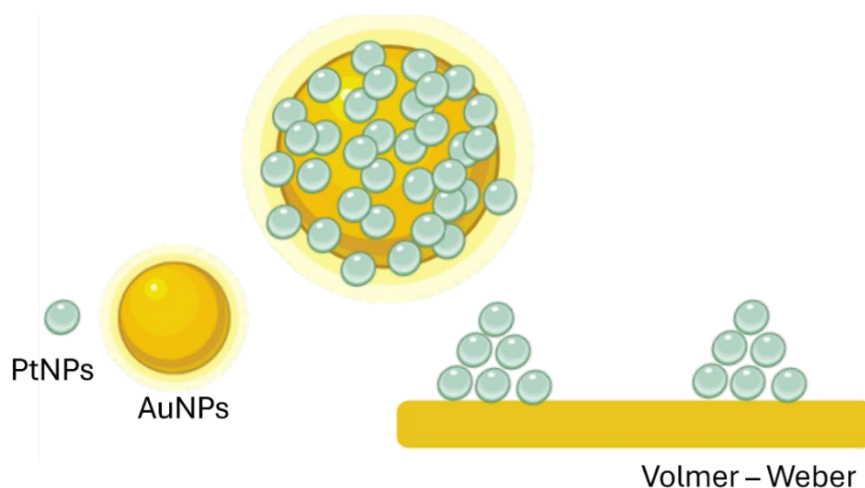


Figura 14. Representação do crescimento tipo Volmer-Weber. As PtNPs representadas pelas esferas menores se depositam em forma de ilhas sobre a superfície de ouro representada pela esfera maior. Fonte: elaborado pela autora (2024).

A incompatibilidade de rede e as energias de dissociação entre os átomos são dois efeitos que influenciam a morfologia das Au@PtNPs. A incompatibilidade de rede entre Au e Pt de aproximadamente 3,8 % pode explicar esta forma de crescimento. Diferentemente de metais como o paládio apresentam incompatibilidade de rede com o ouro de aproximadamente 4,71 % e a morfologia da nanopartícula resultante de ouro e paládio (Au@PdNPs) apresenta uma casca homogênea.^{63,64}

Uma possível explicação para este tipo de crescimento estaria relacionada com as energias de dissociação entre os átomos de Au e Pt, que são muito elevadas (Au-Au 226 kJ mol⁻¹; Pt-Pt 307 kJ mol⁻¹), diferentemente da energia de dissociação do paládio (Pd-Pd 143 kJ mol⁻¹), por exemplo. A elevada energia de dissociação Pt-Pt faz com que os átomos tendem a se aderir entre si, não interagindo completamente com o núcleo de ouro, formando então uma superfície heterogênea, ou seja o núcleo de AuNPs é decorado por PtNPs.^{65,66}

Os parâmetros e o método de síntese são importantes estratégias para a obtenção das Au@PtNPs, pois é a partir deles que é possível controlar as suas propriedades finais. Embora o método de uma etapa não permita o emprego de diferentes núcleos, a não ser os esféricos, devido às

características da redução dos metais Au e Pt, é possível obter as Au@PtNPs com propriedades interessantes.

Há relatos na literatura que mostram a relação entre a morfologia final e a variação da concentração de Pt na obtenção das Au@PtNPs através da síntese em uma etapa. Como mostraram os trabalhos de Ataee-Esfahani e colaboradores (2010)⁶⁷, He e colaboradores (2017)⁵¹ e Shim e colaboradores (2019)⁵⁴, os autores utilizaram essa estratégia na produção das Au@PtNPs, porém, exploraram a aplicação das nanopartículas e não o potencial de variação de outros parâmetros como o tempo ou temperatura da síntese. Também não houve relatos do quanto a espessura da superfície decorada pelas PtNPs pode influenciar na estabilidade e no perfil plasmônico das Au@PtNPs. Embora os autores tenham mostrado a eficiência catalítica das Au@PtNPs, a influência dos parâmetros de síntese não foi explorada.

A influência do tempo de síntese pode ser observada nos trabalhos desenvolvidos por Ataee e colaboradores (2010)¹⁰ e Guo e colaboradores (2010).⁹ Ambos mostram a variação do perfil plasmônico das Au@PtNPs com a concentração inicial fixa dos reagentes, limitando-se a uma razão de aproximadamente 1:1 entre os metais. Os autores relataram que as Au@PtNPs começaram a se formar entre 5,5h e 6h de síntese, sendo confirmada pelas mudanças do perfil plasmônico através do acompanhamento por espectroscopia.^{9,10}

É interessante notar que para uma mesma razão entre os metais, após as 6 horas de síntese até 12 h, Guo e colaboradores (2010) observaram sutis mudanças no alargamento da banda de LSPR das nanopartículas, enquanto Ataee e colaboradores (2010) observaram que entre 24 e 78 horas de síntese, começa a ocorrer um maior alargamento acompanhado da supressão da banda de LSPR das AuNPs.^{9,10}

Em relação a variação da razão molar entre Pt e Au, Ataee e colaboradores (2010) mostraram que o alargamento da banda de LSPR das Au@PtNPs, seguido da supressão da banda de LSPR das AuNPs ocorre em razões molares Pt/Au acima de 3,0 e que entre as razões

molares Pt/Au iguais a 0,33 e 1,0, é possível obter Au@PtNPs com potenciais propriedades para aplicações em catálise.¹⁰

Apesar dos autores relacionarem as razões molares Pt/Au com as propriedades catalíticas, Yang e colaboradores (2018)¹³, obtiveram resultados em que a razão Pt/Au 1,0 também apresentou melhores condições e eficiência para a conjugação de fármacos em relação a razões Pt/Au 2,0 e 3,0. No entanto, um estudo desenvolvido por Yang e colaboradores (2019)¹², mostrou que a razão Pt/Au 2,0 foi a que se mostrou mais eficiente em relação as diferenças de calor gerado quando investigada a eficiência de fotoconversão das Au@PtNPs. Ambos os trabalhos mostram que as Au@PtNPs são potenciais sistemas de entrega de fármacos, além de um potente agente transdutor.^{12,13}

Como relatado pelos trabalhos acima, a variação da concentração de Pt é um parâmetro importante que direciona as possíveis aplicações das Au@PtNPs. Porém, nesses estudos não houve a possibilidade de ser alterada a morfologia do núcleo, todas as Au@PtNPs obtidas apresentaram núcleo de AuNPs esféricos. No entanto, a variação da morfologia do núcleo de ouro é interessante do ponto de vista óptico, pois a banda de LSPR está diretamente relacionada com o tamanho e a morfologia das AuNPs. Assim, o método de síntese que ocorre em duas etapas se torna vantajoso pois possibilita a variação do núcleo, possibilitando a obtenção de Au@PtNPs com diferentes propriedades.^{16,17,52,56}

Embora tenha sido relatado que as Au@PtNPs podem atuar como sensores colorimétricos, o trabalho desenvolvido por Wu e colaboradores (2018)¹⁷ e Cui e colaboradores (2014)⁵⁶ mostraram que as Au@PtNPs também podem ser promissoras na detecção de analitos *in situ*, através da técnica de espectroscopia Raman. Os autores utilizaram como núcleo as AuNPs em formato de estrela e, ao obterem as Au@PtNPs, observaram que dependendo da quantidade de PtNPs formadas sobre o núcleo, diferentes respostas foram obtidas. Wu e colaboradores¹⁷ mostraram que a presença de 2,5% de Pt na nanopartícula é capaz de produzir um sinal Raman intenso em 2 minutos de análise. Enquanto os autores Cui e

colaboradores (2014)⁵⁶ mostraram que dependendo da quantidade de PtNPs depositadas sobre o núcleo, as Au@PtNPs formadas apresentam maiores atividades catalíticas. Os resultados desses trabalhos mostraram que mesmo com uma camada espessa de PtNPs, os sinais Raman são capazes de quantificar e detectar analitos e intermediários de reação.^{17,56}

Os nanocilindros de ouro foram escolhidos como núcleos nos trabalhos de Guo e colaboradores (2007) e Bao e colaboradores (2014).^{53,68} Bao e colaboradores (2014)⁵³ mostraram que ajustando as quantidades de PtNPs produzidas na superfície do núcleo, a resposta catalítica é aprimorada. As Au@PtNPs foram capazes de atuar como sensores na detecção de intermediários e produtos de reações, com sinais Raman sendo produzidos em tempo real. Ambos os autores reportaram sucesso no uso das Au@PtNPs formadas com núcleos de AuNPs cilíndricas como sensores catalíticos através da detecção via Raman.^{53,68}

Mesmo que a síntese em uma etapa produza Au@PtNPs com núcleos formados por AuNPs esféricas, Guo e colaboradores (2008)⁶⁹ investigaram a produção das Au@PtNPs com diferentes tamanhos de núcleos de AuNPs esféricas. Ao variarem duas razões molares Pt/Au (1:1 e 1:2), conseguiram mostrar a relação da concentração de Pt nas mudanças dos espectros das Au@PtNPs. No entanto, os autores observaram a necessidade de empregar elevadas temperaturas (~100 °C) para a produção das PtNPs, tornando o processo de síntese mais delicado.⁶⁹

O controle da deposição da Pt na superfície dos núcleos de ouro também é um parâmetro importante para a obtenção de Au@PtNPs com maiores eficiência catalíticas, como mostraram os trabalhos desenvolvidos por Zhu e colaboradores (2014),⁴⁹ Wang e colaboradores (2023)⁷⁰ e Karimian e colaboradores (2024).⁷¹ Para a obtenção das Au@PtNPs, os autores utilizaram sistemas de injeção controlada e microfluídica e, com esta estratégia, as nanopartículas produzidas apresentaram maior eficiência catalítica quando comparadas com catalisadores comerciais. Conforme os autores relataram, a eficiência catalítica se deve ao maior controle cinético da nucleação.^{49,70,71}

A limitação do crescimento das PtNPs sobre o núcleo de ouro é outra estratégia para se obter as Au@PtNPs, como mostrou o trabalho desenvolvido por Ledendecker e colaboradores.¹⁶ Os autores utilizaram três tipos de morfologia de núcleo, esferas, cilindros e cubos, e através da limitação do crescimento das PtNPs por um processo conduzido com o monóxido de carbono, obtiveram as Au@PtNPs com a superfície de PtNPs mais uniforme e homogênea. O trabalho que Gao e colaboradores (2017)⁵² desenvolveram mostrou que através da adição de Pt controlada pelo processo de injeção, as camadas formadas também ficaram mais uniformes e homogêneas, inclusive a resposta catalítica apresentou maior sensibilidade em diagnósticos colorimétricos *in vitro*.

Os trabalhos mencionados obtiveram Au@PtNPs com potentes propriedades através da variação dos parâmetros núcleo de ouro e a concentração de Pt adicionada. No entanto, a correlação desses parâmetros com o tempo, a temperatura e os estabilizantes da síntese não foram investigados. Há relatos na literatura de trabalhos que utilizaram as Au@PtNPs como sensores e transdutores fototérmicos, mas sem a investigação de fato em relação a influência dos parâmetros de síntese com as propriedades apresentadas pelas nanopartículas.^{14,47,49,55,57,72} Possivelmente, isso pode limitar a resposta das propriedades das Au@PtNPs para as aplicações investigadas.

Mesmo sendo observado na literatura que a variação da morfologia dos núcleos de ouro e a concentração de Pt são parâmetros chave para a obtenção das Au@PtNPs, ainda se encontram lacunas em relação a correlação destes e demais parâmetros de síntese como o tempo, a temperatura e os estabilizantes, nas propriedades físico-químicas das Au@PtNPs. Portanto, este trabalho propõe o estudo da síntese das Au@PtNPs a partir da variação destes parâmetros, avaliando sistematicamente as suas influências nas propriedades plasmônicas e na morfologia, bem como nas dimensões e estabilidade das Au@PtNPs. Através dos resultados obtidos neste trabalho, uma visão mais ampla sobre as influências dos parâmetros de síntese nas propriedades das Au@PtNPs

poderá ser obtido e facilitará a escolha destes na produção das Au@PtNPs com o direcionamento de aplicação desejado.

Ao longo deste trabalho, os resultados estarão divididos e discutidos conforme cada parâmetro analisado, a fim de se obter a melhor compreensão dos efeitos nas propriedades finais das Au@PtNPs. Nos apêndices estarão as reprodutibilidades dos sistemas e nos anexos estarão os documentos comprobatórios das apresentações dos resultados parciais deste trabalho e da produção científica.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Compreender os efeitos de diferentes parâmetros da síntese de Au@PtNPs em sua morfologia e, por consequência, em suas propriedades plasmônicas.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar o método de obtenção de nanopartículas bimetálicas de ouro e platina por uma síntese em duas etapas sem o uso de surfactantes ou polímeros como estabilizantes;
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese tais quais a concentração do precursor de platina, o tempo de síntese, o tamanho do núcleo de ouro, os estabilizantes e a temperatura de síntese;
- Correlacionar os efeitos dos parâmetros de síntese com a morfologia e as propriedades plasmônicas das Au@PtNPs.

3. Metodologia

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a produção das Au@PtNPs foram: ácido clorídrico (HCl, 37,0%), ácido nítrico (HNO₃, 65,0%), ácido tetracloroáurico tri-hidratado (HAuCl₄·3H₂O, 99,9%, Oakwood Chemical), ácido ascórbico (C₆H₈O₆, 99,0%), ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆·6H₂O, 37,50% de base Pt, Sigma Aldrich), citrato de sódio tribásico di-hidratado (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 99%) e o ácido cítrico (C₆H₈O₇, 99%), que foram adquiridos na Sigma-Aldrich. A água ultrapura de um sistema com filtro de 0,2 nm e resistividade acima de 18,2 MΩ.cm⁻¹ foi utilizada em todos os experimentos.

Para se certificar que nenhuma impureza pudesse interferir nos experimentos, toda a vidraria foi lavada com água régia, seguida de água ultrapura para ser usada nas sínteses das AuNPs e Au@PtNPs.

3.2. Síntese de AuNPs (núcleos)

As AuNPs utilizadas como núcleo foram sintetizadas a partir da redução do ácido tetracloroáurico tri-hidratado (HAuCl₄·3H₂O, 99,9%) por citrato de sódio tribásico di-hidratado (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 99%), seguindo a metodologia relatada por Bastús (Figura 15), com pequenas modificações.¹⁸ O protocolo descrito a seguir detalha a produção das AuNPs com diâmetro de 25 e 32 nm.

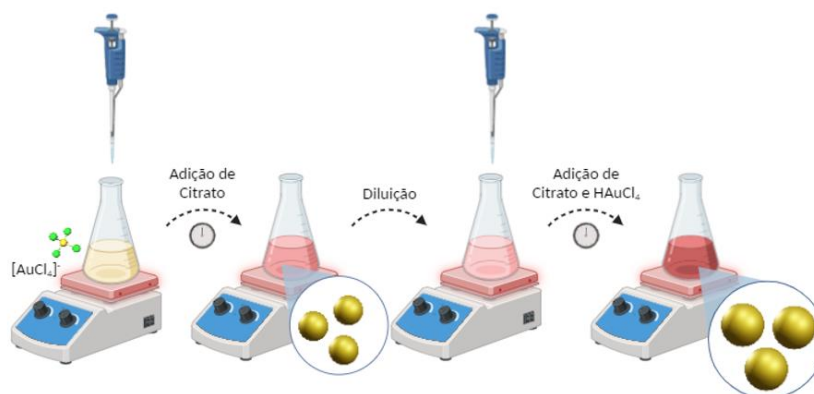


Figura 15. Representação da síntese das AuNPs para a produção das Au(25 nm)NPs e Au(32 nm)NPs. Fonte: elaborado pela autora (2024).

Uma solução contendo o precursor de ouro na forma $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (500 mL, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foi colocada em um erlenmeyer e então foi levado para uma chapa de agitação com aquecimento (modelo Ika® C-MAG HS 7). A solução permaneceu em agitação e aquecimento até a ebulição e então foi adicionada uma solução contendo o redutor $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 mL, $0,024 \text{ mol L}^{-1}$). Dentro de poucos minutos a reação de redução do Au foi observada a partir das alterações das cores da solução inicial que passou de amarelo claro para transparente, em seguida escureceu para um tom de azul escuro e então para a cor vinho. Pela cor, a formação de AuNPs esféricas foi constatada. A produção de AuNPs com 25 nm de diâmetro, ocorreu através de uma diluição a partir da extração de 250 mL do meio reacional sendo substituído por água ultrapura e, em seguida, subsequentes adições de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mL, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, $0,024 \text{ mol L}^{-1}$) com intervalos de 30 minutos, foram realizadas (esta etapa foi repetida 6 vezes). Para a produção de AuNPs com 32 nm de diâmetro, o mesmo protocolo foi realizado, no entanto, as subsequentes adições do precursor de Au e redutor foi repetida 13 vezes. Após cada ciclo de crescimento, o aquecimento foi interrompido, e somente a agitação permaneceu até que a solução atingisse a temperatura ambiente.

Após as sínteses, as AuNPs passaram por uma etapa de purificação, através da centrifugação em uma mini centrífuga (modelo IKA G-L) a 15.000 rpm por 10 min para a remoção do excesso de redutor. As AuNPs

foram transferidas para micro tubos do tipo Eppendorf e o processo foi repetido sucessivamente até serem concentradas em aproximadamente $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Au}(0)$, e foram guardadas ao abrigo da luz em geladeira.

A abordagem *top-down* (Figura 16) também foi aplicada nas AuNPs produzidas previamente pelo método *bottom-up*. O protocolo descrito a seguir detalha a fragmentação e a obtenção das AuNPs com aproximadamente 7 nm de diâmetro.

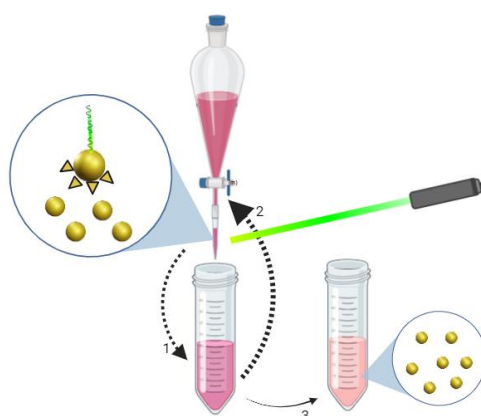


Figura 16. Representação do processo de fragmentação das AuNPs previamente sintetizadas para a obtenção das Au(7 nm)NPs. Fonte: elaborado pela autora (2024).

As AuNPs de 25 nm foram fragmentadas pelo processo de fragmentação a laser em líquido (LFL, do inglês Laser Fragmentation in Liquid) na configuração de jato livre proposta por Ziefuss e colaboradores⁷³. Para isso, a dispersão de AuNPs foi exposta a uma fonte de laser Q-smart 850, operando a uma frequência de 2ω (532 nm) e uma taxa de repetição de 10 Hz. Cada pulso de laser teve largura temporal de 5,8 ns com energia de 30 mJ. O pulso de laser foi focado em um diâmetro de cerca de 2 mm sobre o jato livre líquido com fluência $F = 1 \text{ J cm}^{-2}$ e coletado diretamente em um tubo Falcon. Após 20 ciclos, que corresponderam a 400 pulsos mL^{-1} , obteve-se as nanopartículas com diâmetro aproximadamente de 7 nm.

Os núcleos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, que estará descrita a seguir, e as amostras foram nomeadas conforme os diâmetros médios obtidos da seguinte forma: AuNPs (ϕ), onde

ϕ representa o diâmetro médio apresentado pelas amostras através das imagens de TEM. Assim, após esse processo as dispersões coloidais obtidas foram nomeadas conforme segue: Au(7 nm)NPs, Au(25 nm)NPs e Au(32 nm)NPs e estas foram usadas como núcleos nas próximas etapas.

3.3. Síntese de Au@PtNPs (redução do H_2PtCl_6)

Para a síntese de Au@PtNPs, utilizou-se o método em duas etapas, pela vantagem da possibilidade de alterar os tamanhos do núcleo de ouro. Alguns trabalhos reportados na literatura utilizam surfactantes como estabilizante no preparo das Au@PtNPs, o que pode dificultar na purificação das nanopartículas nas etapas posteriores^{12,33}. Neste trabalho utilizamos o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - NaCIT) ou o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - HCIT) como estabilizante e o ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ - AA) como redutor da Pt, na produção das Au@PtNPs.

A produção das Au@PtNPs (Figura 17) foi realizada em um erlenmeyer, através da adição de 1 mL de AuNPs ($1,4 \text{ mmol L}^{-1}$), seguido da adição de 1 mL de uma solução a $0,024 \text{ mol L}^{-1}$ dos estabilizantes, NaCIT ou HCIT. Em seguida, uma solução contendo o precursor de Pt $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (os volumes adicionados estão descritos na tabela 1) e 3 mL de AA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados à dispersão das AuNPs simultaneamente. As concentrações finais dos reagentes da síntese são: $2,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as AuNPs, $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para NaCIT ou HCIT e $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para AA. Essas concentrações foram alcançadas através da adição de volumes de água ultrapura conforme o sistema preparado. As condições dos parâmetros de síntese avaliados podem ser encontradas na Tabela 1.

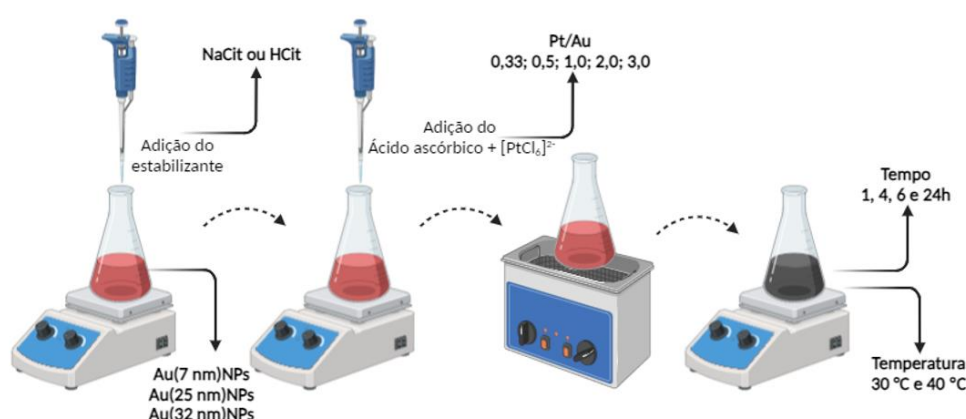


Figura 17. Representação da síntese das Au@PtNPs. Os parâmetros variados estão apresentados pelas setas em negrito. Fonte: elaborado pela autora (2024).

