

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA  
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

HENRIQUE POHLOT PERFEITO MIRANDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO  
DE DIFERENTES TAMANHOS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES  
PLASMÔNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

APUCARANA  
2015

HENRIQUE POHLOT PERFEITO MIRANDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO  
DE DIFERENTES TAMANHOS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES  
PLASMÔNICOS**

Projeto de TCC apresentado como requisito parcial à aprovação na unidade curricular de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana.

Orientador: Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro

## FOLHA DE AVALIAÇÃO

---

Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Orientador

---

Prof. Me. Rafael Block Samulewski  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Membro

---

Prof. Dr. Sandro Aurélio de Souza Venter  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que tem me dado, pelas boas oportunidades, pela força, fé e sabedoria que me manteve firme, sem desistir.

Agradeço a minha família que me apoiou e me deu condição de sair da minha cidade para estudar. Que nos momentos em que eu dizia que estava difícil, que talvez não conseguisse, me deram incentivo de continuar e poder ser melhor.

Sou grato a minha noiva, Demmi, que sempre foi compreensiva e me dava força quando havia dificuldade. Apoiou-me em todos os momentos com palavras de carinho e sabedoria, ela dizia: *“fica calmo amor, vai dar tudo certo, Deus está com nós!”*

Agradeço aos amigos e amigas que conquistei durante esses anos. Duas delas estiveram presentes desde o início, Tayssa e Gabi, com o tempo nos tornamos irmãos. Tanto me ajudaram e apoiaram e por isso sempre serei grato. Outro amigo, Eluan, desde o início sempre aprontando juntos, trabalhos de última hora eram com a gente. De idas e vindas, continuamos irmãos. Aqueles amigos recentes, Ariel, Bryan, Caue, pela parceria e companheirismo.

Agradeço ao professor Dr. Johny Paulo Monteiro, pela oportunidade, pela paciência e grande ajuda, pois sem ele este trabalho não estaria realizado.

E agradeço a todos os professores com quem tive a oportunidade de ter aula, entre eles o professor Rafael Block, gente boa pra caramba!

## RESUMO

MIRANDA, Henrique P. P. Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos para aplicação em sensores plasmônicos. 2015. 33 p. Trabalho de Conclusão de Curso II (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2015.

Uma classe de sensores que atualmente vem sendo amplamente discutidos na literatura são aqueles baseados no fenômeno de ressonância de plasmon de superfície (SPR). O efeito SPR consiste em um aprisionamento da radiação eletromagnética incidente devido à uma interação ressonante com elétrons da banda de valência de materiais metálicos em condições adequadas. Nanopartículas de ouro (AuNPs) possuem em sua superfície o efeito de plasmons de superfície e que, devida às suas dimensões bastantes reduzidas, é conhecido como SPR localizado (LSPR). Uma característica marcante do efeito SPR (e LSPR) é que o acoplamento do campo eletromagnético com a superfície das nanoestruturas é fortemente dependente do diâmetro das mesmas e também do índice de refração do meio à sua volta. Esse fato possibilita a criação de sensores que se baseiam no monitoramento de eventos de ligação que ocorrem na superfície de AuNPs incorporadas ao dispositivo sensorial. Neste sentido, para este projeto foi proposto a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro através da redução de um sal de ouro pelo citrato de sódio. Foi estudada também a influência de alguns parâmetros de síntese, como tempo de refluxo durante a redução metálica e concentração de citrato de sódio, no diâmetro médio, distribuição de tamanho assim como na concentração de nanopartículas geradas. A solução sintetizada na condição ótima foi usada para preparar substratos plasmônicos a partir da adsorção de AuNPs sobre vidro ativado com diferentes concentrações de 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES). A melhor condição de síntese foi aquela que utilizou 5,0 mL de solução de citrato de sódio 1% (m/v) e tempo de refluxo igual a 35 min. Nessa condição foi obtido maior produção de AuNPs e uma baixa distribuição de diâmetros. As sensibilidades dos substratos produzidos foram de 20,94 e 39,5 nm/UIR para os substratos com APTES 1% e 2%, respectivamente. Esses valores foram considerados baixos, quando comparados com dados da literatura e, ainda, as respostas dos dispositivos não se ajustaram bem a um comportamento linear. Um teste de sensibilidade utilizando uma faixa mais ampla de índices de refração pode ser útil para melhorar esses inconvenientes.

**Palavras-chave:** Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR). Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (LSPR). Sensores SPR. Nanopartículas de ouro.

## ABSTRACT

Miranda, Henrique P.P. Synthesis and characterization of gold nanoparticles of different sizes for use in plasmonic sensors. 2015. 33 p. Course Completion Work II (Degree in Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2015.

A sensor class that is currently being widely discussed in the literature are those based on surface plasmon resonance phenomenon (SPR). The PRS consists of a trapping effect of incident electromagnetic radiation, due to a resonant interaction with the electrons of the valence band metallic material under appropriate conditions. Gold nanoparticles (AuNPs) have on their surface the effect of surface plasmons and, due to their small enough dimensions, is known as localized SPR (LSPR). A striking feature of the SPR effect (and LSPR) is that the electromagnetic field coupling with the surface of the nanostructures is heavily dependent on the diameter of the same and also the refractive index of the medium around. This fact enables the creation of sensors that are based on monitoring of binding events that occur in AuNPs surface incorporated to the sensory device. Therefore, in this design was proposed the synthesis and characterization of gold nanoparticles by reduction of a gold salt by sodium citrate. It was also studied the influence of some parameters of the synthesis as reflux time during the metal reduction and concentration of sodium citrate in average diameter, size distribution as well as the concentration of nanoparticles generated. The solution synthesized in the optimal condition was used to prepare plasmonic substrates from AuNPs adsorption on glass activated with different concentrations of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The best condition for synthesis was the one which used 5.0 mL of sodium citrate solution 1% (w/v) and reflux time equal to 35 minutes. This condition was obtained greater production of AuNPs and a low distribution of diameters. The sensitivities of the produced substrates were 20.94 and 39.5 nm/UIR for substrates with APTES 1% and 2%, respectively. These values were considered low when compared with literature data and also the responses of the devices did not adjust well to a linear behavior. A sensitivity test using a wider range of refractive index may be useful to improve these drawbacks.

**Keywords:** Surface Plasmon Resonance (SPR). Plasmon resonance surface located (LSPR). SPR sensors. Gold nanoparticles.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
3.1 SENSORES .....	11
3.1.1 Sensores Baseados em SPR.....	11
3.2 RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE .....	12
3.2.1 SPR baseado em Kretschmann .....	13
3.2.2 Efeito LSPR.....	14
3.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	15
3.4 SENSORES SPR BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	15
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>17</b>
4.1 REAGENTES .....	17
4.2 MÉTODOS.....	17
4.2.1 Síntese de Nanopartículas de Ouro em Formatos Esféricos.....	17
4.2.2 Caracterização das AuNPs.....	18
4.2.3 Produção de substratos plasmônicos contendo AuNPs .....	18
4.2.4 Caracterização da sensibilidade dos substratos plasmônicos .....	19
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>20</b>
5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REFLUXO .....	20
5.2 VOLUMES DE CITRATO DE SÓDIO.....	23
5.3 CONCENTRAÇÃO DE APTES NA PRODUÇÃO DOS SUBSTRATOS LSPR.....	26
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>31</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>32</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As tecnologias empregadas nas ciências sejam elas químicas, físicas, biológicas ou até mesmo humanas, estão em constante desenvolvimento, trazendo melhorias e facilidades no dia-a-dia de todos nós. Uma das características desse progresso está em compactar essa tecnologia em escalas cada vez menores, adquirindo maior desempenho tecnológico em um espaço curto. Podemos ver esses avanços em materiais eletrônicos, na área ambiental e também na medicina, entre outros.

Na área ambiental bem como na medicina o uso de biossensores na detecção de moléculas químicas ou biológicas de interesse tem sido objeto de grande pesquisa. Essas aplicações englobam desde contaminantes de águas e solos, até mesmo agentes patogênicos em alimentos e biomoléculas produzidas pelo corpo e que estão relacionados tipos de doenças variadas. Sensores tem como premissa básica a avaliação de processos interfaciais e superficiais, uma vez que estes processos são de fundamental importância no entendimento dos mecanismos de interação entre o sistema de reconhecimento e o analito de interesse. As vantagens de se utilizar biossensores é que o tempo de análise é normalmente menor do que aquele de análises convencionais e também pelo seu tamanho compacto e portátil, as quais facilitam em análises de campo. Além disso apresentam elevada sensibilidade e seletividade com relação ao analito de interesse.