Após a preparação das dispersões em frascos de vidro, elas foram levadas para o banho de ultrassom modelo EcoSonics Q5.9/40^a – 40 kHz, 200 Watts por 20 minutos, e após, foram levadas para uma chapa com agitação magnética e com controle de temperatura modelo Ika® C-MAG HS 7. Ao finalizar a síntese, as dispersões resultantes foram colocadas em microtubos e centrifugadas em uma centrífuga modelo IKA G-L a 15.000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi substituído por água para interromper a reação. Quando a amostra foi mantida em agitação por 24 h, a reação não foi interrompida, pois consideramos que todos os reagentes haviam sido consumidos após esse período. Durante a síntese, a cor da dispersão mudou de vinho escuro para preto. As amostras foram armazenadas em microtubos na geladeira (4 °C), para posteriores caracterizações. As nanopartículas bimetálicas foram nomeadas de acordo com o diâmetro do núcleo de ouro, ϕ , e a razão molar $R = \text{Pt}/\text{Au}$ conforme a notação: Au(ϕ nm)@Pt(R)NPs.

Tabela 1. Parâmetros e condições de síntese estudados

Código da Amostra	[Pt] (mol L ⁻¹)*	Vol. (μL)**	Pt/Au (R)***	Tempo (h)	Temp. (°C)	Núcleo AuNPs	Estabilizante
Au(25 nm)@Pt(0,33)NPs	7,78 x10 ⁻⁵	110	0,33				
Au(25 nm)@Pt(0,5)NPs	1,17 x10 ⁻⁴	170	0,5				
Au(25 nm)@Pt(1,0)NPs	2,33 x10 ⁻⁴	330	1,0	24	30	Au(25 nm)NPs	NaCIT
Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs	4,67 x10 ⁻⁴	670	2,0				
Au(25 nm)@Pt(3,0)NPs	7,00x10 ⁻⁴	1000	3,0				
				1			
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs	4,67 x10 ⁻⁴	670	2,0	4	30	Au(32 nm)NPs	NaCIT
				6			
							HCIT
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs	4,67 x10 ⁻⁴	670	2,0	4	30	Au(32 nm)NPs	
					40		NaCIT
							HCIT
Au(7 nm)@Pt(2,0)NPs						Au(7 nm)NPs	
Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs	4,67 x10 ⁻⁴	670	2,0	4	30	Au(25 nm)NPs	NaCIT
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs						Au(32 nm)NPs	

[Pt] (mol L⁻¹)*: concentração final de Pt na dispersão | Vol. (μL)**: volume de solução de H₂PtCl₆ adicionada na dispersão | Pt/Au (R)***: razão molar entre as AuNPs e a Pt adicionada.

3.4. Caracterização

3.4.1. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A técnica de DLS se baseia no movimento Browniano das nanopartículas e a intensidade de luz espalhada em um determinado ângulo. Quando um feixe de luz é incidido na amostra, o mesmo é espalhado em diferentes intensidades e, então, por meio da relação de Stokes-Einstein se obtém a distribuição de intensidade do tamanho da nanopartícula (Equação 1).^{74,75} É uma técnica muito importante pois, através dela é possível determinar a distribuição do tamanho do raio hidrodinâmico das nanopartículas, além de verificar sua estabilidade e se há agregação. É uma técnica não destrutiva, simples e de fácil manuseio.⁵⁹

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_h} \quad \text{Eq.1}$$

Onde D é a constante de difusão, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade e R_h é o raio da partícula esférica.

O DLS é uma ferramenta fundamental para acompanhar o tamanho hidrodinâmico das Au@PtNPs principalmente quando estas são sintetizadas para aplicações biológicas de internalização celular¹²⁻¹⁴. Neste caso, é importante que o tamanho das nanopartículas não ultrapasse 200 nm, para evitar que se acumulem em órgãos ou sofram fagocitose celular.^{76,77}

As distribuições de diâmetro hidrodinâmico das AuNPs e Au@PtNPs foram determinadas usando o equipamento Nanopartica SZ-100 da Horiba Instruments. Um volume de amostra de Au(ϕ)@Pt(R)NPs de 0,5 mL foi diluído em 1,5 mL de água ultrapura e colocado em cubeta de poliestireno com quatro faces polidas e caminho óptico igual a 1,00 cm. Um laser de 10 mW com comprimento de onda de 532 nm foi aplicado. Todas as análises foram realizadas a 25,0 °C em triplicata, com duração de 120 s, utilizando ângulo de 90°. As funções de autocorrelação obtidas foram ajustadas com o software HORIBA NextGen Project SZ-100 para Windows.

3.4.2. Potencial Zeta

As medições do potencial zeta das AuNPs e Au@PtNPs foram realizadas utilizando o mesmo equipamento que a técnica de DLS (Nanopartica SZ-100 da Horiba Instruments). As amostras foram diluídas 5 vezes em água e o volume de aproximadamente 50 μL de amostra das Au(ϕ)@Pt(R)NPs foram adicionados em uma célula eletrodo (Carbono, 6 mm). Todas as análises foram realizadas em triplicata a 25,0 °C, e o modelo de Smoluchowski foi aplicado para obtenção dos valores do potencial zeta e através do software HORIBA NextGen Project SZ-100 para Windows, os dados foram obtidos.

3.4.3. Espectroscopia na Região do Visível e Infravermelho

Próximo (Vis-NIR)

A sinergia dos metais Au e Pt pode ser acompanhada através da espectroscopia nas regiões do Ultravioleta, Visível e Infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).^{59,60} Através desta técnica obtemos o perfil plasmônico das AuNPs e Au@PtNPs e como resultado a variação da banda de LSPR em função da densidade óptica das nanopartículas.^{5,22} As vantagens de uso desta técnica estão na facilidade de manuseio, rápida leitura, ampla abrangência das regiões de absorção do ultravioleta e visível.⁵⁹

Os espectros de densidade óptica das AuNPs e Au@PtNPs foram medidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-1900i da Shimadzu, em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 1000 nm a 25 °C. Para as análises, as amostras foram colocadas em uma cubeta de poliestireno com quatro faces polidas e com percurso óptico de 1,00 cm.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês: Transmission Electron Microscopy - TEM) é essencial para avaliar tamanho, morfologia, distribuição e forma das nanopartículas.¹²⁻¹⁴ É possível avaliar a estrutura das nanopartículas compostas pelo núcleo de AuNPs decorado com as PtNPs, através da medição da espessura da superfície de PtNPs nanopartícula. Baseia-se na incidência de um feixe de elétrons na amostra e a interação dos elétrons com o material em análise gera uma imagem, que é ampliada e focalizada.^{59,60} Além disso, através das imagens de TEM podemos correlacionar os efeitos dos parâmetros de síntese com os resultados das técnicas mencionadas acima, o que foi essencial no desenvolvimento deste trabalho.

Uma das formas de determinar a natureza química das nanopartículas por mapeamento de imagens é a partir da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (do inglês: Energy Dispersive X Ray Spectroscopy – EDS). Com esta técnica é possível avaliar a composição do núcleo e da superfície de PtNPs de nanopartículas como as Au@PtNPs, sendo considerada uma técnica complementar à técnica de TEM.¹²⁻¹⁴

Para as caracterizações microscópicas foram utilizados o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Talos F200C (Thermo Fischer Scientific) e o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEOL JEM 2100F com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS, com detector de desvio de silício) alocados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (CNPEM - LNNano, Campinas - SP, Brasil) e no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da Universidade Federal Fluminense (LaMAR/CAIPE - UFF, Niterói – RJ, Brasil), respectivamente. O preparo da amostra ocorreu de forma a depositar uma gota (aproximadamente 20 uL) de cada amostra em grades de Cobre para TEM (suporte de carbono ultrafino, malha 400, Electron Microscopy Sciences, CF-400-Cu). As imagens foram adquiridas com tensão de aceleração de 200 kV e o processamento das imagens e a obtenção dos diâmetros foram realizados através da contagem de pelo menos 200 nanopartículas pelo software de

imagem ImageJ® que ocorreu através da seleção de áreas das imagens, seguido da medida do diâmetro de cada nanopartícula com as ferramentas do software.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção, primeiramente serão apresentadas as características morfológicas e as propriedades ópticas das AuNPs que foram sintetizadas por vias diferentes para serem utilizadas como núcleos das nanopartículas bimetálicas. Em seguida, serão apresentados os resultados da síntese proposta para obter Au@PtNPs a partir da redução do ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na presença dos núcleos de AuNPs. Esta parte será subdividida para avaliar o efeito de diferentes parâmetros usados na síntese, sendo eles: concentração do precursor de Pt, tempo de síntese, tamanho dos núcleos de AuNPs, tipo de estabilizante e temperatura.

4.1 Núcleos de ouro (AuNPs)

As reações de redução do HAuCl_4 (ácido tetracloroáurico) por $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (citrato de sódio | NaCIT) em água resultaram em dispersões vermelhas (Figura 18) confirmando a síntese de AuNPs esféricas que normalmente apresentam esta cor.¹⁸ Elas foram então caracterizadas através da microscopia eletrônica de transmissão (do inglês: *Transmission Electron Microscopy* - TEM), espalhamento de luz dinâmico (do inglês: *Dynamic Light Scattering* - DLS), medição de potencial zeta (ζ) e espectroscopia na região do visível.



Figura 18. Fotografia da dispersão de Au(25 nm)NPs obtida pelo método *bottom-up* de redução de HAuCl_4 . Fonte: elaborado pela autora (2024).

A primeira reação de síntese teve 6 etapas e a segunda teve 13 etapas de adição do precursor de ouro e citrato de sódio. Por meio das imagens de TEM (Figuras 19A, 19B e Tabela 2) foi possível confirmar a morfologia *quasi*-esférica das AuNPs obtidas e determinar seus valores de diâmetro médio, que foram de $\phi = 25 \pm 4$ nm para a primeira síntese e 32 ± 6 nm para a segunda (Figura 20). Desta forma, estas amostras foram chamadas de Au(25 nm)NPs e Au(32 nm)NPs, respectivamente.

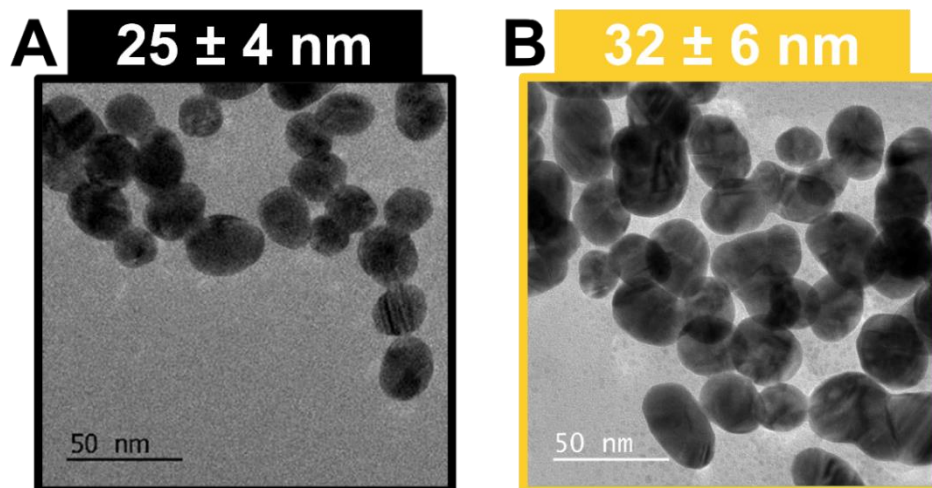


Figura 19. Imagens de TEM de a) Au(25 nm)NPs e b) Au(32 nm)NPs

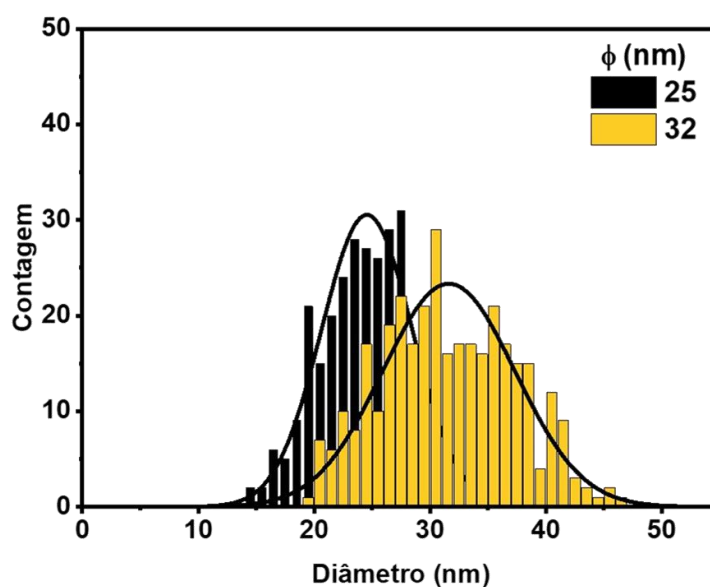


Figura 20. Histograma da contagem da medida do diâmetro das Au(ϕ nm)NPs

Tabela 2. Dados de diâmetro, diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta das diferentes amostras de AuNPs

Cód. da Amostra	ϕ (nm)	D_H (nm)	ζ (mV)
AuNPs(7 nm)	7 ± 1	41 ± 1	-70 ± 2
AuNPs(25 nm)	25 ± 4	52 ± 4	-60 ± 4
AuNPs(32 nm)	32 ± 6	52 ± 3	-59 ± 5

* ϕ : média e desvio padrão do diâmetro medido nas imagens de TEM | D_H : média e desvio padrão da triplicata da mediana da distribuição do diâmetro hidrodinâmico obtida por DLS | ζ : potencial zeta em milivolts.

As nanopartículas obtidas por via química *bottom-up* foram também submetidas a uma *abordagem top-down* por via física para a obtenção de AuNPs com diâmetros menores e estáveis. Para isso, foi realizada uma adaptação do método proposto por Ziefuss e colaboradores (2021) de fragmentação a laser em líquidos (LFL, do inglês *Laser Fragmentation in Liquids*).⁷³ Uma diferença marcante é que os autores utilizaram NaOH (hidróxido de sódio) e HCl (ácido clorídrico) como estabilizantes, pois eles promovem o processo de desprotonação e protonação das cargas da superfície das AuNPs. As observações dos autores em relação ao pH e ao estabilizante mostraram que em meio ácido ($\text{pH} > 3$), as AuNPs são mais suscetíveis a formar agregados, devido à diminuição de cargas negativas no meio. Quando o meio se torna básico, ocorre o aumento das cargas negativas na superfície, aumentando sua estabilidade.⁷³ No entanto, o presente trabalho utilizou apenas a dispersão de Au(25 nm)NPs, que contém íons citratos provenientes da reação de síntese como estabilizantes. Após 20 ciclos de fragmentação, foi observada uma variação da coloração da dispersão (Figura 21), como primeiro indicativo do sucesso da fragmentação.



Figura 21. Fotografia das dispersões de Au(25 nm)NPs à esquerda antes da fragmentação e à direita após a fragmentação, que apresentou coloração salmão indicando a diminuição do diâmetro das AuNPs. Fonte: elaborado pela autora (2024).

Através das imagens de TEM, verificou-se que a fragmentação reduziu as AuNPs (Figura 22) a um diâmetro médio de 7 ± 1 nm (Figura 23). Os agregados observados podem ter sido formados pelo processo de secagem durante o preparo da amostra para microscopia.

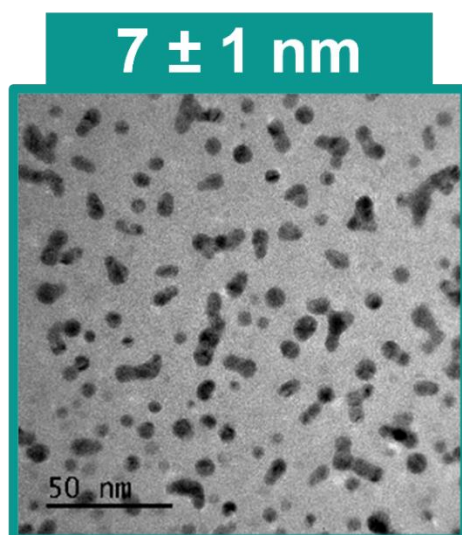


Figura 22. Imagem de TEM das Au(7 nm)NPs.

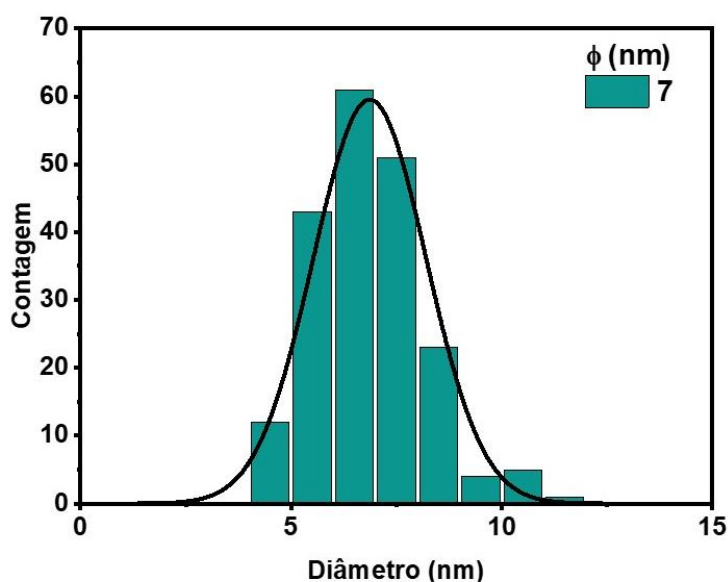


Figura 23. Histograma da contagem da medida do diâmetro das Au(7 nm)NPs.

Para avaliar o tamanho das AuNPs em meio aquoso, foi empregada a técnica de DLS que fornece o diâmetro hidrodinâmico (D_H), que geralmente é maior do que os tamanhos medidos por TEM, devido à solvatação da água e diferenças estatísticas na forma de avaliar as

distribuições. Os resultados de DLS indicaram uma distribuição monomodal para todas as amostras (Figura 24), o que indica que as AuNPs não devem ter formado agregados. Em particular, a amostra de Au(7 nm)NPs apresentou a distribuição mais estreita, indicando que o método de fragmentação utilizado é capaz de reduzir a polidispersão. Os valores das medianas de cada distribuição em triplicata foram usados para obter uma média e desvio padrão do diâmetro e estão apresentados na Tabela 2. O valor obtido para a Au(7 nm)NPs é menor do que os valores de Au(25 nm)NPs e Au(32 nm)NPs que são muito próximos entre si. Isso talvez se deva às diferenças de polidispersão, já que a população das Au(32 nm)NPs aparece deslocada para tamanhos maiores do que a população das Au(25 nm)NPs (Figura 21).

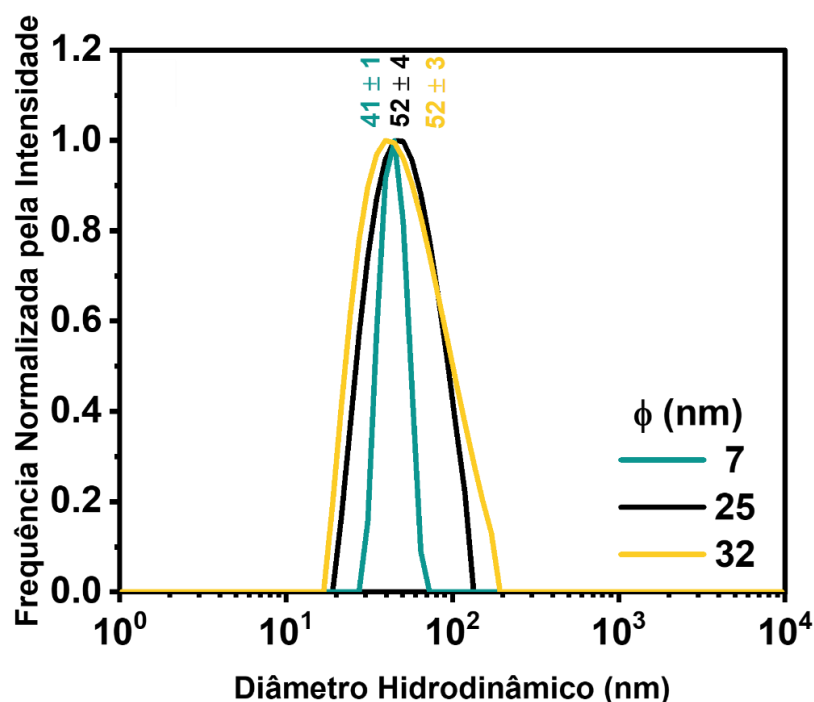


Figura 24. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das AuNPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.

As medidas de potencial zeta (Tabela 2) indicaram que as AuNPs possuem carga superficial negativa, o que pode ser atribuído ao citrato que foi usado como redutor, mas que também atua como estabilizante através de repulsão eletrostática entre as nanopartículas em meio aquoso, evitando a formação de aglomerados. Mesmo para as Au(7 nm)NPs que foram

fragmentadas, os valores de potencial zeta são negativos indicando que o citrato continua atuando para sua estabilidade. A baixa polidispersão e a alta estabilidade das Au(7 nm)NPs mostram que empregar o processo de fragmentação sobre as AuNPs sintetizadas previamente por redução com citrato pode ser uma alternativa para a produção de AuNPs com tamanhos controlados. No entanto, vale ressaltar que após a fragmentação ocorrem mudanças nas propriedades superficiais das AuNPs. Um indicativo dessas mudanças pode estar relacionado com o alto valor em módulo do potencial zeta para estas AuNPs.

Os espectros das amostras indicaram uma única banda de LSPR na região do visível, em torno de 520 nm (Figura 25), o que é esperado para AuNPs esféricas. Essa banda se desloca ligeiramente para comprimentos de ondas maiores conforme o tamanho das nanopartículas aumenta, devido à redução da frequência de oscilação dos plásmons de superfície¹⁸. Desta forma, estes resultados estão de acordo com a morfologia e diâmetro observados por TEM.

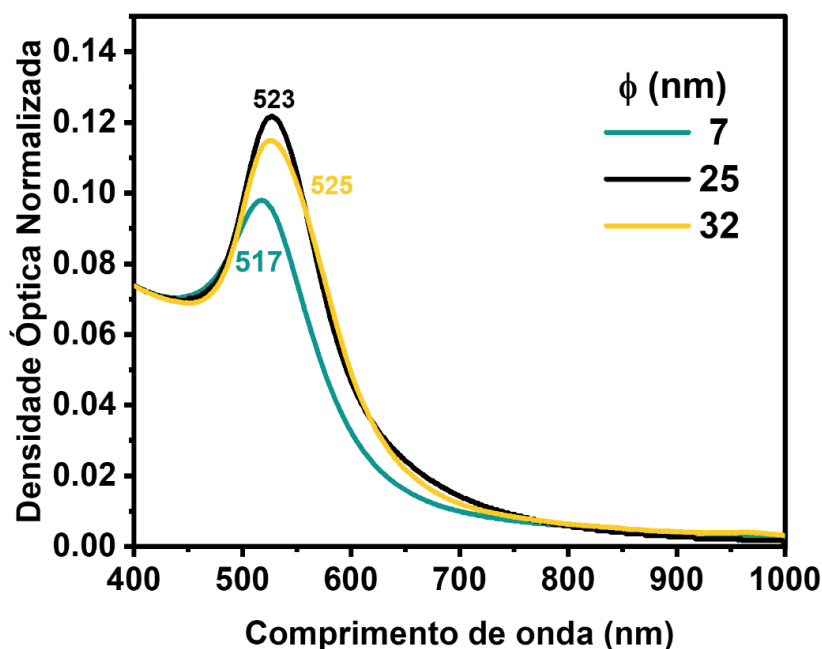


Figura 25. Espectros da densidade óptica normalizada das AuNPs (os valores correspondem ao comprimento de onda da densidade óptica máxima). Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 400 nm.

Após esta etapa de caracterizações, as AuNPs foram utilizadas como núcleo na síntese das Au@PtNPs.

4.2 Nanopartículas bimetálicas (Au@PtNPs)

Após a redução do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença dos núcleos de ouro (AuNPs), formaram-se as nanopartículas bimetálicas de ouro e platina, ou seja, as Au@PtNPs (Figura 26C). Em todas as amostras, observou-se que a morfologia consistiu em um núcleo de ouro decorado por nanopartículas metálicas com diâmetros próximos a $3,3 \pm 0,6$ nm, formando uma espécie de nanopartículas dendríticas (Figura 26A e 26B).

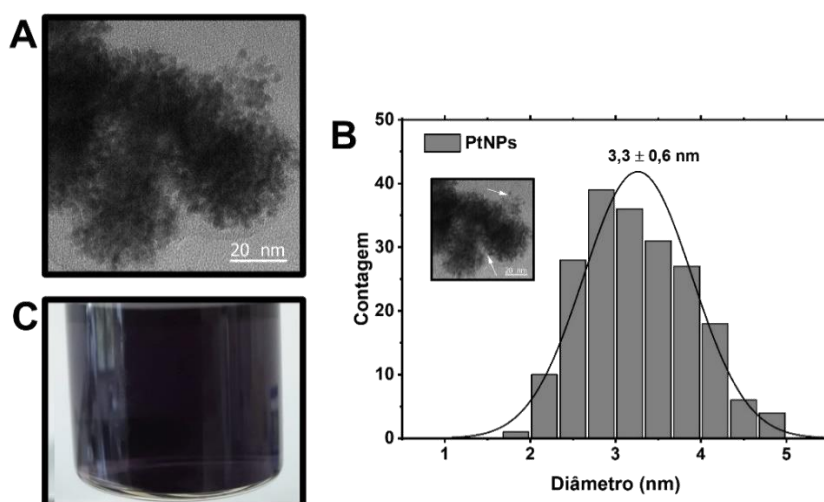


Figura 26. (A) Imagem de TEM da amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs, (B) Histograma da contagem da medida do diâmetro das PtNPs formadas sobre a superfície das AuNPs, na obtenção das Au@PtNPs e (C) foto da amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs.

Essa morfologia é do tipo Volmer – Weber (V – M), no qual as PtNPs crescem em formas de ilhas formando uma superfície heterogênea devido à diferença de energia de dissociação da Pt.⁶² Além disso, a incompatibilidade de rede de aproximadamente 3,8 % também colabora para esta morfologia.⁶²

Embora o diâmetro das PtNPs não variasse muito, os diferentes parâmetros da síntese resultaram em PtNPs com diferentes espessuras e densidades ao redor dos núcleos de AuNPs. Além disso, embora as dispersões de Au@PtNPs sempre apresentaram cor mais escura do que as dispersões de AuNPs (Figura 26C), o escurecimento também foi

diferente para sínteses com parâmetros diferentes, indicando que as propriedades plasmônicas também variaram. Estes resultados demonstram a importância de se estudar sistematicamente os diferentes parâmetros da síntese afim de se controlar a deposição de Pt sobre as AuNPs e, conseqüentemente, as propriedades plasmônicas resultantes.

A formação das PtNPs sobre a superfície dos núcleos de AuNPs foi confirmada pelo mapeamento elemental obtido através da análise por EDS (Figura 27). Nas imagens, os núcleos de Au estão representados em vermelho e as PtNPs estão representadas em verde. A composição química também pode ser observada nas imagens obtidas no mapeamento elemental.

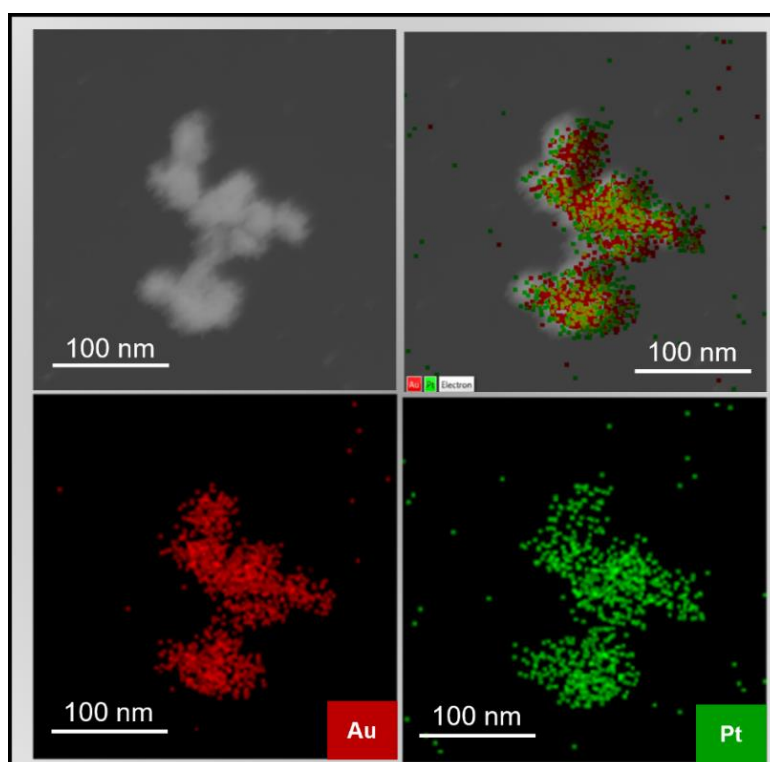


Figura 27. Mapa elemental obtido através da análise por EDS referente a amostra Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs. Em vermelho está representado as Au(25 nm)NPs e em verde está representado as PtNPs

4.3 Efeito da concentração do precursor de Pt

Um dos principais parâmetros envolvidos na formação das Au@PtNPs que poderia afetar sua morfologia e consequentemente suas propriedades plasmônicas é a concentração do precursor de Pt adicionado. Para avaliar este efeito, foi utilizado o $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroplatínico) e as razões molares de Pt/Au, $R = 0,33$; $0,5$; $1,0$; $2,0$; e $3,0$, apresentadas na Tabela 1, já que a concentração de ouro foi fixada. O agente redutor utilizado foi o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico), o NaCIT foi empregado como estabilizante, e as Au(25 nm)NPs como núcleo. As reações foram realizadas por 24 h a uma temperatura de 30°C sob agitação magnética. Neste caso, não foi realizada a centrifugação ao final da síntese, já que a reação deveria ter se finalizado após este tempo com o consumo total de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Após as 24 h de síntese, foram obtidas as Au(25 nm)@Pt(R)NPs e observou-se que, quanto maior a concentração do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para uma dada concentração de AuNPs (maior valor de R), mais escura a amostra se tornou (Figura 28).

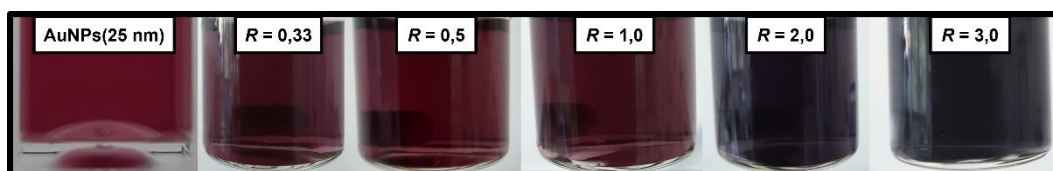


Figura 28. Fotos das amostras de Au(25 nm)@Pt(R)NPs após 24 h de síntese. A imagem mostra a aparência das amostras preparadas com diferentes R e a influência da concentração do precursor de Pt disponível.

O espectro de densidade óptica das amostras indica que, com o aumento do valor de R , houve um alargamento e deslocamento da banda de LSPR para comprimentos de onda maiores (efeito também conhecido como *red-shift*). Isso explica a variação nas tonalidades das dispersões (Figura 29) que é resultado do fenômeno de acoplamento de plásmons entre Pt e Au.¹¹

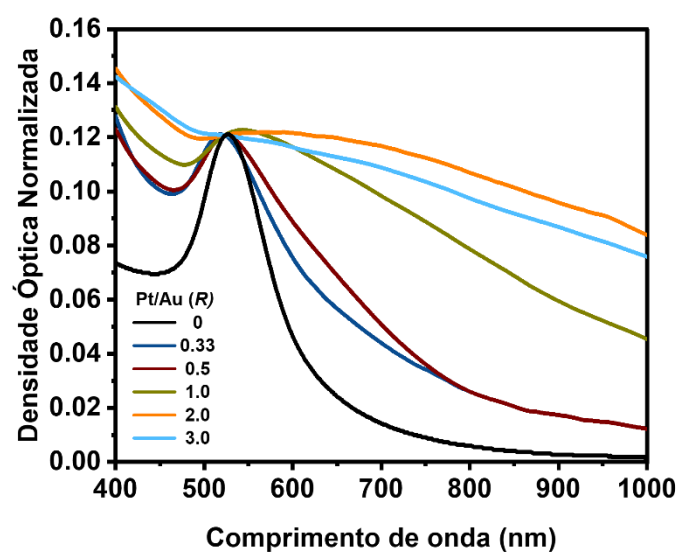


Figura 29. Espectros de densidade óptica das Au(25 nm)@Pt(R)NPs normalizada em 523 nm.

Após a síntese, as amostras também foram acompanhadas ao longo do tempo para verificar sua estabilidade (Figura 30). Dentro de 2 meses, observou-se que as amostras com $R = 0,33$, $0,5$ e $1,0$ desestabilizaram, já que houve alteração de cor e formação de precipitado de nanopartículas que se agregaram. No entanto, as amostras com $R = 2,0$ e $3,0$ permaneceram com a mesma aparência mesmo após pelo menos 20 meses. Todas as amostras permaneceram na geladeira ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ao abrigo da luz.

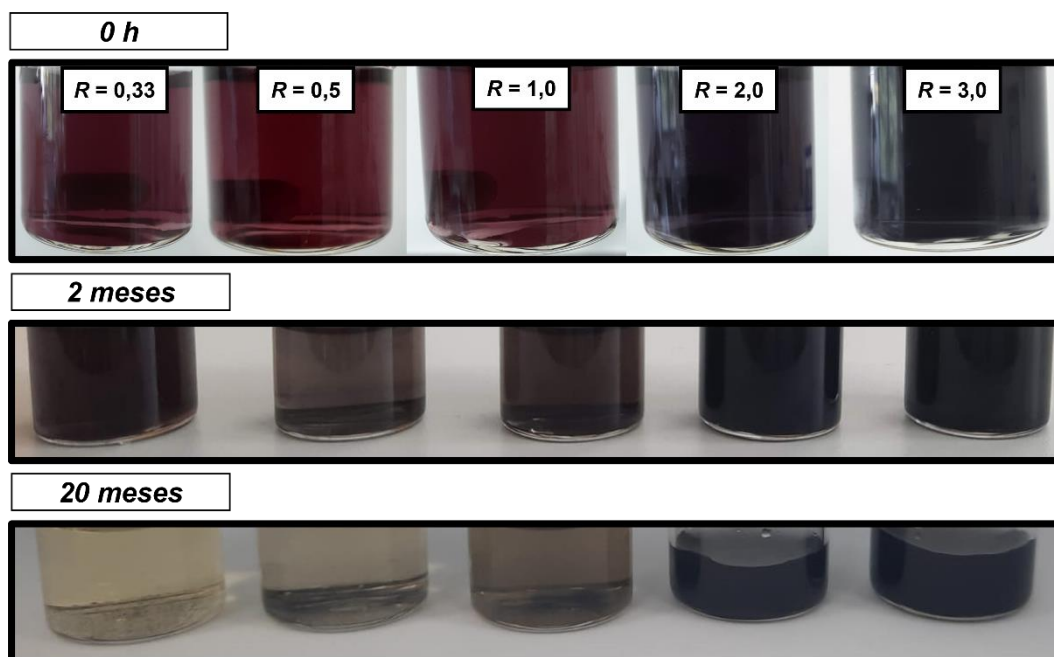


Figura 30. Fotos das amostras de Au(25 nm)@Pt(R)NPs sintetizadas em 24 h. Os intervalos se referem ao período entre a síntese e a data em que as fotos foram tiradas (0 h, 2 meses, 20 meses) para avaliar a estabilidade da dispersão.

Em relação às propriedades plasmônicas, a Figura 31 apresenta os perfis espectrais das amostras em 0h e 20 meses e corrobora com o que foi observado macroscopicamente, em relação à estabilidade das amostras. Através dos espectros, é possível observar que as amostras com $R = 0,33$, $0,5$ e $1,0$, são desestabilizadas com o tempo, enquanto as amostras com $R = 2,0$ e $3,0$ permaneceram estáveis no tempo observado.

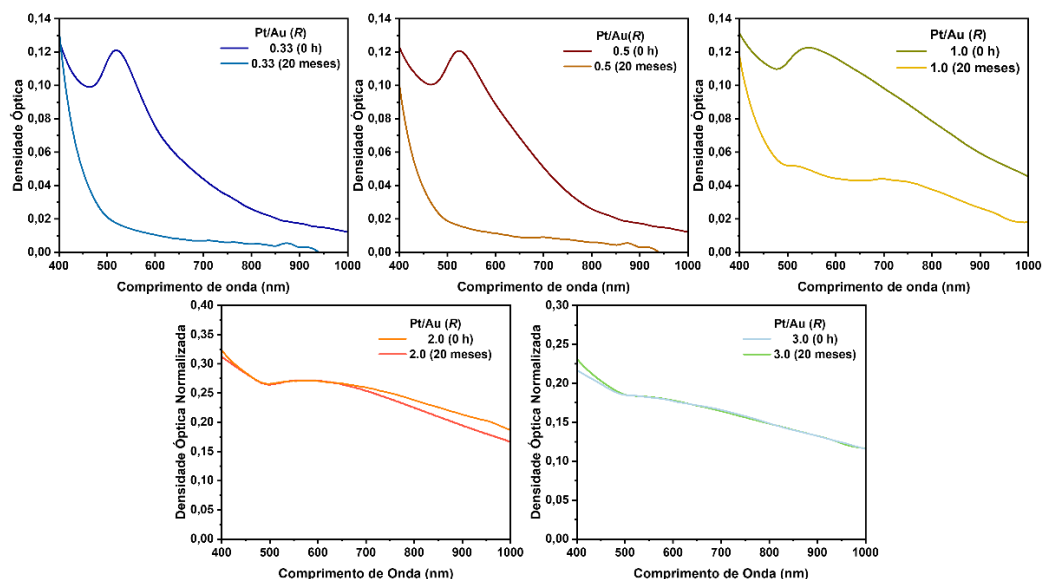


Figura 31. Espectros da densidade óptica das Au(25 nm)@Pt(R)NPs em 0 h e 20 meses. Os espectros das amostras com $R = 2.0$ e 3.0 foram normalizados em 523 nm.

Para explicar essas observações macroscópicas, a morfologia das nanopartículas bimetálicas foi avaliada por TEM e constatou-se que à medida que a razão molar Pt/Au aumentou, a superfície se tornou mais densa e espessa (Figura 32). Esta mesma tendência já foi descrita na literatura, porém, para nanopartículas bimetálicas que foram preparadas pela redução simultânea de HAuCl_4 e H_2PtCl_6 .¹⁰ Neste caso, não havia controle do tamanho do núcleo de ouro, e as partículas formadas foram estabilizadas pelo surfactante polimérico Pluronic F127, de forma que não foi possível verificar diferença de estabilidade entre as amostras. No entanto, os autores também observaram amostras mais escuras e superfícies de Pt mais grossas, com o aumento da concentração de H_2PtCl_6 .^{9,10} Um estudo que utilizou outro precursor de Pt, ou seja, o tetracloroplatinato de potássio(II) (K_2PtCl_4) em uma síntese a 100°C , também observou uma tendência de deslocamento da banda de LSPR para comprimentos de onda mais altos com o aumento da razão Pt/Au.⁹ Estes resultados combinados a observações prévias da literatura indicam que a variação da concentração do precursor é um parâmetro importante em diferentes tipos de síntese para controlar a estrutura das nanopartículas bimetálicas e, conseqüentemente, as suas propriedades plasmônicas.

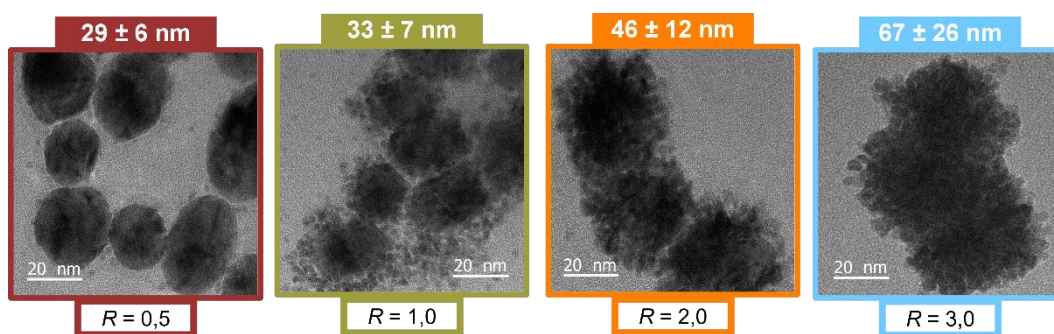


Figura 32. Imagens de TEM obtidas das Au(25 nm)@Pt(R)NPs preparadas com diferentes razões molares de Pt/Au após 24 h de síntese. Observa-se a mudança estrutural e morfológica das Au(25 nm)@Pt(R)NPs à medida que a razão molar Pt/Au aumenta. Os tamanhos acima das imagens se referem ao diâmetro das Au(25 nm)@Pt(R)NPs.

As amostras que apresentaram superfícies mais espessas e mais densas (Figura 32), ou seja, aquelas com valores mais altos de R, também foram as que se mostraram mais estáveis ao longo do tempo (Figura 30). Esta correlação pode indicar que as superfícies mais espessas e densas garantem uma estabilização estérica, evitando a aproximação dos núcleos de ouro, de forma que as Au@PtNPs sejam capazes de permanecer estáveis em dispersão mesmo sem o uso de surfactantes ou polímeros. No entanto, a superfície sendo mais espessa para o sistema com o mesmo tamanho de núcleo gera Au@PtNPs com um tamanho total maior, que por sua vez, poderia reduzir a estabilidade do sistema. Outra possível explicação para o aumento da estabilidade seria através da estabilização eletrostática. Ou seja, um aumento no valor do potencial zeta das nanopartículas preparadas com maior concentração de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ levaria a uma maior repulsão entre as Au@PtNPs, estabilizando-as em dispersão.

Tanto as medidas de tamanho feitas através das imagens de TEM (D_{TEM}) quanto por espalhamento dinâmico de luz (D_{H}) confirmaram que o aumento da espessura da superfície formada pelas PtNPs também levou ao aumento do tamanho das nanopartículas (Figura 33 e Tabela 3). No entanto, os valores de potencial zeta foram negativos e muito altos para

todas as amostras de Au(25 nm)@Pt(*R*)NPs (Tabela 3). Isso indica que a estabilidade aumentada para amostras com maiores valores de *R* deve estar relacionada com a estabilização estérica promovida por superfícies de PtNPs mais grossas, mesmo que isso implique em nanopartículas bimetálicas com tamanhos hidrodinâmicos maiores. Como a maioria dos trabalhos da literatura utiliza surfactantes ou polímeros para estabilizar as nanopartículas bimetálicas obtidas em meio aquoso, não encontramos trabalhos prévios que tenham observado este importante papel da superfície das PtNPs.