Alguns métodos ópticos são usados em biossensores, dentre eles o método baseado no efeito de Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR). O fenômeno de Plasmons de Superfície (SPs) foi amplamente reconhecido na área de ciência de superfície seguindo o trabalho pioneiro de Ritchie na década de 1950. SPs são ondas que se propagam ao longo da superfície de um condutor, geralmente um metal. Para gerá-los é necessário a incidência de luz, com comprimento de onda adequado e em substratos que permitam que haja um aprisionamento de parte da luz incidida na superfície metálica devido a uma interação dela com elétrons livres do condutor. Nesta interação, os elétrons livres respondem coletivamente por oscilação em ressonância com a onda luminosa presa à superfície. A interação ressonante entre a superfície carregada oscilante e o campo eletromagnético da luz constitui o SP e dá origem as suas propriedades únicas, que são principalmente a elevada sensibilidade às variações do índice de refração na interface metal/dielétrico onde o campo eletromagnético dos SPs permanecem extremamente confinados. Basicamente, a radiação eletromagnética



interage com uma interface e gera excitações/sinais de superfície, permitindo a análise e monitoramento das reações que ocorrem próximo à interface.

As nanopartículas metálicas já possuem elétrons em sua superfície e acoplam diretamente a luz incidente em plasmons de superfície a qual gerando então uma banda de absorção (banda plasmônica) que ocorre na região do visível do espectro eletromagnético. Como as nanopartículas são superfícies curvas e com dimensões bastante reduzidas (da ordem de poucos nanômetros) o efeito SPR criado é chamado de SPR localizado, ou LSPR. No geral, nanopartículas são definidas como partículas sólidas com tamanho de aproximadamente 1-100 nm, podendo variar tanto no tamanho, quanto no formato, o que interfere em suas características ópticas relacionadas com os plasmons de superfície. Isso ocorre porque o efeito de acoplamento da radiação eletromagnética com os elétrons da superfície de um material metálico é altamente dependente de parâmetros geométricos do material. Além disso, o índice de refração do meio ao redor das nanoestruturas também influencia fortemente na banda plasmônica gerada, isto é, na geração dos plasmons de superfície.

Sensores que utilizam nanopartículas metálicas, tais como as de ouro que possuem absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético, são altamente sensíveis a mudança de índice de refração próximo à superfície, portanto, qualquer alteração física nas AuNPs, o comprimento de onda absorvido mudará, causando mudança na coloração da solução, tornando-se possível o monitoramento de mudanças (adsorção molecular, por exemplo) na interface metal/solução.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar nanopartículas esféricas de ouro de tamanhos diferentes.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de ouro esféricas;
- Estudar a influência do tempo de refluxo na síntese;
- Estudar a influência da concentração de citrato de sódio na síntese;
- Caracterizar os nanomateriais metálicos por UV-Vis;
- Produzir substratos plasmônicos baseados em AuNPs;
- Caracterizar a sensibilidade dos substratos plasmônicos.

### 3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

#### 3.1 SENSORES

Sensores, neste caso sensores químicos, são dispositivos que captam uma informação fornecida por determinado estímulo, por exemplo, a energia de um fóton, em um sinal analítico compreensível. Basicamente estes sensores são compostos por um receptor e por um transdutor. Estes sensores têm como características básicas avaliar processos que ocorrem nas interfaces e nas superfícies de um sistema, uma vez que estes processos são de fundamental importância no entendimento dos mecanismos de interação entre o sistema de reconhecimento e o analito. A portabilidade, o tempo de análise e a facilidade de manipulação incrementam a utilização desses sensores positivamente, uma vez que facilitariam análises em campo. Sensores são de grande utilidade no monitoramento e controle em análises ambientais, assim como na agricultura, indústria de alimentos e farmacêutica, e sua aplicação em clínicas possibilitam análises com monitoramento contínuo e em tempo real. Para tal, certos métodos ópticos são empregados em biossensores, sendo alguns deles o efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR) e SPR localizado (LSPR) (SILVA et. al., 2014; DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

##### 3.1.1 Sensores Baseados em SPR

Os sensores que são baseados no método SPR são de grande aplicabilidade em pesquisas nas áreas da biomedicina e da bioquímica, sendo utilizadas nas caracterizações e quantificações dos processos de ligação nas regiões superficiais. O emprego das técnicas de SPR e LSPR se dá pela grande sensibilidade apresentada em mudanças de índice de refração em camadas moleculares compreendidas na superfície de metais transdutores. Assim, processos reacionais ocorrentes nessas superfícies podem ser detectados e analisados, por meio da imobilização de moléculas na superfície do metal. O campo de utilização desses sensores é amplo, principalmente em caracterização de interações moleculares, tanto na de

anticorpo/antígeno na detecção de câncer, quanto na detecção de drogas como a metanfetamina (SILVA et. al., 2014; PEREIRA, 2009).