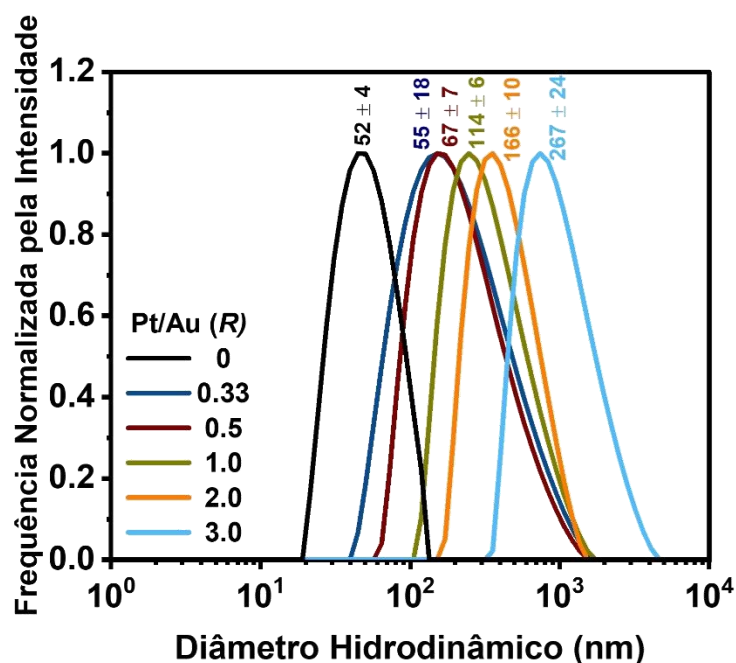


Figura 33. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das AuNPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.

Tabela 3. Dados obtidos através das caracterizações das amostras Au(25 nm)@Pt®NPs por TEM, DLS e potencial zeta.

Cód. da Amostra	<i>R</i> (Pt/Au)	<i>D</i>_{TEM} (nm)	<i>D</i>_H (nm)	Casca (nm)	PZ (ζ)
Au(25 nm)@Pt(0,33)NPs	0,33	-	55 ± 18	-	- 38 ± 2
Au(25 nm)@Pt(0,5)NPs	0,5	29 ± 6	67 ± 7	4 ± 1-	- 34 ± 2
Au(25 nm)@Pt(1,0)NPs	1,0	33 ± 7	114 ± 6	6 ± 2	- 59 ± 1
Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs	2,0	46 ± 12	166 ± 10	10 ± 2	- 62 ± 7
Au(25 nm)@Pt(3,0)NPs	3,0	67 ± 26	267 ± 24	15 ± 3	- 46 ± 1

* DH: diâmetro hidrodinâmico | DTEM: diâmetro obtido pelas imagens de TEM | Casca (nm): espessura da casca.

Outra observação importante em todas as amostras com um período de síntese de 24 h foi a presença de PtNPs separadas do núcleo de AuNPs, independentemente da razão molar $R = \text{Pt}/\text{Au}$ (Figura 34). A única diferença é que, com o aumento do valor de R , as PtNPs formadas tenderam a se agregar mais. Este resultado é intrigante porque mostra que o motivo para a superfície de PtNPs ser mais fina em baixos valores de R não é a falta de íons PtCl_6^{2-} no meio, já que ocorre a formação de um excesso de PtNPs soltas. Portanto, a relação entre a espessura da superfície de PtNPs e o valor de R deve ter se originado em fatores cinéticos, de forma que a concentração inicial de íons PtCl_6^{2-} tenha definido a nucleação das PtNPs e seu crescimento sobre as AuNPs. Após isso, os íons PtCl_6^{2-} em excesso devem ter continuado formando PtNPs no meio, porém, estas não compuseram a superfície de PtNPs das Au@PtNPs, ficando soltas como partículas individuais ou aglomeradas de PtNPs. Tais nanopartículas podem ser removidas facilmente por centrifugação fracionada.

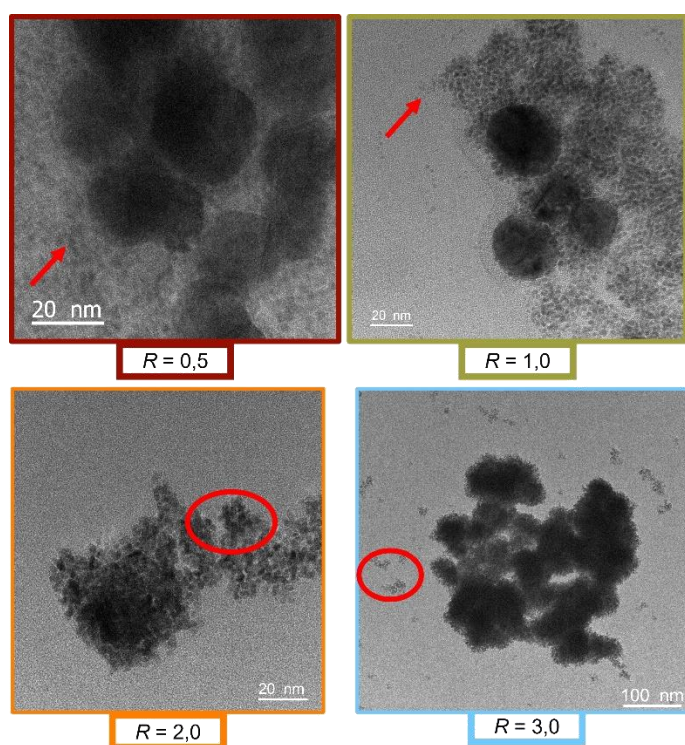


Figura 34. Imagens de TEM das amostras Au(25 nm)@Pt(R)NPs com destaque para as PtNPs distantes dos núcleos de AuNPs.

Vale ressaltar que as PtNPs observadas distantes do núcleo nas imagens de TEM (Figura 34) não foram detectadas nas medidas de DLS, uma vez que a distribuição de todas as amostras foram monomodal, ou seja, apresentou unicamente a população de Au@PtNPs (Figura 33). Isso provavelmente se deve ao fato de que a intensidade de espalhamento é proporcional ao R_H^6 segundo a equação de Rayleigh.⁷⁵ Desta forma, as Au@PtNPs espalham muito mais do que as PtNPs soltas, inviabilizando sua detecção.

4.4 Efeito do tempo de síntese

Considerando a hipótese sobre a dependência da nucleação da Pt estar relacionada com a concentração inicial do precursor e a possibilidade de se conseguir superfície de PtNPs espessas mesmo em reação com durações mais curtas, foram realizadas sínteses de 1, 4 e 6 h de duração, interrompidas por centrifugação e troca do sobrenadante para remover os reagentes em excesso. Para isso, foram utilizadas amostras de AuNPs(32 nm) e $R = 2,0$, já que as Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs dos experimentos de 24 h produziram um efeito relevante de alargamento e deslocamento da banda de LSPR.

Através de imagens de TEM, observou-se que mesmo em apenas 1 h, já ocorre a formação de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs (Figura 35A). Com o aumento da duração da síntese, a espessura e a densidade da camada formada por PtNPs aumenta sutilmente (Figura 35B e C e Tabela 4). Além disso, graças à centrifugação para remoção dos reagentes em excesso, também não foram observadas PtNPs separadas dos núcleos de ouro.

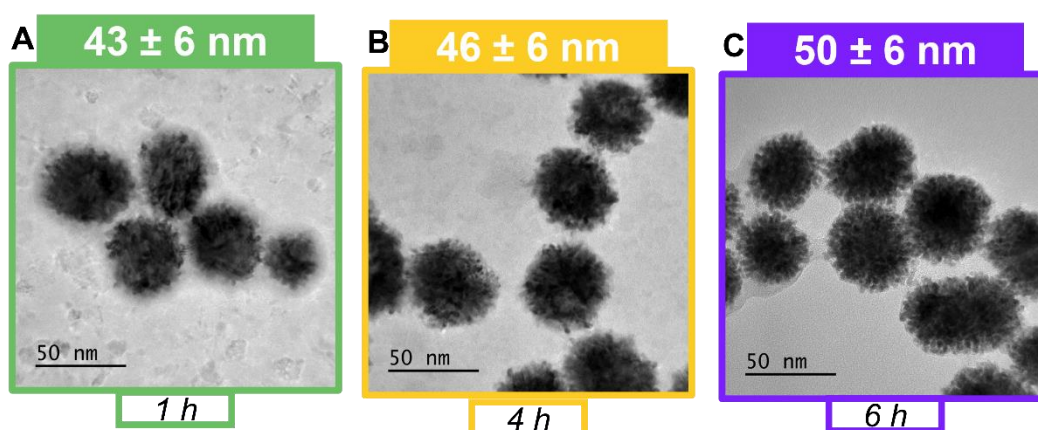


Figura 35. Imagens de TEM de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs preparadas através de sínteses com duração diferentes (1, 4 ou 6 h). Os tamanhos acima das imagens se referem aos diâmetros das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs

Tabela 4. Dados obtidos das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs, obtidas em 4 h de síntese, através das caracterizações por TEM, e DLS.

Cód. da Amostra	<i>R</i> (Pt/Au)	Tempo (h)	D_{TEM} (nm)	D_H (nm)	Casca (nm)
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs		1	43 ± 6	82 ± 2	11 ± 2
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs	2,0	4	46 ± 6	84 ± 4	15 ± 3
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs		6	50 ± 6	89 ± 3	17 ± 3

*D_{TEM}: diâmetro obtido pelas imagens de TEM | D_H: diâmetro hidrodinâmico | Casca (nm): espessura da casca.

A comparação entre as distribuições de diâmetro hidrodinâmico obtidas por DLS (Figura 36) confirma o sutil aumento de tamanho e indica uma redução na largura da população com o aumento do tempo de duração da síntese. Isso indica que as Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs formadas em 1 h são as mais polidispersas, embora a diferença entre as amostras de 4 e 6 h seja muito pequena.

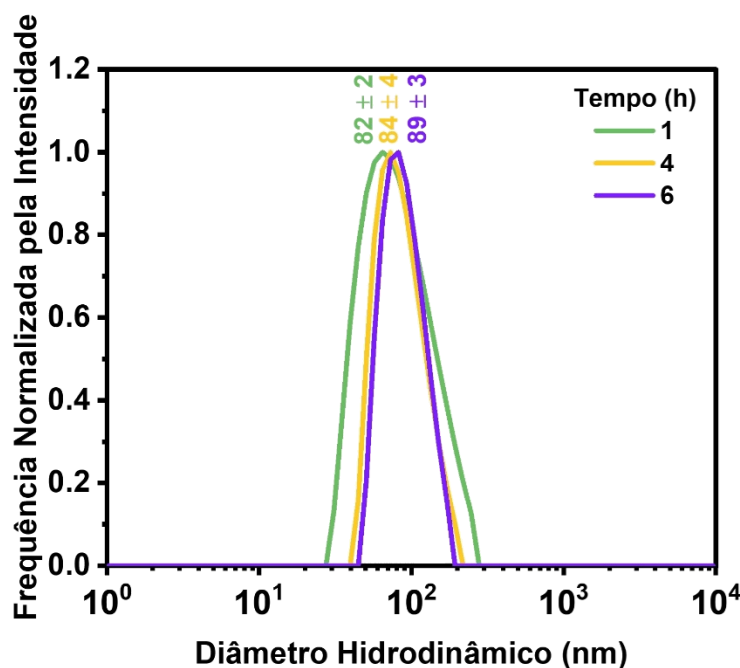


Figura 36. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.

Os espectros apresentados na Figura 37 mostram uma considerável mudança nas propriedades ópticas entre as Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs provenientes de síntese com 1 e 4 h de duração, e uma mudança mais sutil entre as de 4 e 6 h de duração. Estes resultados confirmam que o aumento de espessura e densidade da superfície de PtNPs observado por TEM resulta em maior alargamento e deslocamento da banda de LSPR, e que propriedades plasmônicas podem ser controladas através do tempo de síntese. Além disso, conclui-se que a duração de 4 h para a síntese de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs é suficiente para obter nanopartículas com superfície de PtNPs de espessura e densidade que causam um alargamento e deslocamento da banda de LSPR em direção à região do

infravermelho, garantindo propriedades plasmônicas que possivelmente viabilizam sua aplicação em terapias fototérmicas.

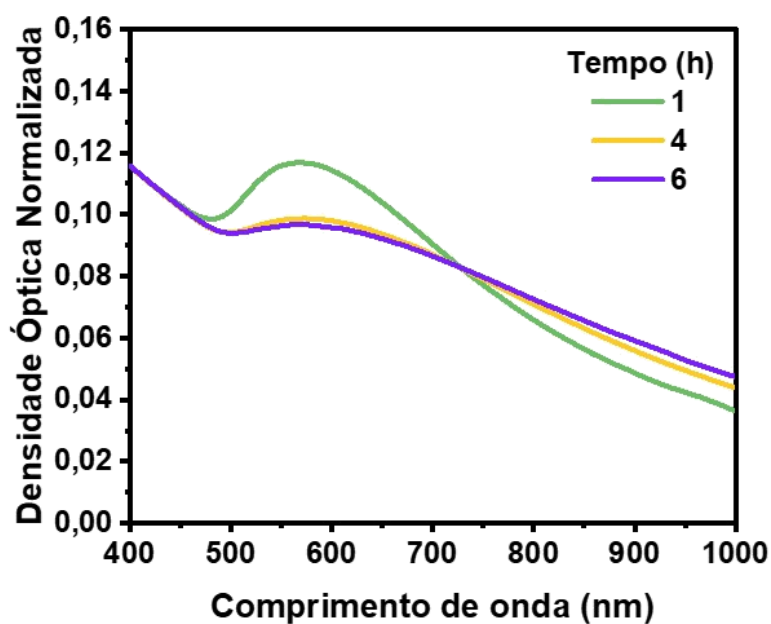


Figura 37. Espectros de densidade das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs óptica normalizada a 400 nm

Como a síntese em duas etapas permite o controle da morfologia e tamanho dos núcleos de AuNPs separadamente, é válido utilizar os parâmetros de $R = 2,0$ e tempo de duração de 4 h para verificar o sucesso da síntese utilizando diferentes Au(ϕ nm)NPs.

4.5 Efeito do diâmetro das AuNPs usadas como núcleos

Uma das vantagens de se sintetizar nanopartículas bimetálicas em duas etapas é a possibilidade de controlar a morfologia e dimensão de cada metal separadamente. No caso específico do presente estudo, foi possível empregar núcleos de ouro pré-sintetizados para produzir Au@PtNPs e realizar correlações com as propriedades plasmônicas resultantes. Para isso, foi utilizada uma razão molar de $R = 2,0$, em uma síntese com duração de 4 h, empregando AuNPs esféricas com diferentes diâmetros: $\phi = 7, 25$ e 32 nm.

As imagens de TEM mostram que, apesar de ter sido usada a mesma razão molar de Pt/Au, a espessura da superfície de PtNPs é diferente para Au(ϕ)@Pt(2,0)NPs com núcleos de diâmetros (ϕ) diferentes (Figura 38 e Tabela 5). Vale lembrar que, para sistemas com o mesmo diâmetro de núcleo, o presente trabalho indicou que a espessura da superfície de PtNPs aumentava com o aumento da concentração inicial de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para uma concentração fixa de Au(0). Em relação ao menor núcleo, Au(7 nm)NPs, existe uma área de deposição maior para a Pt, formando superfícies de PtNPs mais finas, devido ao aumento da área superficial do sistema. Isso também deve ser definido pela cinética da reação, mostrando que a espessura da superfície de PtNPs não depende da razão $R = \text{Pt}/\text{Au}$ de forma direta, mas sim da relação da concentração do precursor de partículas com a área dos sítios de nucleação para os íons PtCl_6^{2-} sofrerem redução.

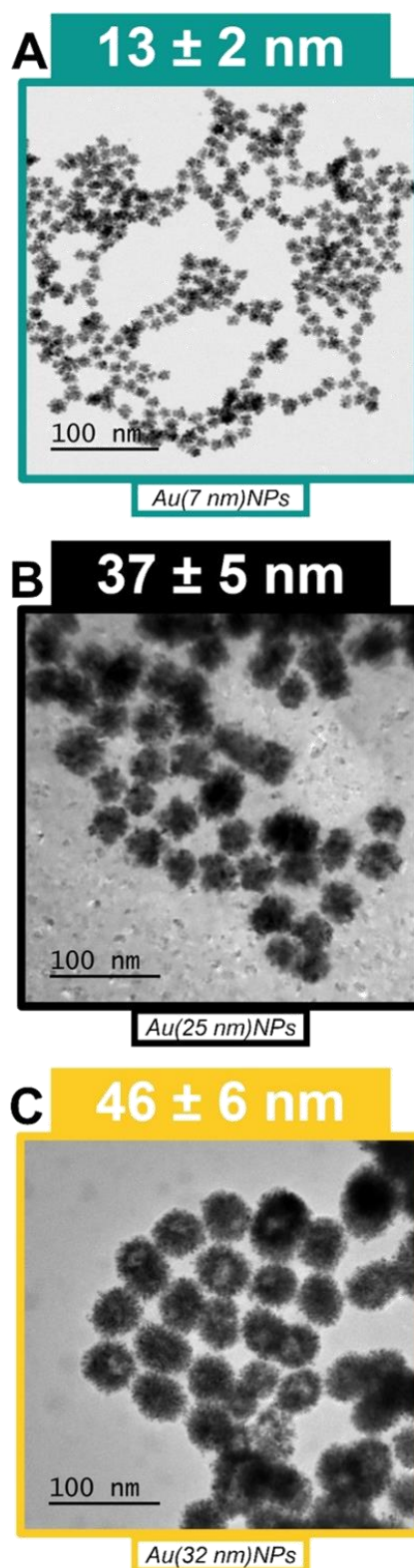


Figura 38. Imagens de TEM de diferentes $\text{Au}(\phi)\text{@Pt}(2,0)\text{NPs}$. Os valores acima da figura se referem ao diâmetro das $\text{Au}(\phi)\text{@Pt}(2,0)\text{NPs}$, enquanto os valores abaixo da figura se referem ao diâmetro dos núcleos de AuNPs utilizados na síntese.

Tabela 5. Dados espessura da casca das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

Cód. Amostra	R (Pt/Au)	Tempo	Esp. da casca (nm)
Au(7 nm)Pt(2,0)NPs			5 ± 1
Au(25 nm)Pt(2,0)NPs	2,0	4 h	12 ± 3
Au(32 nm)Pt(2,0)NPs			15 ± 3

Os valores referentes as espessuras das superfícies de PtNPs foram obtidas através da medida da distância da borda do núcleo de AuNPs até a borda externa da nanopartícula, conforme representado na Figura 39 abaixo.

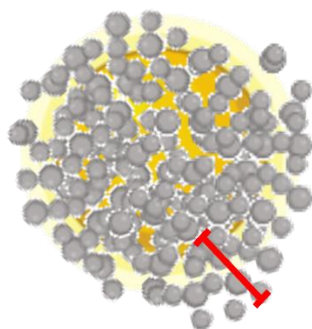


Figura 39. Representação da metodologia utilizada para a medida da espessura das cascas das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

A Figura 40 mostra ampliações das imagens de TEM ampliadas para melhor observação das superfícies de PtNPs formadas. É interessante que as PtNPs da amostra Au(25 nm)Pt(2,0)NPs estão mais aglomeradas, formando uma superfície mais densa do que nas amostras de Au(7 nm)Pt(2,0)NPs e Au(32 nm)Pt(2,0)NPs, nas quais a superfície ficou mais ramificada. Embora não tenhamos uma explicação definida para esta observação, essa densidade parece estar relacionada a uma combinação de fatores independentes como tamanho e proporção de precursor para uma dada concentração de núcleo.

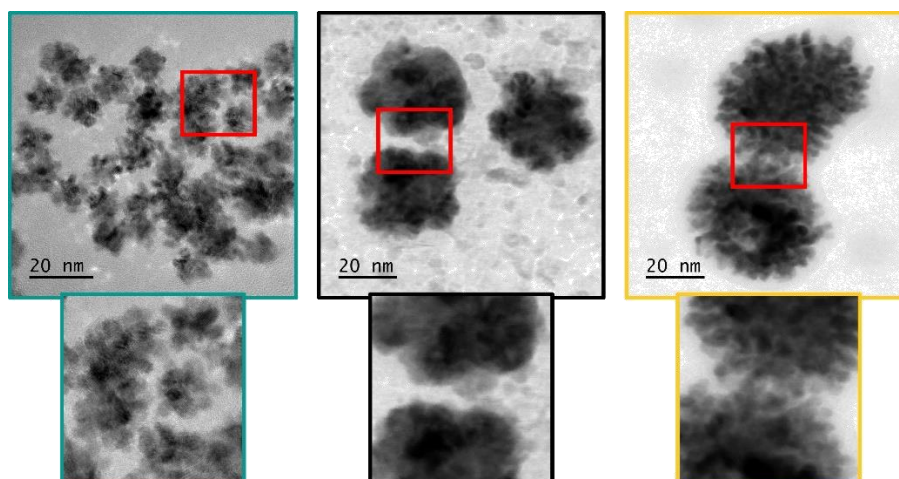


Figura 40. Imagens de TEM ampliadas para melhor observação das características das PtNPs depositadas sobre os núcleos de AuNPs.

Conforme esperado, o aumento de ϕ , que também ocasionou um aumento na espessura da superfície de PtNPs, resultou em um aumento dos diâmetros das $\text{Au}(\phi)\text{@Pt}(2,0)\text{NPs}$ medidos tanto por TEM quanto por DLS (Figura 41 e Tabela 6).

Tabela 6. Dados obtidos das amostras $\text{Au}(\phi \text{ nm})\text{@Pt}(2,0)\text{NPs}$ através das caracterizações por TEM, e DLS.

Cód. Amostra	Pt/Au (R)	Tempo (h)	D_{TEM} (nm)	D_{H} (nm)
Au(7 nm)@Pt(2,0)NPs	2	4	13 ± 2	64 ± 5
Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs			37 ± 5	72 ± 2
Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs			46 ± 6	82 ± 2

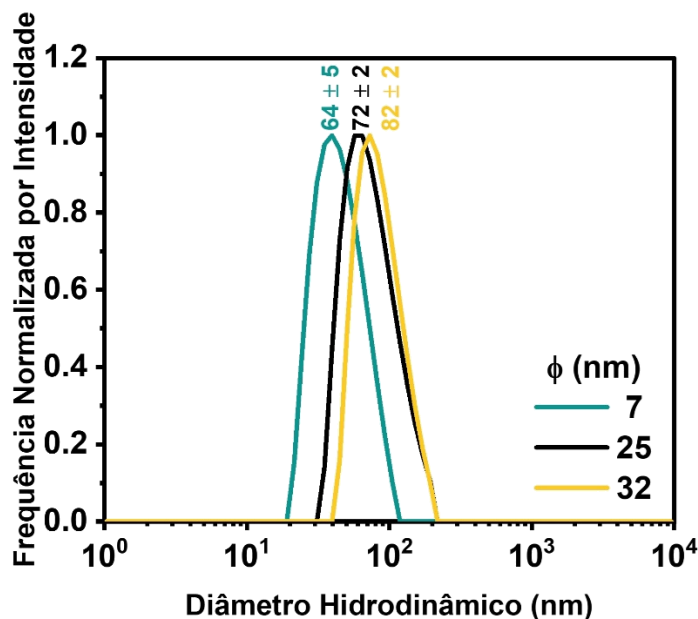


Figura 41. Distribuições do diâmetro hidrodinâmico das Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetro da triplicata.

Os espectros de densidade óptica na região do visível indicaram que as bandas de LSPR de todas as Au(ϕ)@Pt(2,0)NPs (Figura 42) se alargaram e deslocaram para comprimentos de onda mais altos do que foi observado para os seus núcleos de ouro originais (Figura 25). Embora as bandas das AuNPs usadas como núcleos já tenham aumento de comprimento de onda com o aumento do seu diâmetro, é possível notar que o deslocamento para comprimentos de onda maiores, também foi maior com o aumento do tamanho do núcleo (Figura 25 e 42). Porém, isso poderia estar associado ao efeito da espessura da superfície de PtNPs, conforme foi observado ao se comparar Au@PtNPs com diferentes valores de R (Figura 29).

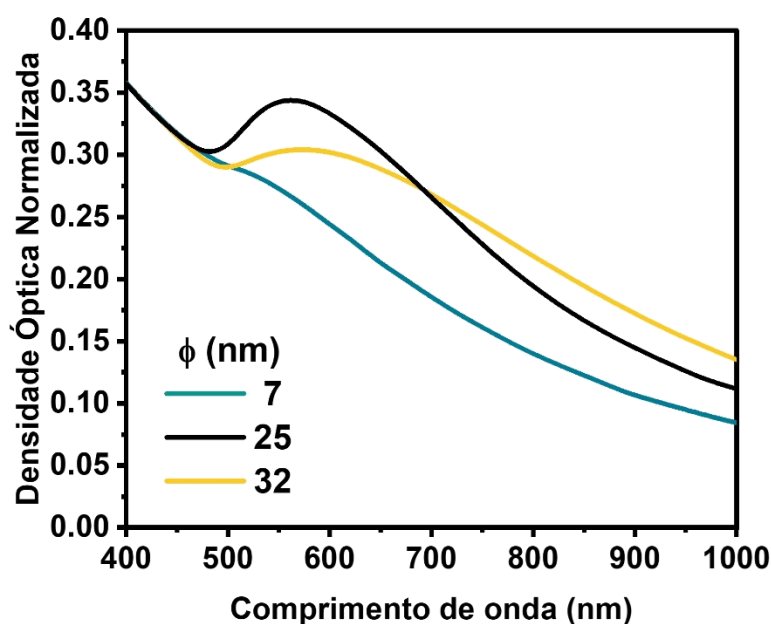


Figura 42. Espectros da densidade óptica normalizada (os valores correspondem ao comprimento de onda da densidade óptica máxima). Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 400 nm.

A amostra de Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs apresentou menos alargamento da banda de LSPR do que as amostras de Au(7 nm)@Pt(2,0)NPs e Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs. Ao confrontar essa observação com a densidade da superfície de PtNPs observada na Figura 32, é possível se especular que o alargamento da banda esteja relacionado também à densidade das PtNPs na superfície das nanopartículas bimetálicas. Para comprovação desta correlação, seriam necessários mais experimentos em que a densidade da superfície de PtNPs pudesse ser alterada controladamente e sem variar os demais parâmetros.

4.6 Uso de diferentes estabilizantes

Surfactantes e polímeros são amplamente utilizados na obtenção de nanopartículas por serem capazes de estabilizá-las devido a suas propriedades interfaciais.⁷⁸ No entanto, quando é necessária uma posterior funcionalização com outro ligante, a remoção dos surfactantes ou polímeros implica em uma etapa adicional e que pode ser bastante complexa em alguns casos.^{33,79,80} Por isso, a utilização do citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | NaCIT) no método descrito neste procedimento é vantajoso em relação às outras técnicas de obtenção de Au@PtNPs que usam surfactantes poliméricos como estabilizantes.^{9,10,12,13} Além disso, foi verificada a substituição do citrato de sódio por outra substância com estrutura molecular similar e que é muito utilizada como conservante na indústria de alimentos e regulador de pH na indústria de cosmético, que é o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | HCIT). Para realizar a comparação dos sistemas sintetizados na presença de NaCIT ou HCIT, foram realizadas sínteses utilizando AuNPs com $\phi = 32$ nm, $R = 2,0$ e duração de 4 h de síntese.

Os resultados de DLS e os espectros de densidade óptica no visível mostraram diferença entre as amostras obtidas com cada um dos estabilizantes (Figura 43A e B). Ao trocar o NaCIT por HCIT, as Au@PtNPs apresentaram menor diâmetro hidrodinâmico, menor polidispersão e maior alargamento e deslocamento da banda de LSPR. Embora estas amostras não tenham sido analisadas por TEM para verificar as diferenças na espessura e densidade da superfície de PtNPs, os resultados de DLS e as propriedades plasmônicas indicam que o HCIT é uma alternativa possível para o NaCIT e que ainda pode trazer algumas vantagens em termos de polidispersão e possibilidade de uso em terapias fototérmicas.

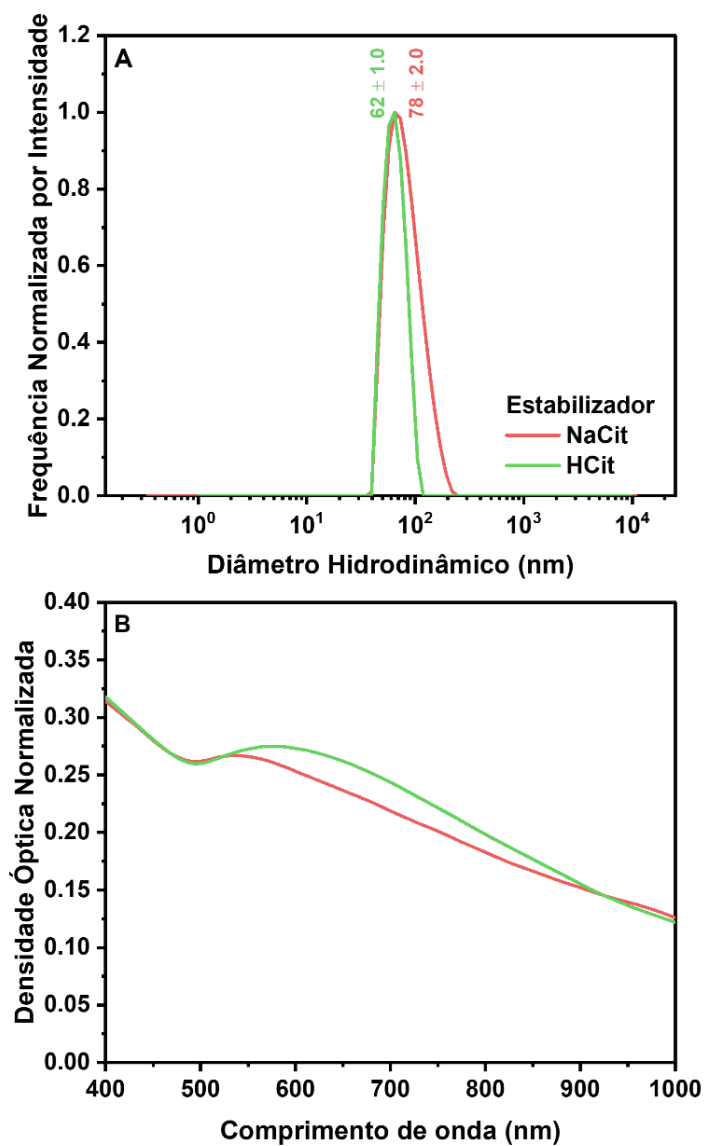


Figura 43. (A) Distribuições do diâmetro hidrodinâmico de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs com diferentes estabilizantes. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetros da triplicata. (B) Espectros de densidade óptica normalizada a 400 nm.

4.7 Efeito da temperatura

Temperatura é um parâmetro comumente importante em reações de síntese e, portanto, também foi avaliado no presente estudo. Para a redução de PtCl_6^{2-} , é comum se empregar temperaturas elevadas,^{55,69} o que implica em mais gasto energético e necessidade de cuidados durante o procedimento. Porém, como o método proposto no presente estudo já empregava uma temperatura branda de forma eficiente, foram comparadas apenas duas temperaturas relativamente próximas, para verificar se isso impactaria no resultado da reação. Para isso, foram utilizados núcleos de AuNPs com $\phi = 32$ nm, $R = 2,0$ e duração de 4 h de síntese.

Por um lado, as distribuições de diâmetro hidrodinâmico obtido através de medidas de DLS (Figura 44A) indicaram que as amostras de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs produzidas a 30 e 40 °C são muito semelhantes. Por outro lado, os espectros de densidade óptica no visível indicaram algumas diferenças, pois a amostra produzida a 40 °C teve maior alargamento e menor deslocamento da banda de LSPR (Figura 44B). Levando em consideração as conclusões obtidas nas outras partes deste trabalho, esse resultado poderia indicar que o aquecimento levou à formação de superfície de PtNPs menos densas e menos espessas. No entanto, essa hipótese só poderia ser confirmada após obtenção de imagens de TEM e síntese em um número maior de temperaturas diferentes. Isso não foi realizado no presente estudo, mas abre possibilidades para trabalhos futuros. Além disso, os resultados obtidos foram suficientes para demonstrar que a síntese realizada à temperatura branda de 30 °C foi bem-sucedida e ainda gerou maior deslocamento da banda de LSPR.

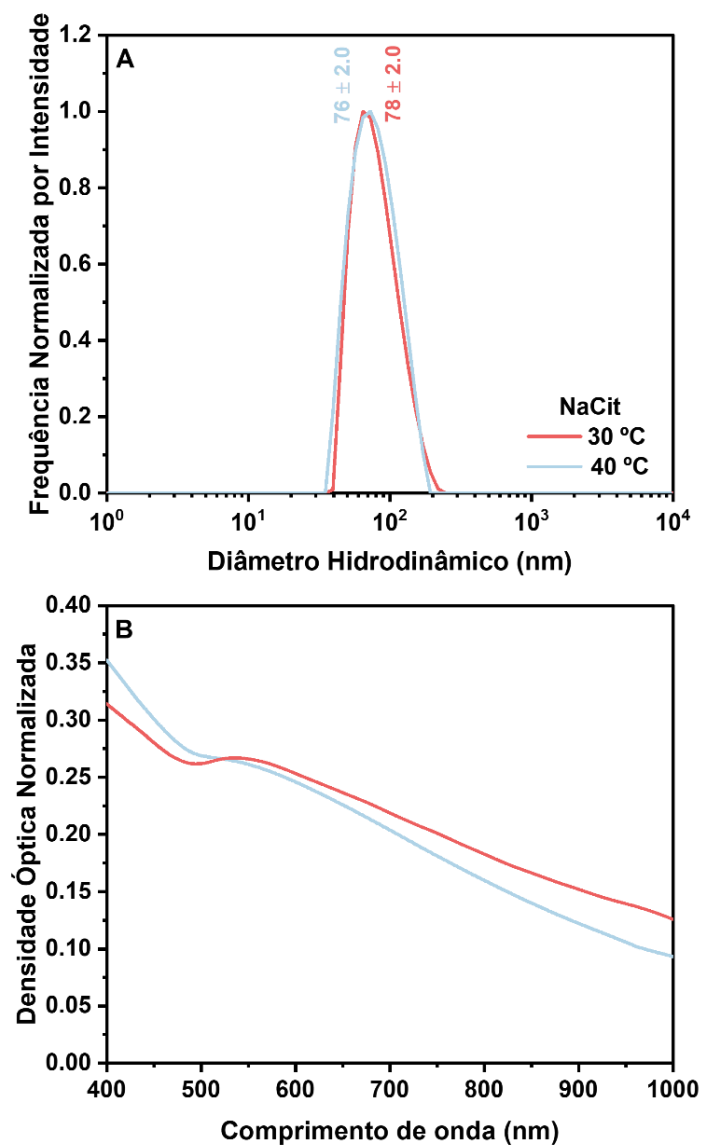


Figura 44. (A) Distribuições de diâmetro hidrodinâmico de Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs preparadas com diferentes temperaturas e NaCIT. Os valores correspondem à média e desvio padrão (em nanômetros) de medianas de cada distribuição de diâmetros da triplicata. (B) Espectros de densidade óptica normalizada a 400 nm.

5 Conclusões

A combinação dos dois metais (Au e Pt) para a formação de nanopartículas bimetálicas e o controle dos parâmetros de síntese promovem a produção de Au@PtNPs com propriedades físico-químicas diferentes das apresentadas pelas nanopartículas individuais (AuNPs e PtNPs). Um exemplo é o deslocamento da banda de LSPR para comprimentos de onda maiores, expandindo sua possibilidade de tipos de aplicações.

O efeito da concentração do precursor de Pt foi investigado fixando-se a concentração de Au e variando a razão molar $R = \text{Pt}/\text{Au}$. As diferentes razões molares de Pt/Au estudadas mostraram que a concentração inicial do precursor determina o crescimento da superfície de PtNPs na superfície dos núcleos, afetando a sua espessura e densidade, e consequentemente, suas propriedades plasmônicas. Quanto maior a razão molar Pt/Au, maior o alargamento e deslocamento da banda de LSPR para maiores comprimentos de onda. Também foi observado que, quanto maior a espessura da superfície de PtNPs, mais protegidos estericamente ficam os núcleos e assim mais estáveis se tornam os sistemas. Quando a síntese se estendeu por 24 h e não foi interrompida por centrifugação para remover os reagentes de partida, foi observada também a presença de PtNPs fora da superfície do núcleo das nanopartículas bimetálicas, mesmo nas concentrações mais baixas de precursor de Pt. Isso indica que a diferença da espessura da superfície não ocorreu por falta de disponibilidade do precursor de Pt ao longo da reação, já que havia PtNPs em excesso. A diferença se deu porque a cinética da nucleação deve depender da concentração inicial de íons PtCl_6^{2-} .

A avaliação da duração da síntese, indicou que este método permite obter Au@PtNPs mesmo em apenas 1 h. No entanto, houve diferenças na espessura e densidade da superfície de PtNPs com o aumento da duração

da síntese. De qualquer forma, após 4 h de síntese as propriedades das Au@PtNPs apresentaram pouca variação, indicando que este é um intervalo adequado para se utilizar neste método. Em comparação com outros trabalhos da literatura que requerem longos períodos de síntese, este método pode ser vantajoso pela sua rapidez.

A escolha da rota de síntese em duas etapas permitiu a variação do diâmetro dos núcleos de ouro e, conseqüentemente, da sua área superficial que afeta diretamente o crescimento das PtNPs que formam a superfície das nanopartículas bimetálicas.

Além disso, foi verificado que o uso da temperatura branda de 30 °C é suficiente para obter Au@PtNPs com sucesso e que um maior aquecimento não traz vantagens nas propriedades finais. Por outro lado, foi verificado que citrato de sódio, usado como estabilizador, pode ser substituído por ácido cítrico, levando à formação de Au@PtNPs menores, menos polidispersas e com a banda de LSPR mais alargada e deslocada para comprimentos de onda maiores. Tanto o citrato de sódio quanto o ácido cítrico são estabilizantes que podem ser facilmente substituídos por outros ligantes caso se deseje funcionalizar as nanopartículas bimetálicas, trazendo uma grande vantagem em relação a surfactantes e polímeros comumente usados como estabilizantes.

Uma das principais implicações no alargamento da banda de LSPR das Au@PtNPs é a possibilidade de se atingir maiores comprimentos de onda. Essa característica torna as Au@PtNPs promissoras em diferentes áreas de aplicações. Ao atingirem maiores comprimentos de onda, as aplicações em tratamentos celulares, como a terapia fototérmica se torna um dos muitos potenciais de aplicações das Au@PtNPs. A combinação das atividades catalíticas apresentadas pelas PtNPs e das propriedades ópticas apresentadas pelas AuNPs também garantem às Au@PtNPs a possibilidade de atuarem como sensores, em diagnósticos médicos e no monitoramento ambiental.

Através do controle dos parâmetros de síntese estudados neste trabalho, as Au@PtNPs produzidas com o núcleo de ouro de 32 nm, R =

2,0 em 4 h de síntese sob 30 °C, apresentaram características suficientes para serem direcionadas para ensaios de conversão fototérmica. No entanto, vale ressaltar que, para a etapa de ensaios biológicos, as Au@PtNPs precisarão passar por etapas de recobrimento com polímeros biocompatíveis que as permitem adentrarem o sistema celular.

Com a correlação aos resultados apresentados nesta tese, mostramos como diferentes parâmetros de síntese estão relacionados com as propriedades ópticas e a morfologia das Au@PtNPs para possibilitar o controle das propriedades desejadas de acordo com a aplicação de interesse. Além disso, tendo em vista a influência de cada parâmetro de síntese estudado, facilitará a estratégia e a decisão deles em diferentes pesquisas relacionadas às Au@PtNPs.

6. Referências

- (1) Baetke, S. C.; Lammers, T.; Kiessling, F. Applications of Nanoparticles for Diagnosis and Therapy of Cancer. *Br. J. Radiol.* **2015**, *88* (1054), 20150207. <https://doi.org/10.1259/bjr.20150207>.
- (2) Yetisgin, A. A.; Cetinel, S.; Zuvun, M.; Kosar, A.; Kutlu, O. Therapeutic Nanoparticles and Their Targeted Delivery Applications. *Molecules* **2020**, *25* (9), 2193. <https://doi.org/10.3390/molecules25092193>.
- (3) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 267–297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.
- (4) Loza, K.; Heggen, M.; Epple, M. Synthesis, Structure, Properties, and Applications of Bimetallic Nanoparticles of Noble Metals. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (21). <https://doi.org/10.1002/adfm.201909260>.
- (5) Hendel, T.; Wuthschick, M.; Kettemann, F.; Birnbaum, A.; Rademann, K.; Polte, J. In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with Uv-Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (22), 11115–11124. <https://doi.org/10.1021/ac502053s>.
- (6) Ali, S.; Sharma, A. S.; Ahmad, W.; Zareef, M.; Hassan, M. M.; Viswadevarayalu, A.; Jiao, T.; Li, H.; Chen, Q. Noble Metals Based Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles: Controlled Synthesis, Antimicrobial and Anticancer Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2020**, *0* (0), 1–28. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1743964>.
- (7) Srinoi, P.; Chen, Y.-T.; Vittur, V.; Marquez, M.; Lee, T. Bimetallic Nanoparticles: Enhanced Magnetic and Optical Properties for Emerging Biological Applications. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (7), 1106. <https://doi.org/10.3390/app8071106>.

- (8) Klebowski, B.; Depciuch, J.; Parlinska-Wojtan, M.; Baran, J. Applications of Noble Metal-Based Nanoparticles in Medicine. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19* (12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/ijms19124031>.
- (9) Guo, S.; Li, J.; Dong, S.; Wang, E. Three-Dimensional Pt-on-Au Bimetallic Dendritic Nanoparticle: One-Step, High-Yield Synthesis and Its Bifunctional Plasmonic and Catalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (36), 15337–15342. <https://doi.org/10.1021/jp104942d>.
- (10) Ataee-Esfahani, H.; Wang, L.; Nemoto, Y.; Yamauchi, Y. Synthesis of Bimetallic Au@Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly Active Electrocatalysts. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6310–6318. <https://doi.org/10.1021/cm102074w>.
- (11) Zhang, C.; Chen, B.-Q.; Li, Z.-Y.; Xia, Y.; Chen, Y.-G. Surface Plasmon Resonance in Bimetallic Core–Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (29), 16836–16845. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04232>.
- (12) Yang, Y.; Chen, M.; Wu, Y.; Wang, P.; Zhao, Y.; Zhu, W.; Song, Z.; Zhang, X.-B. Ultrasound Assisted One-Step Synthesis of Au@Pt Dendritic Nanoparticles with Enhanced NIR Absorption for Photothermal Cancer Therapy. *RSC Adv.* **2019**, *9* (49), 28541–28547. <https://doi.org/10.1039/C9RA04286E>.
- (13) Yang, Q.; Peng, J.; Xiao, Y.; Li, W.; Tan, L.; Xu, X.; Qian, Z. Porous Au@Pt Nanoparticles: Therapeutic Platform for Tumor Chemo-Photothermal Co-Therapy and Alleviating Doxorubicin-Induced Oxidative Damage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (1), 150–164. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14705>.
- (14) Liu, X.; Zhang, X.; Zhu, M.; Lin, G.; Liu, J.; Zhou, Z.; Tian, X.; Pan, Y. PEGylated Au@Pt Nanodendrites as Novel Theranostic Agents for Computed Tomography Imaging and Photothermal/Radiation Synergistic Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (1), 279–285. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15183>.