### 3.2 RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE

A incidência de radiação eletromagnética na superfície de um metal promove certas interações, causando excitações de elétrons da superfície metálica, a qual geram meios de se monitorar processos superficiais e interfaciais. Tais processos permitem análises de algumas variedades de interfaces como dielétrico-dielétrico, dielétrico-semicondutor e dielétrico-metal, sendo esta última a mais aplicada, estendendo-se a processos eletroquímicos e não-eletroquímicos. Uma de suas particularidades permite o estímulo e o emprego dos elétrons livres presentes na superfície do metal (CRUZ, 2010; DAMOS, 2006).

Radiações eletromagnéticas que são aprisionadas e se propagam na interface de um metal e um dielétrico denominam-se de Ondas Plasmônicas de Superfície. Para gerá-las, o comprimento de onda da luz incidente deve ser adequado e o substrato deve exibir o comportamento de elétrons livres e ser condutor, tal como metais (principalmente metais nobres). Durante essa interação o movimento dos elétrons entra em ressonância com a oscilação do campo elétrico da luz aprisionada à superfície. Esse efeito ressonante é denominado SPR (ou LSPR dependendo do material), a qual contém propriedades exclusivas, das quais se destaca a elevada sensibilidade com relação à mudança do índice de refração na interface metal/dielétrico (CRUZ, 2010; ZAMARION, 2008; DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

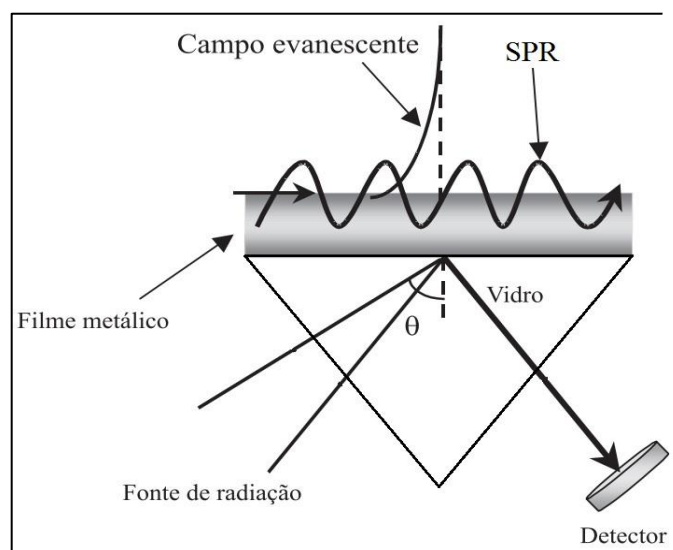
O metal a ser utilizado deve ser escolhido cuidadosamente, uma vez que ele deve conter elétrons livres em sua superfície (materiais que são facilmente apassivados, por exemplo, não são uma boa escolha). Usualmente utilizam-se ouro, prata, cobre e alumínio, dos quais ouro e prata desempenham melhor função. Por suas características intrínsecas, o melhor metal a se empregar é o ouro, visto que suas propriedades mais características são o caráter inerte perante processos oxidativos, boa reatividade, alta afinidade com tiós, o que permite à superfície a imobilização de moléculas de interesse e boa condutividade elétrica as quais facilitam a formação de superfícies plasmônicas (CRUZ, 2010; ZAMARION, 2008).

Para elevar a energia da onda incidente, permitindo a superfície plasmônica receber essa energia através de uma transferência ressonante, desenvolveram-se sistemas ópticos

capazes de aumentar o momento energético. O sistema mais utilizado é a configuração de Kretschmann (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

### 3.2.1 SPR baseado em Kretschmann

Normalmente a configuração de Kretschmann é a mais utilizada para acoplar luz incidente em plasmons de superfície sobre um metal e essa se apresenta como uns dos métodos SPR mais sensíveis. Nesta configuração, utiliza-se de uma fonte de luz monocromática e do fenômeno de reflexão interna total atenuada, que seria a luz polarizada atravessando o meio óptico denso e alcançando a interface e sendo refletida de volta. A partir disso, se origina um campo eletromagnético evanescente (evanescer quer dizer desaparecer, ter curta duração) que apresenta alta densidade de carga na superfície metálica e perde densidade conforme desaparece (Figura 1), o qual se estende permitindo a radiação que incide se acoplar aos elétrons livres oscilantes na superfície do metal. Assim, qualquer alteração próxima a superfície do metal provocará mudança no índice de refração local, e por consequência uma alteração na ressonância do sistema (DAMOS, 2006; DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).



**Figura 1 – Esquema da configuração de Kretschmann para SPR. O dielétrico em contato com o metal possibilita a transferência ressonante de energia da onda incidente para a SP.**

Fonte: DAMOS; MENDES; KUBOTA, (2004).