- (15) Zaleska-Medynska, A.; Marchelek, M.; Diak, M.; Grabowska, E. Noble Metal-Based Bimetallic Nanoparticles: The Effect of the Structure on the Optical, Catalytic and Photocatalytic Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *229*, 80–107. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>.
- (16) Ledendecker, M.; Paciok, P.; Osowiecki, W. T.; Pander, M.; Heggen, M.; Göhl, D.; Kamat, G. A.; Erbe, A.; Mayrhofer, K. J. J.; Alivisatos, A. P. Engineering Gold-Platinum Core-Shell Nanoparticles by Self-Limitation in Solution. *Commun. Chem.* **2022**, *5* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00680-w>.
- (17) Wu, J.; Qin, K.; Yuan, D.; Tan, J.; Qin, L.; Zhang, X.; Wei, H. Rational Design of Au@Pt Multibranched Nanostructures as Bifunctional Nanozymes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (15), 12954–12959. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17945>.
- (18) Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puntès, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 Nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11098–11105. <https://doi.org/10.1021/la201938u>.
- (19) Straney, P. J.; Marbella, L. E.; Andolina, C. M.; Nuhfer, N. T.; Millstone, J. E. Decoupling Mechanisms of Platinum Deposition on Colloidal Gold Nanoparticle Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (22), 7873–7876. <https://doi.org/10.1021/ja504294p>.
- (20) Xie, X.; van Huis, M. A.; van Blaaderen, A. Morphology-Controlled Growth of Crystalline Ag–Pt-Alloyed Shells onto Au Nanotriangles and Their Plasmonic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (32), 16052–16060. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02897>.
- (21) Palani, S.; Kenison, J. P.; Sabuncu, S.; Huang, T.; Civitci, F.; Esener, S.; Nan, X. Multispectral Localized Surface Plasmon Resonance (MsLSPR) Reveals and Overcomes Spectral and Sensing Heterogeneities of Single Gold Nanoparticles. *ACS Nano* **2023**, *17* (3), 2266–2278. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08702>.

- (22) 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.* **2006**, 35 (3), 209–217. <https://doi.org/10.1039/b514191e>.
- (23) Attia, Y. A.; Buceta, D.; Requejo, F. G.; Giovanetti, L. J.; López-Quintela, M. A. Photostability of Gold Nanoparticles with Different Shapes: The Role of Ag Clusters. *Nanoscale* **2015**, 7 (26), 11273–11279. <https://doi.org/10.1039/c5nr01887k>.
- (24) Chegel, V.; Rachkov, O.; Lopatynskiy, A.; Ishihara, S.; Yanchuk, I.; Nemoto, Y.; Hill, J. P.; Ariga, K. Gold Nanoparticles Aggregation: Drastic Effect of Cooperative Functionalities in a Single Molecular Conjugate. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (4), 2683–2690. <https://doi.org/10.1021/jp209251y>.
- (25) nanoComposix. *Gold-Nanoparticles Optical Properties*.
- (26) Safdar, M.; Ozaslan, M.; Khailany, R. A.; Latif, S.; Junejo, Y.; Saeed, M.; Al-Attar, M. S.; Kanabe, B. O. Synthesis, Characterization and Applications of a Novel Platinum-Based Nanoparticles: Catalytic, Antibacterial and Cytotoxic Studies. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, 30 (7), 2430–2439. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01387-7>.
- (27) De Marchi, S.; Núñez-Sánchez, S.; Bodelón, G.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I. Pd Nanoparticles as a Plasmonic Material: Synthesis, Optical Properties and Applications. *Nanoscale* **2020**, 12 (46), 23424–23443. <https://doi.org/10.1039/d0nr06270g>.
- (28) Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T.; Cordani, M.; Rizzolio, F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* **2020**, 25 (1), 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- (29) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, 40 (4), 270–277.

- (30) Museum, T. B. *The Lycurgus Cup*.
- (31) Hammami, I.; Alabdallah, N. M.; jomaa, A. Al; kamoun, M. Gold Nanoparticles: Synthesis Properties and Applications. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2021**, 33 (7). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101560>.
- (32) López-Muñoz, G. A.; Pescador-Rojas, J. A.; Ortega-Lopez, J.; Salazar, J. S.; Abraham Balderas-López, J. Thermal Diffusivity Measurement of Spherical Gold Nanofluids of Different Sizes/Concentrations. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7, 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-423>.
- (33) Leonov, A. P.; Zheng, J.; Clogston, J. D.; Stern, S. T.; Patri, A. K.; Wei, A. Detoxification of Gold Nanorods by Treatment with Polystyrenesulfonate. *ACS Nano* **2008**, 2 (12), 2481–2488. <https://doi.org/10.1021/nn800466c>.
- (34) Cherukuri, P.; Glazer, E. S.; Curley, S. A. Targeted Hyperthermia Using Metal Nanoparticles. 2010, pp 339–345.
- (35) Okuno, T.; Kato, S.; Hatakeyama, Y.; Okajima, J.; Maruyama, S.; Sakamoto, M.; Mori, S.; Kodama, T. Photothermal Therapy of Tumors in Lymph Nodes Using Gold Nanorods and Near-Infrared Laser Light. *J. Control. Release* **2013**, 172 (3), 879–884. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.10.014>.
- (36) Zhang, Z. Research Progress of Gold Core-Shell Structured Nanoparticles in Tumor Therapy. *J. Phys. Conf. Ser.* **2020**, 1699 (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1699/1/012007>.
- (37) Darabdhara, G.; Das, M. R.; Singh, S. P.; Rengan, A. K.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. Ag and Au Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composite Materials: Synthesis and Application in Diagnostics and Therapeutics. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, 271, 101991. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101991>.
- (38) Yezhelyev, M. V; Gao, X.; Xing, Y.; Al-hajj, A.; Nie, S.; Regan, R. M. O. Emerging Use of Nanoparticles in Diagnosis and Treatment of Breast Cancer. **2006**.

- (39) Jokerst, J. V.; Lobovkina, T.; Zare, R. N.; Gambhir, S. S. Nanoparticle PEGylation for Imaging and Therapy. *Nanomedicine* **2011**, *6* (4), 715–728. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.19>.
- (40) Jeyamogan, S.; Khan, N. A.; Siddiqui, R. Application and Importance of Theranostics in the Diagnosis and Treatment of Cancer. *Arch. Med. Res.* **2021**, *52* (2), 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.arcmed.2020.10.016>.
- (41) Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19220–19225. <https://doi.org/10.1021/jp062536y>.
- (42) Jiang, K.; Smith, D. A.; Pinchuk, A. Size-Dependent Photothermal Conversion Efficiencies of Plasmonically Heated Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (51), 27073–27080. <https://doi.org/10.1021/jp409067h>.
- (43) Abadeer, N. S.; Murphy, C. J. Recent Progress in Cancer Thermal Therapy Using Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (9), 4691–4716. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11232>.
- (44) Golovynskyi, S.; Golovynska, I.; Stepanova, L. I.; Datsenko, O. I.; Liu, L.; Qu, J.; Ohulchansky, T. Y. Optical Windows for Head Tissues in Near-Infrared and Short-Wave Infrared Regions: Approaching Transcranial Light Applications. *J. Biophotonics* **2018**, *11* (12), 1–12. <https://doi.org/10.1002/jbio.201800141>.
- (45) Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. Exploiting the Biological Windows: Current Perspectives on Fluorescent Bioprobes Emitting above 1000 Nm. *Nanoscale Horizons* **2016**, *1* (3), 168–184. <https://doi.org/10.1039/c5nh00073d>.
- (46) Jia, P.; Ji, H.; Liu, S.; Zhang, R.; He, F.; Zhong, L.; Yang, P. Integration of IR-808 and Thiol-Capped Au-Bi Bimetallic Nanoparticles for NIR Light Mediated Photothermal/Photodynamic Therapy and Imaging. *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9* (1), 101–111.

<https://doi.org/10.1039/d0tb02378g>.

- (47) Song, Y.; Qu, Z.; Li, J.; Shi, L.; Zhao, W.; Wang, H.; Sun, T.; Jia, T.; Sun, Y. Fabrication of the Biomimetic DOX/Au@Pt Nanoparticles Hybrid Nanostructures for the Combinational Chemo/Photothermal Cancer Therapy. *J. Alloys Compd.* **2021**, *881*, 160592. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160592>.
- (48) Yang, Q.; Peng, J.; Shi, K.; Xiao, Y.; Liu, Q.; Han, R.; Wei, X.; Qian, Z. Rationally Designed Peptide-Conjugated Gold/Platinum Nanosystem with Active Tumor-Targeting for Enhancing Tumor Photothermal-Immunotherapy. *J. Control. Release* **2019**, *308* (June), 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.06.031>.
- (49) Zhu, Z.; Guan, Z.; Jia, S.; Lei, Z.; Lin, S.; Zhang, H.; Ma, Y.; Tian, Z.; Yang, C. J. Au@Pt Nanoparticle Encapsulated Target-Responsive Hydrogel with Volumetric Bar-Chart Chip Readout for Quantitative Point-of-Care Testing. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (46), 12503–12507. <https://doi.org/10.1002/anie.201405995>.
- (50) Lu, L.; Sun, G.; Zhang, H.; Wang, H.; Xi, S.; Hu, J.; Tian, Z.; Chen, R. Fabrication of Core-Shell Au-Pt Nanoparticle Film and Its Potential Application as Catalysis and SERS Substrate. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (6), 1005. <https://doi.org/10.1039/b314868h>.
- (51) He, W.; Han, X.; Jia, H.; Cai, J.; Zhou, Y.; Zheng, Z. AuPt Alloy Nanostructures with Tunable Composition and Enzyme-like Activities for Colorimetric Detection of Bisulfide. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 40103. <https://doi.org/10.1038/srep40103>.
- (52) Gao, Z.; Ye, H.; Tang, D.; Tao, J.; Habibi, S.; Minerick, A.; Tang, D.; Xia, X. Platinum-Decorated Gold Nanoparticles with Dual Functionalities for Ultrasensitive Colorimetric in Vitro Diagnostics. *Nano Lett.* **2017**, *17* (9), 5572–5579. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02385>.
- (53) Bao, Z. Y.; Lei, D. Y.; Jiang, R.; Liu, X.; Dai, J.; Wang, J.; Chan, H. L. W.; Tsang, Y. H. Bifunctional Au@Pt Core–Shell Nanostructures for

- in Situ Monitoring of Catalytic Reactions by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy. *Nanoscale* **2014**, 6 (15), 9063–9070. <https://doi.org/10.1039/C4NR00770K>.
- (54) Shim, K.; Lee, W. C.; Heo, Y. U.; Shahabuddin, M.; Park, M. S.; Hossain, M. S. A.; Kim, J. H. Rationally Designed Bimetallic Au@Pt Nanoparticles for Glucose Oxidation. *Sci. Rep.* **2019**, 9 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36759-5>.
- (55) Fu, Q.; Wu, Z.; Du, D.; Zhu, C.; Lin, Y.; Tang, Y. Versatile Barometer Biosensor Based on Au@Pt Core/Shell Nanoparticle Probe. *ACS Sensors* **2017**, 2 (6), 789–795. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00156>.
- (56) Cui, Q.; Shen, G.; Yan, X.; Li, L.; Möhwald, H.; Bargheer, M. Fabrication of Au@Pt Multibranched Nanoparticles and Their Application to In Situ SERS Monitoring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (19), 17075–17081. <https://doi.org/10.1021/am504709a>.
- (57) Arockia Jency, D. .; Parimaladevi, R. .; Arlin Jose Amali, A.; Sathe, V. G. .; Umadevi, M. Colloidal Design of Au@Pt Nanoflowers with Good Catalytic Activity and SERS Investigations on River Soil. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, No. 554, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.055>.
- (58) Huynh, K.-H.; Pham, X.-H.; Kim, J.; Lee, S. H.; Chang, H.; Rho, W.-Y.; Jun, B.-H. Synthesis, Properties, and Biological Applications of Metallic Alloy Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21 (14), 5174. <https://doi.org/10.3390/ijms21145174>.
- (59) Jeyaraj, M.; Gurunathan, S.; Qasim, M.; Kang, M. H.; Kim, J. H. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* **2019**, 9 (12). <https://doi.org/10.3390/nano9121719>.
- (60) Khatami, M.; Alijani, H. Q.; Sharifi, I. Biosynthesis of Bimetallic and Core-Shell Nanoparticles: Their Biomedical Applications - A Review. *IET Nanobiotechnology* **2018**, 12 (7), 879–887.

<https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0308>.

- (61) Arora, N.; Thangavelu, K.; Karanikolos, G. N. Bimetallic Nanoparticles for Antimicrobial Applications. *Front. Chem.* **2020**, *8* (May), 1–22. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00412>.
- (62) Fan, F.-R.; Liu, D.-Y.; Wu, Y.-F.; Duan, S.; Xie, Z.-X.; Jiang, Z.-Y.; Tian, Z.-Q. Epitaxial Growth of Heterogeneous Metal Nanocrystals: From Gold Nano-Octahedra to Palladium and Silver Nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (22), 6949–6951. <https://doi.org/10.1021/ja801566d>.
- (63) Cai, X.; Ding, S.; Shi, Q.; Lyu, Z.; Liu, D.; Dong, W. J.; Du, M.; Dutta, P.; Song, Y.; Du, D.; Lin, Y. Eyeball-Like Yolk-Shell Bimetallic Nanoparticles for Synergistic Photodynamic-Photothermal Therapy. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3* (9), 5922–5929. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00624>.
- (64) Bian, T.; Zhang, H.; Jiang, Y.; Jin, C.; Wu, J.; Yang, H.; Yang, D. Epitaxial Growth of Twinned Au-Pt Core-Shell Star-Shaped Decahedra as Highly Durable Electrocatalysts. *Nano Lett.* **2015**, *15* (12), 7808–7815. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02960>.
- (65) Xia, X.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (44), 6313–6333. <https://doi.org/10.1002/adma.201302820>.
- (66) Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed.; 2014, 2014.
- (67) Ataee-Esfahani, H.; Wang, L.; Yamauchi, Y. Block Copolymer Assisted Synthesis of Bimetallic Colloids with Au Core and Nanodendritic Pt Shell. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3684–3686. <https://doi.org/10.1039/c001516d>.
- (68) Guo, S.; Wang, L.; Wang, Y.; Fang, Y.; Wang, E. Bifunctional Au@Pt Hybrid Nanorods. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *315* (1), 363–368.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.022>.

- (69) Guo, S.; Wang, L.; Dong, S.; Wang, E. A Novel Urchinlike Gold/Platinum Hybrid Nanocatalyst with Controlled Size. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (35), 13510–13515. <https://doi.org/10.1021/jp804347q>.
- (70) Wang, W.; Wang, Y.; Zhang, D.; Guo, G.; Wang, L.; Wang, X. Kinetically Controlled Nucleation Enabled by Tunable Microfluidic Mixing for the Synthesis of Dendritic Au@Pt Core/Shell Nanomaterials. *Small* **2023**, 2302589, 1–7. <https://doi.org/10.1002/sml.202302589>.
- (71) Karimian, M.; Dashtian, K.; Zare-Dorabei, R.; Norouzi, S. Paper-Based Microfluidic System and Chiroptical Functionalized Gold Nano-Oval for Colorimetric Detection of L-Tryptophan. *Anal. Chim. Acta* **2024**, 1285 (August 2023), 342022. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342022>.
- (72) Tang, J.; Jiang, X.; Wang, L.; Zhang, H.; Hu, Z.; Liu, Y. Nanoscale Au @ Pt Nanostructures : A Novel Photothermal Conversion Agent for Cancer Therapy. **2014**, 3670–3678. <https://doi.org/10.1039/c3nr06841b>.
- (73) Ziefuss, A. R.; Steenbock, T.; Benner, D.; Plech, A.; Göttlicher, J.; Teubner, M.; Grimm-Lebsanft, B.; Rehbock, C.; Comby-Zerbino, C.; Antoine, R.; Amans, D.; Chakraborty, I.; Bester, G.; Nachev, M.; Sures, B.; Rübhausen, M.; Parak, W. J.; Barcikowski, S. Photoluminescence of Fully Inorganic Colloidal Gold Nanocluster and Their Manipulation Using Surface Charge Effects. *Adv. Mater.* **2021**, 33 (31), 2101549 (1-12). <https://doi.org/10.1002/adma.202101549>.
- (74) Obiols-Rabasa, M. Non-Invasive Characterization Methods for Nanocolloids. *Nanocolloids* **2016**, 299.
- (75) Schärftl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*; Springer Science & Business Media, 2007.
- (76) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles : Properties , Applications

- and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- (77) Rizvi, S. A. A.; Saleh, A. M. Applications of Nanoparticle Systems in Drug Delivery Technology. *Saudi Pharm. J.* **2018**, 26 (1), 64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.10.012>.
- (78) Wang, L.; Yamauchi, Y. Block Copolymer Mediated Synthesis of Dendritic Platinum Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9152–9153. <https://doi.org/10.1021/ja902485x>.
- (79) Contreras-Caceres, R.; Dawson, C.; Formanek, P.; Fischer, D.; Simon, F.; Janke, A.; Uhlmann, P.; Stamm, M. Polymers as Templates for Au and Au@Ag Bimetallic Nanorods: Uv-Vis and Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (2), 158–169. <https://doi.org/10.1021/cm3031329>.
- (80) Nikoobakht, B.; El-sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **2003**, No. 16, 1957–1962.

7. Apêndices

Apêndice A

A.1 – Repetibilidade das medidas do Diâmetro Hidrodinâmico das amostras Au(ϕ nm)NPs

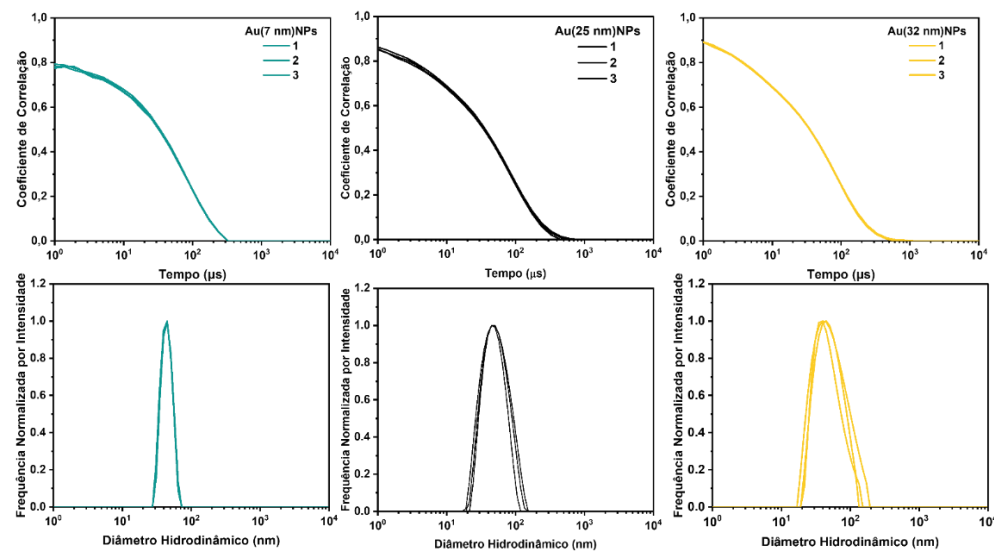
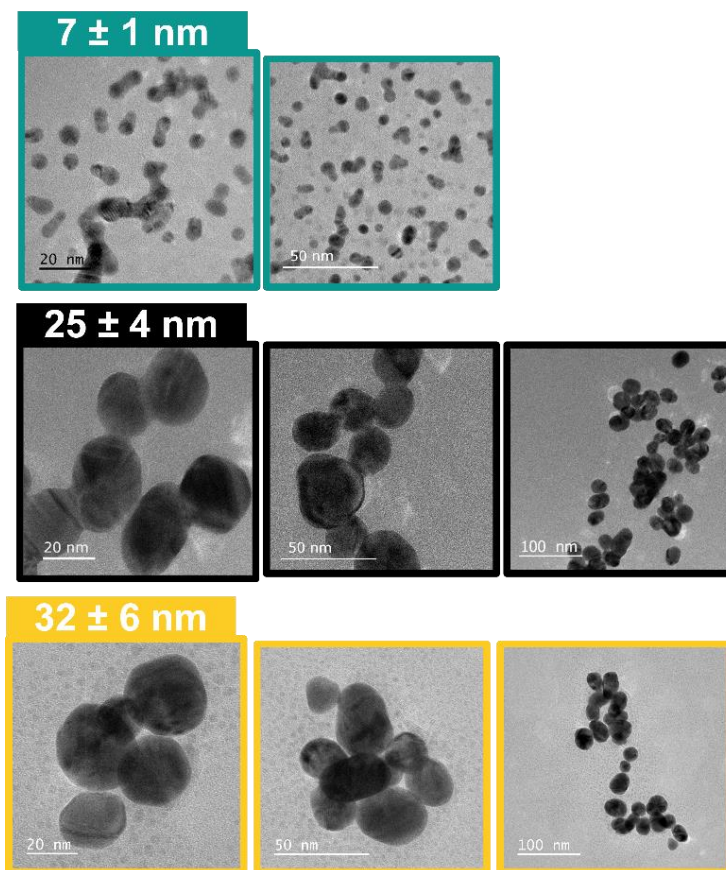


Figura A1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(ϕ nm)NPs.

A.2 – Imagens de TEM

Figura A2. Imagens de TEM das amostras Au(ϕ nm)NPs

Apêndice B

B.1 - Repetibilidade das medidas do Diâmetro Hidrodinâmico das amostras Au(25 nm)@Pt(R)NPs

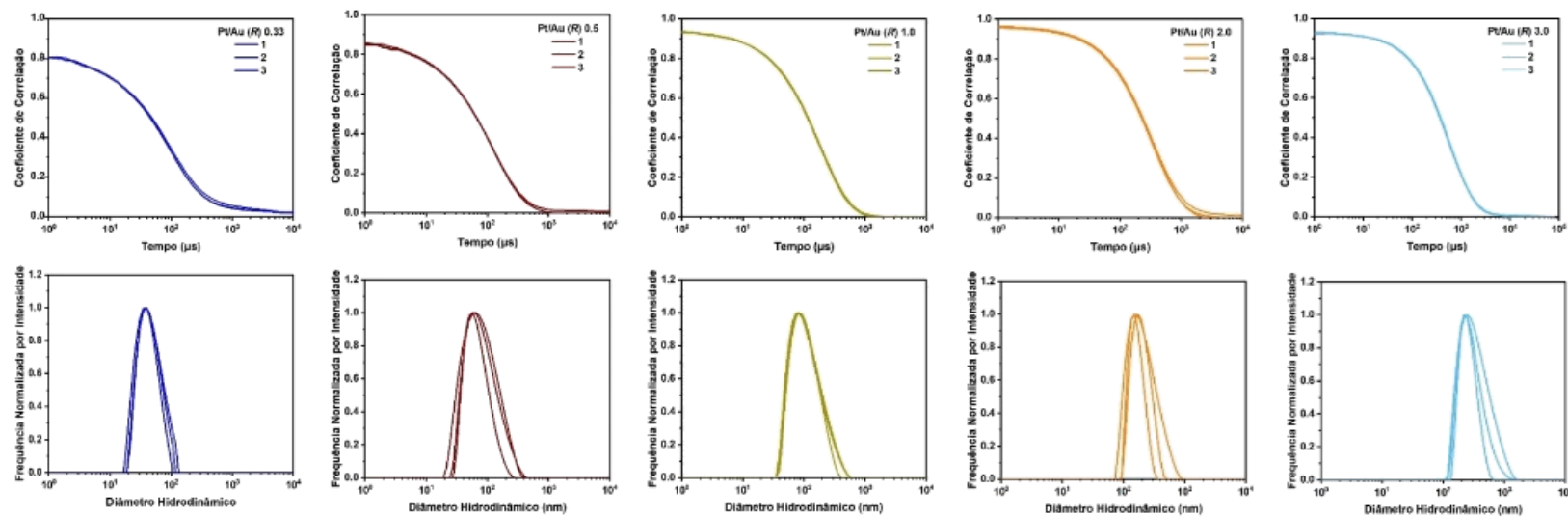


Figura B1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs.

B.2 - Reprodutibilidade dos espectros das bandas de LSPR das amostras Au(25 nm)@Pt(R)NPs

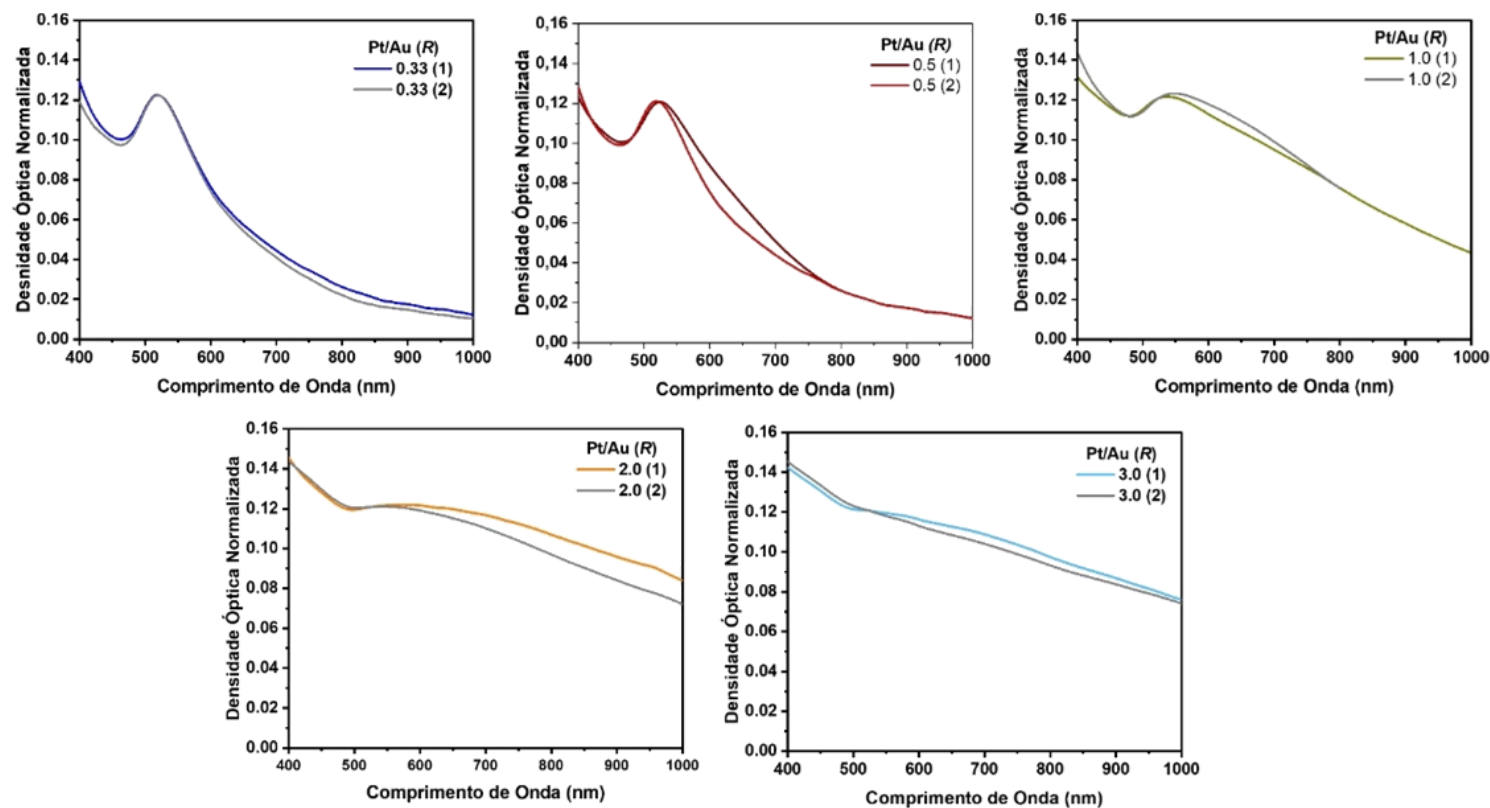


Figura B2. Espectros da reprodutibilidade da banda de LSPR das amostras Au(25 nm)@Pt(2,0)NPs. Normalizados em 523 nm.

B.3 – Imagens de TEM e Mapa elemental obtido por EDS das amostras Au(25 nm)@Pt(R)NPs

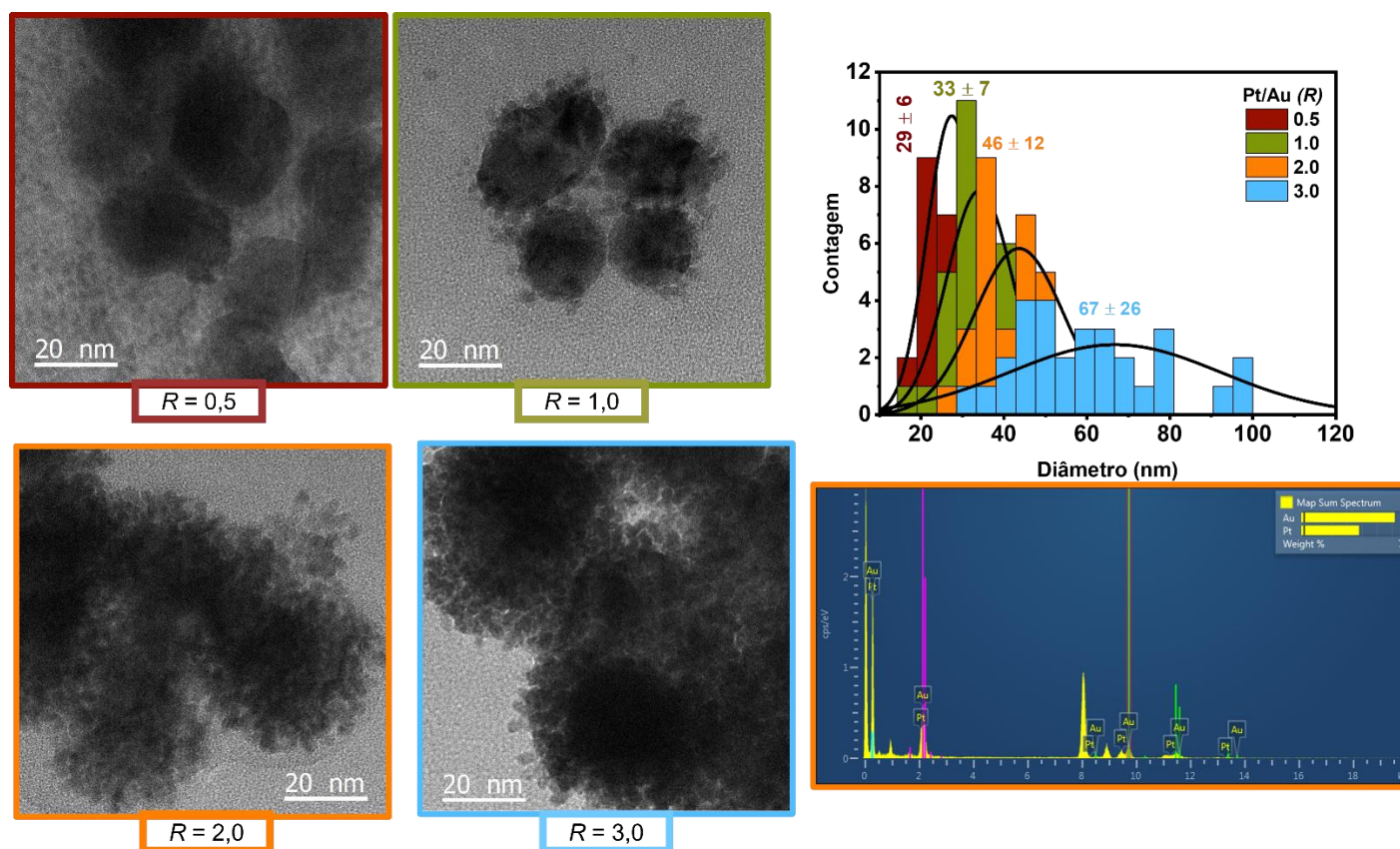


Figura B3. Imagens de TEM das amostras Au(25 nm)@Pt(R)NPs, contagem da medida dos diâmetros e mapa elemental obtido pela análise de EDS.

Apêndice C

C.1 - Repetibilidade das medidas do Diâmetro Hidrodinâmico das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h

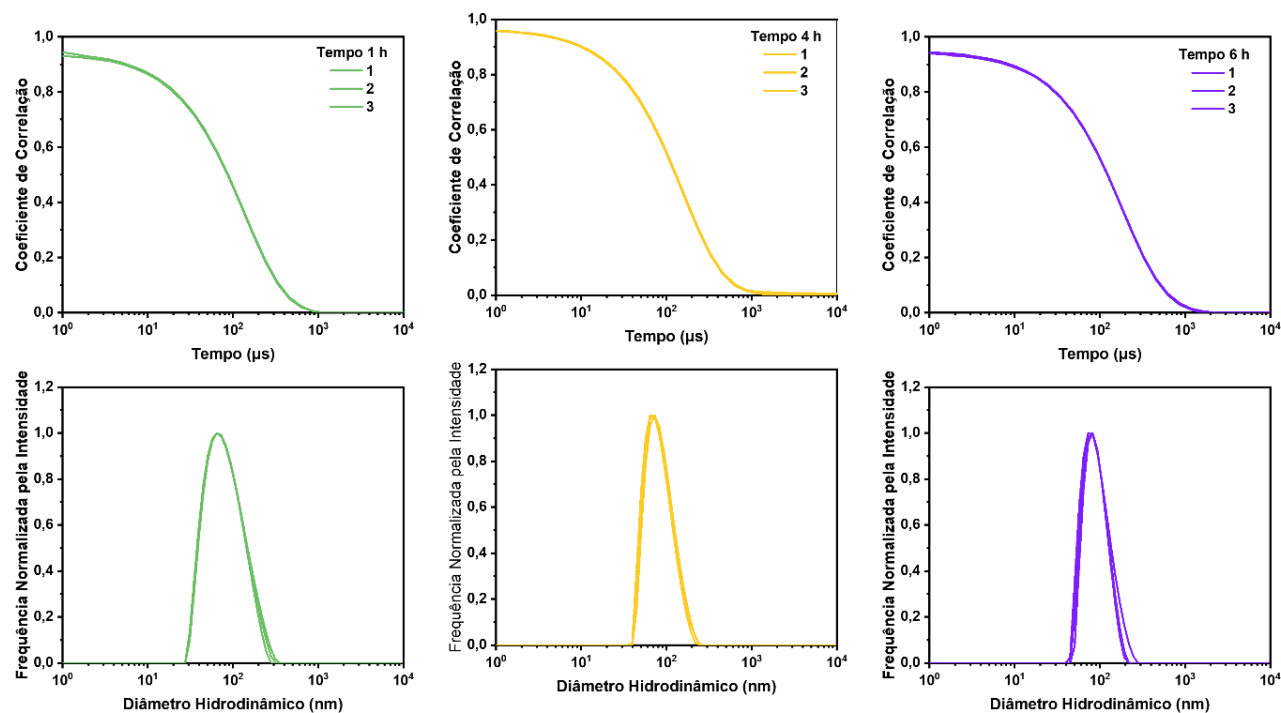


Figura C1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h

C.2 - Reprodutibilidade dos espectros das bandas de LSPR das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h

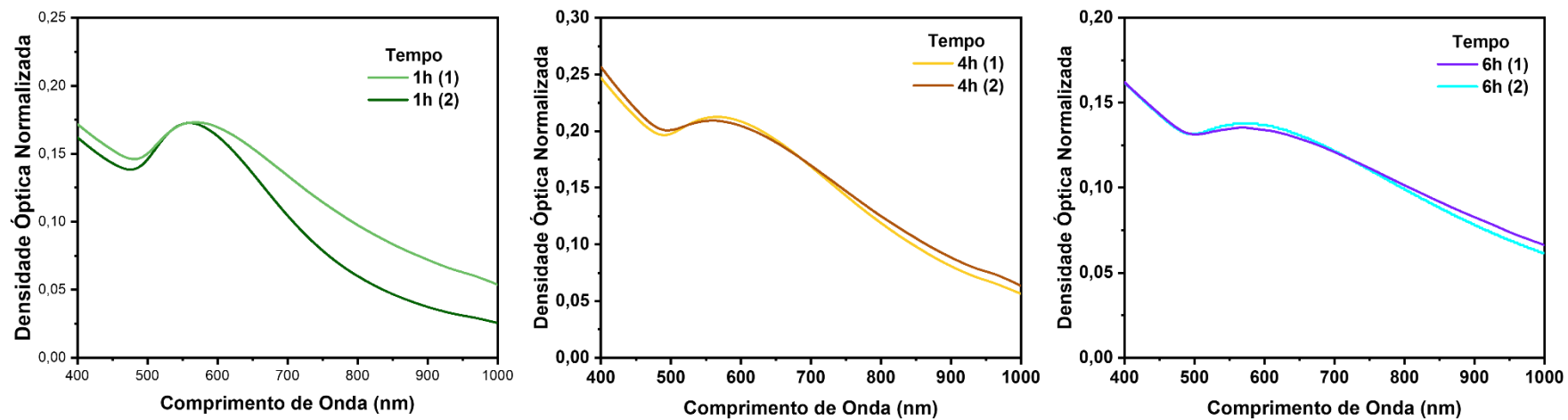


Figura C2. Espectros da reprodutibilidade da banda de LSPR das amostras das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h. Normalizados em 523 nm.

C.3 – Imagens de TEM e distribuição de tamanho das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h.

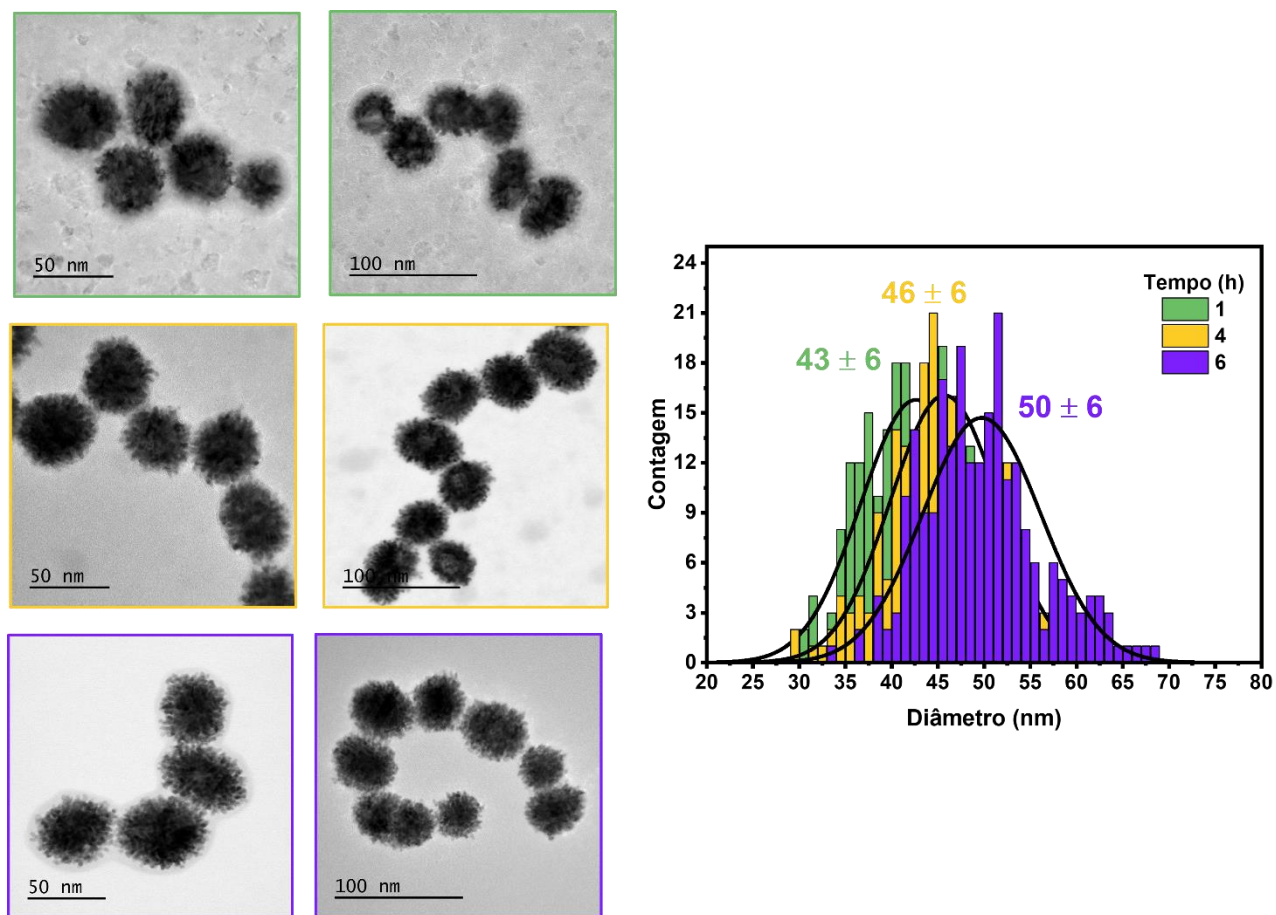


Figura C3. Imagens de TEM das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs nos tempos de 1, 4 e 6 h e contagem das medidas dos diâmetros

Apêndice D

D.1 – Repetibilidade das medidas do Diâmetro Hidrodinâmico das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

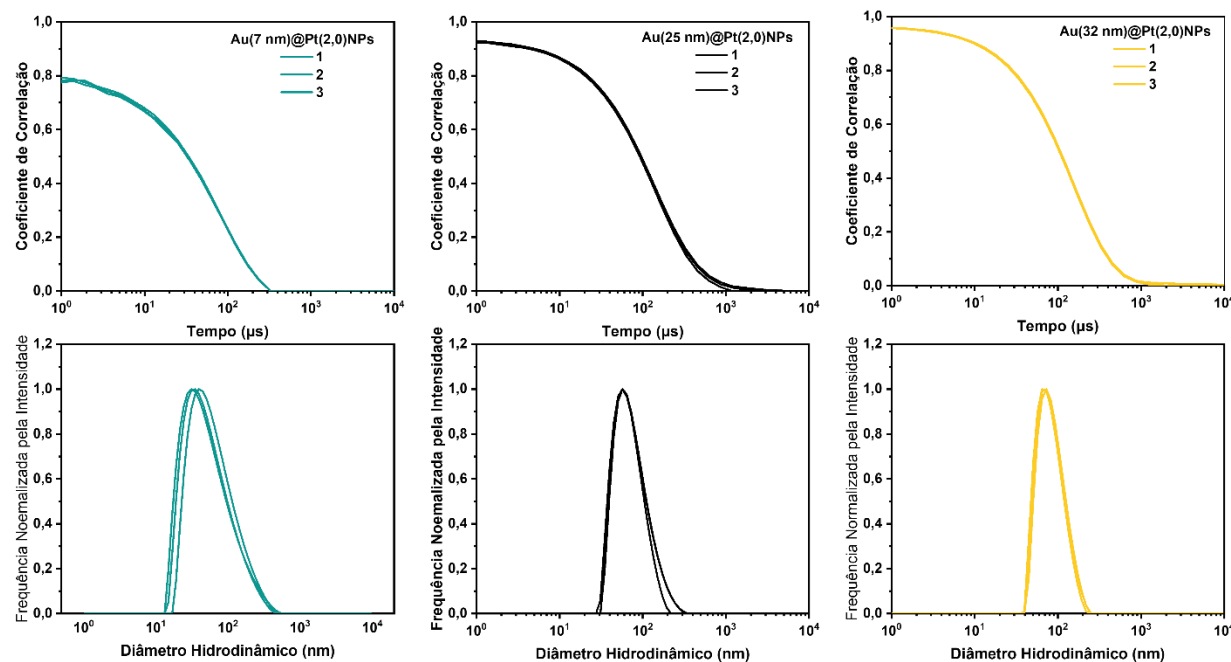


Figura D1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

D.2 - Reprodutibilidade dos espectros das bandas de LSPR das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

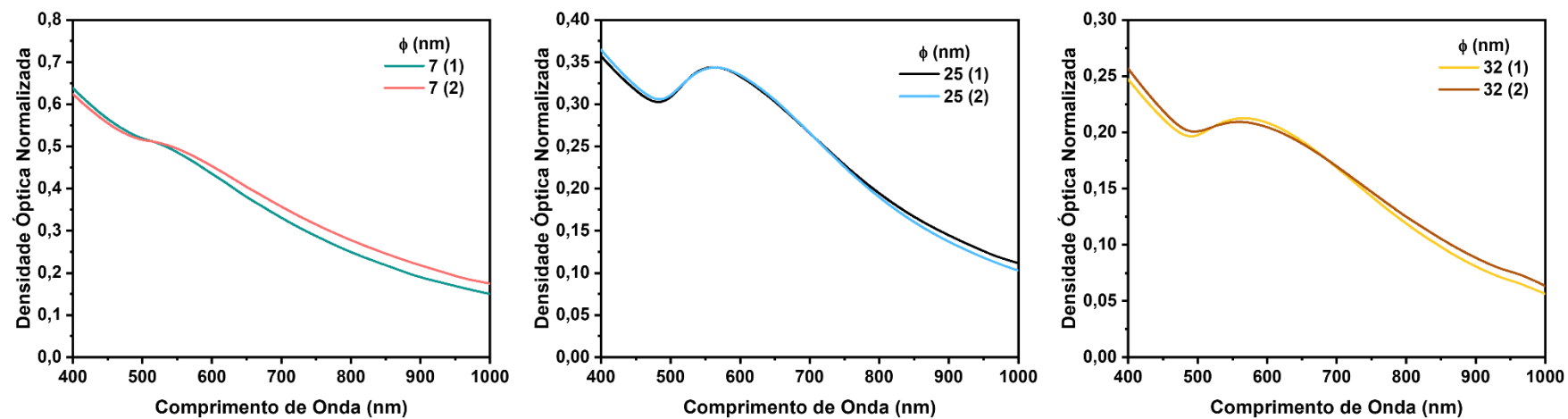


Figura D2. Espectros da reprodutibilidade da banda de LSPR das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs. Normalizados em 400 nm.

D.3 – Imagens de TEM das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs

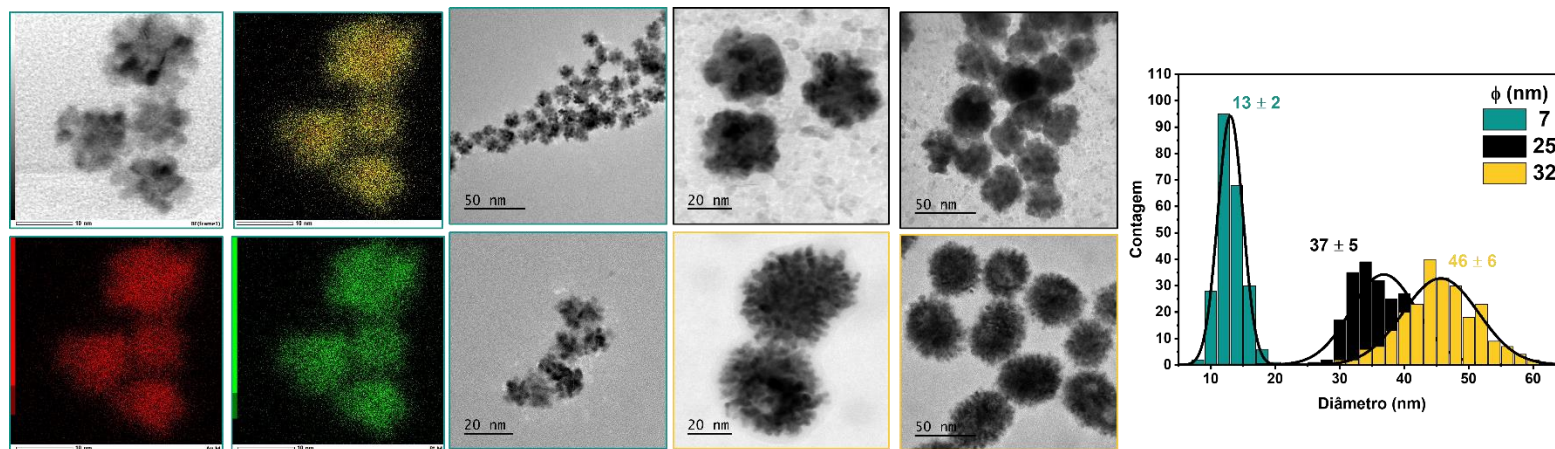


Figura D3. Imagens do mapeamento elemental obtido por EDS das amostras Au(7 nm)@Pt(2,0)NPs, imagens de TEM das amostras Au(ϕ nm)@Pt(2,0)NPs e contagem das medidas dos diâmetros

Apêndice E

E.1 - Repetibilidade das medidas do Diâmetro Hidrodinâmico das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs do estudo sobre o uso de diferentes estabilizantes

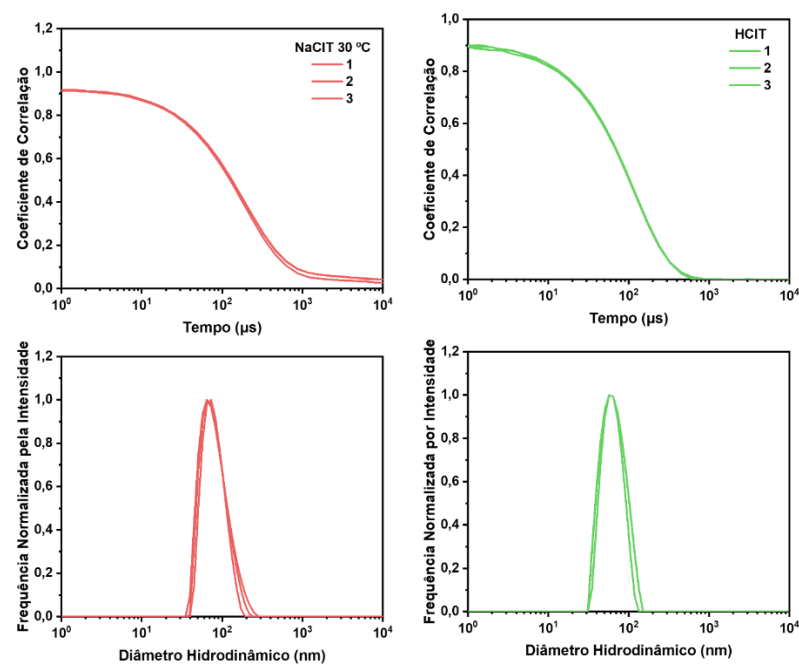


Figura E1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs obtidos no estudo da investigação do uso de diferentes estabilizantes

E.2 - Reprodutibilidade dos espectros das bandas de LSPR das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs do estudo sobre o uso de diferentes estabilizantes

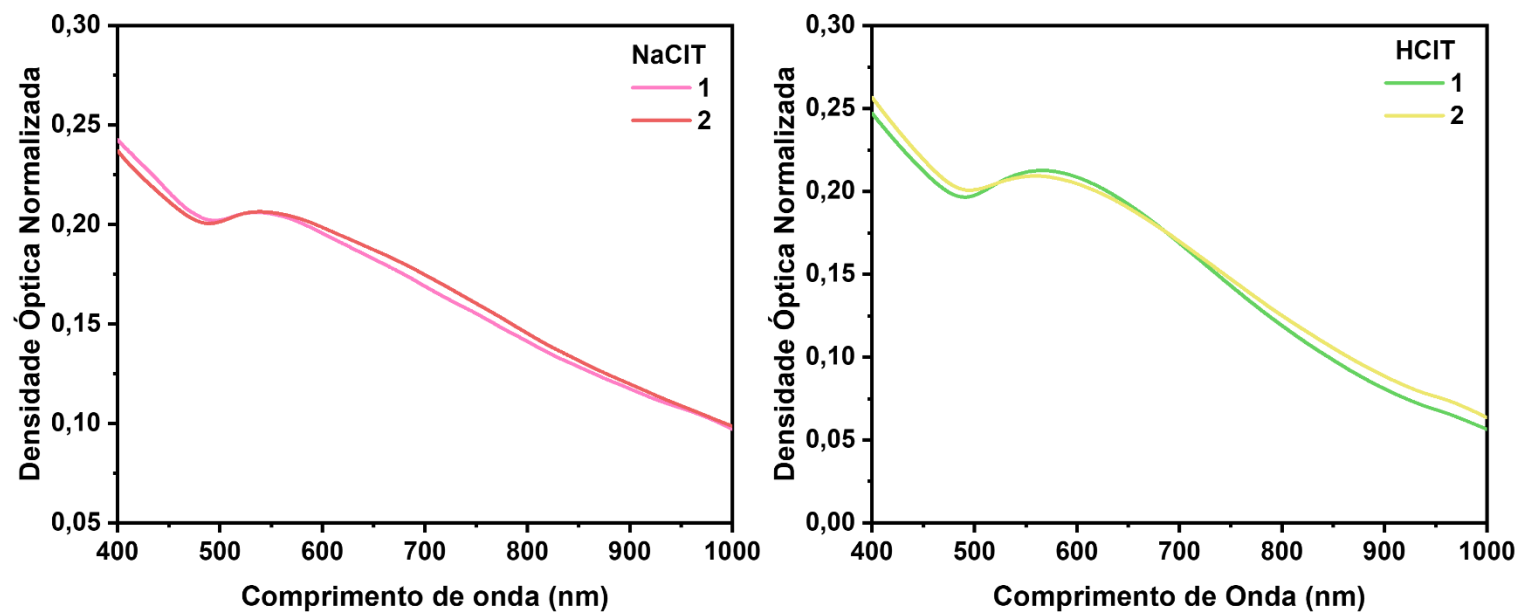


Figura E2. Espectros da reprodutibilidade da banda de LSPR das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs obtidos no estudo da investigação do uso de diferentes estabilizantes. Normalizados em 523 nm.

Apêndice F

F.1 – Repetibilidade das medidas do diâmetro hidrodinâmico das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs do estudo sobre o efeito da temperatura

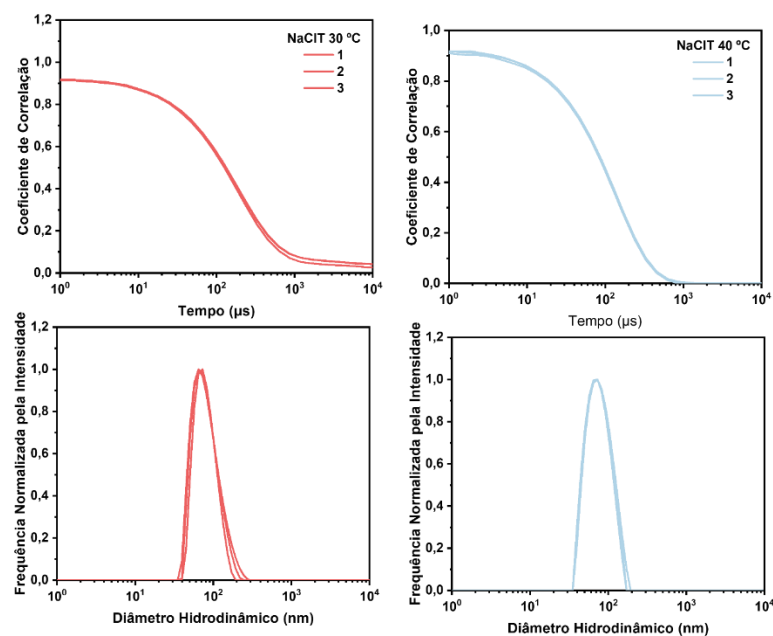


Figura F1. Gráficos da repetibilidade das medidas da função de correlação (acima) e da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (abaixo) das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs obtidos no estudo da investigação sobre o efeito da temperatura

F.2 - Reprodutibilidade dos espectros das bandas de LSPR das Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs do estudo sobre o efeito da temperatura

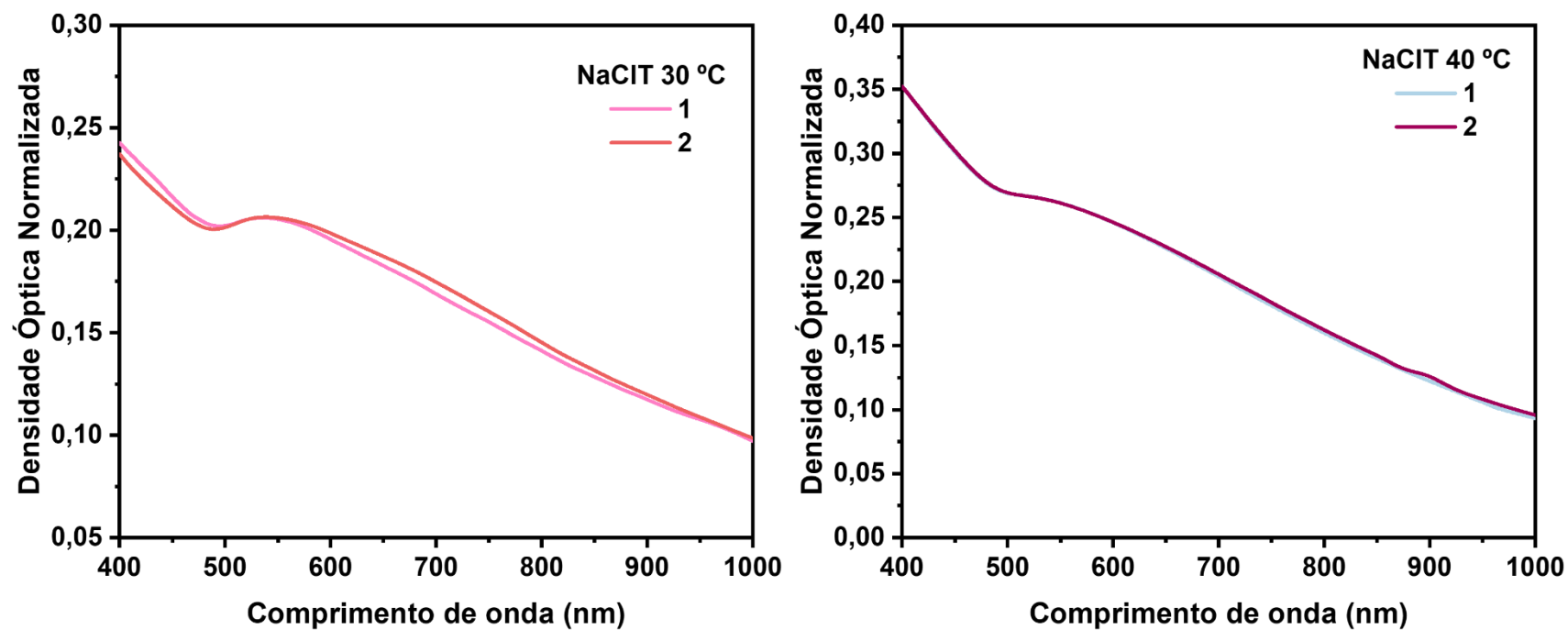


Figura F2. Espectros da reprodutibilidade da banda de LSPR das amostras Au(32 nm)@Pt(2,0)NPs obtidos no estudo da investigação sobre o efeito da temperatura. Normalizados em 523 nm.

8. Anexos

Anexo 1 – Artigo publicado referente ao tema da tese

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240080>

Article



<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240080>
J. Braz. Chem. Soc. 2025, 36, 1, e-20240080, 1-8
©2024 Sociedade Brasileira de Química



Gold-Platinum Bimetallic Nanoparticles: Tailoring Plasmonic Properties through Synthesis Parameters

Francesca Fornasier,^a Sthefany F. Passos,^a Guilherme C. Concas,^a Liying Liu,^c Yutao Xing,^d Tommaso Del Rosso^a and Ana Maria Percebom^{a,*}

^aDepartamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^bDepartamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^cCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), 22290-180 Rio de Janeiro-RJ, Brazil

^dLaboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, Centro de Caracterização Avançada para Indústria de Petróleo (LaMAR/CAIPE), Universidade Federal Fluminense (UFF), 24210-346 Niterói-RJ, Brazil

Gold and platinum bimetallic nanoparticles, Au@PNPs, have gained attention due to their plasmonic properties. The controlled synthesis of Au@PNPs involves complex parameters, and the resulting synergy between Au and Pt introduces possibilities for tailoring their properties. This study explores the effects of key-parameters of synthesis (gold core diameters, reaction time, and Pt concentration) on the final properties of Au@PNPs. Gold nanoparticles of varying diameters were synthesized and used as cores for the reduction of hexachloroplatinic acid, forming a surrounding shell of Pt nanoparticles. The parameters were systematically tuned to understand their impact on morphology, dimension, stability, and plasmonic properties of Au@PNPs. Increasing Pt precursor concentration resulted in thicker and denser Pt shells, broadening the localized surface plasmon resonance (LSPR) band and improving Au@PNPs stability. These properties are essential for applications such as photothermal treatment. The synthesis achieved satisfactory products within just 1 h of Pt⁴⁺ reduction at mild temperature without using surfactants. Only limited changes in plasmonic properties were observed after 4 h of synthesis, suggesting an optimal reaction period. Manipulating Au core diameter provided LSPR band control, with smaller cores exhibiting greater broadening towards the infrared region. This systematic exploration provided valuable insights for understanding key-parameters governing the synthesis and properties of Au@PNPs.

Keywords: core-shell, nanotechnology, optical properties, bimetallic nanoparticles

Introduction

Gold and platinum bimetallic nanoparticles have garnered scientific interest due to the possibility of an alternative control of the localized surface plasmon resonance (LSPR) compared to single-metal nanoparticles, presenting considerable potential across various applications.¹⁻¹¹ The remarkable optical properties of these nanoparticles arise from the LSPR, driven by the collective oscillation of electrons in the conduction band of metallic nanoparticles.^{12,13} In the case of single-metal nanoparticles, LSPR is intricately related to the dimension, shape, and nature of metal.¹⁴ However, the coupling of two noble metals introduces a synergistic effect on the LSPR phenomenon, altering the final properties of the nanoparticles, also depending on the relative concentration of the two metals and their morphology (e.g., core-shell, multi-shell, Janus, homogeneous alloy, decorated), resulting in different effective optical properties.¹⁵⁻¹⁷ Specifically, in nanoparticles with a gold core decorated by a platinum shell (Au@PNPs), the intensity of dipolar plasmon oscillations of Au is reduced due to the lower conductivity of Pt at optical frequencies. This reduction broadens the LSPR band, extending it towards the infrared region.^{18,19}

*e-mail: apercebom@puc-rio.br
Editor handled this article: Izaura C. N. Diógenes



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

Anexo 2 – Certificado de participações e apresentação dos resultados parciais da tese

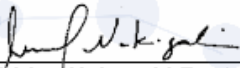


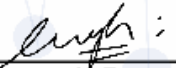
46ª Reunião Anual da SBQ

28 a 31 de Maio de 2023

Águas de Lindóia · SP

Atestamos que o trabalho "Influence of the size of the gold core to obtain Au@Pt bimetallic nanoparticles", autoria de **Francesca Fornasier e Ana Maria Percebom**, foi apresentado na forma de pôster durante a 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.


Shirley Nakagaki Bastos
 Presidente da SBQ


Luiz Gonzaga de França Lopes
 Secretário Geral da SBQ

47ª reunião anual
 da SBQ

www.s bq.org.br

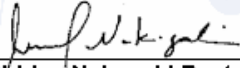
22 a 25 de maio de 2024 · Águas de Lindóia

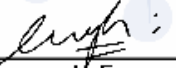


SBQ Sociedade Brasileira de Química

A CENTRALIDADE DA QUÍMICA NA
 EDUCAÇÃO DO CIDADÃO E NA INOVAÇÃO
 CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

Atestamos que o trabalho "Effect of synthesis parameters on the plasmonic properties of gold and platinum-based bimetallic nanoparticles (Au@PtNPs)", autoria de **Francesca Fornasier, Sthefany Faber Passos, Guilherme Conceição Concas, Liying Liu, Yutao Xing, Tommaso Del Rosso e Ana Maria Percebom**, foi apresentado na forma de pôster durante a 47ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.


Shirley Nakagaki Bastos
 Presidente da SBQ


Luiz Gonzaga de França Lopes
 Secretário Geral da SBQ

Anexo 3 – Certificado da participação da sessão coordenada da divisão de Química dos Materiais da SBQ



Anexo 4 – Cursos realizados durante o período do doutorado







Outras participações em cursos e eventos podem ser encontradas no meu currículo Lattes.

Anexo 5 – Currículo Lattes

<http://lattes.cnpq.br/8603059109498031>

Anexo 6 – Artigo publicado em colaboração

<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20230137>