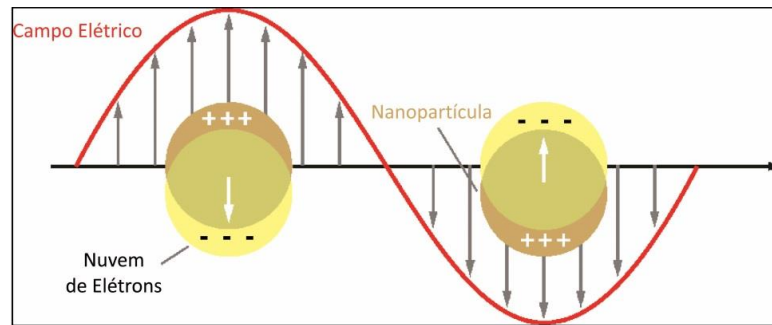
Porém, a configuração de Kretschmann apresenta algumas desvantagens, pois há uma dificuldade em alinhar o sistema óptico para encontrar o ângulo adequado de incidência de luz. Embora sensores que utilizam esse sistema apresentam alta sensibilidade, a dificuldade de se trabalhar com o método se torna um empecilho, além do que o aparato não permite configurações para se trabalhar em miniatura. Por isso se faz necessário a busca de outros métodos para acoplamento de luz em plasmon de superfície (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Uma técnica que poderia substituir a de Kretschmann é uma que compreende um conjunto de nanoburacos, a qual usa um modo de transmissão colinear para coletar respostas, o que facilita o alinhamento óptico, reduz a área de trabalho e utiliza lentes que podem coletar ou emitir luz em vários ângulos. Sensores baseados em arranjo de nanoburacos convertem fótons incidentes diretamente em SPs sem a necessidade de um prisma (CRUZ, 2010).

Características geométricas de nanoestruturas estão fortemente relacionadas com a excitação de plasmon, parâmetros de simetria, posição e formas desses buracos, etc. Isso gera a distribuição do campo eletromagnético na superfície, a dinâmica de propagação das ondas, bem como o acoplamento da luz no plano de entrada e saída. Assim, torna-se possível monitorar o comprimento de onda máximo de excitação plasmônica (CRUZ, 2010).

### 3.2.2 Efeito LSPR

O efeito LSPR (Figura 2) ocorre quando o campo eletromagnético promove a oscilação uniforme e ressonante dos elétrons livres de uma nanopartícula que tem tamanho reduzido (NEHL; HAFNER, 2008). Este efeito sofre dependência com o diâmetro das nanopartículas, uma vez que são menores ou iguais ao comprimento de onda da radiação incidente. Estas ressonâncias permitem a grande absorção e espalhamento de seções transversais em estreitas faixas espectrais e podem ser ajustadas continuamente ao longo de toda a faixa espectral do UV-visível através do tamanho, forma e efeitos de dielétrico (LERMÉ, 2011; PEREIRA, 2009). Assim como ocorre com um arranjo de nanoburacos fabricados em um filme metálico fino, uma suspensão coloidal de AuNPs converte a luz incidente diretamente em plasmons de superfície (CASANOVA, 2010).



**Figura 2 – Oscilação dipolar da nuvem eletrônica em esferas metálicas.**  
 Fonte: CRUZ, (2010).

### 3.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As nanopartículas metálicas podem ser sintetizadas em alguns formatos e, dentre eles, o esférico demonstra propriedades ópticas únicas. A incidência de luz nas nanopartículas metálicas produz uma oscilação coletiva dos elétrons condutores em sua superfície. Isso ocorre por meio do acoplamento de luz em uma forma ressonante para os elétrons livres no metal (LSPR). Nanopartículas de ouro estão entre as mais estudadas e utilizadas, devido à sua fácil preparação, estabilidade, funcionalização química da superfície bem estabelecida e propriedades óptico-eletrônicas únicas (CASANOVA, 2010; PEREIRA, 2009; NEHL; HAFNER, 2008; SUN; XIA, 2003).

Desde o século XIX, Faraday já observava que a coloração de uma solução coloidal de nanopartículas de ouro sofria alteração conforme a variação de seu tamanho. Com capacidade de monitorar atividades de materiais através da mudança de tamanho, as pesquisas têm se desenvolvido desde então. Essas propriedades são aplicadas em uma ampla área de estudos, tais como em catálise, sensores, aplicações ópticas, marcadores biológicos, entre outros (CASANOVA, 2010; CASTRO, 2009; ZAMARION, 2008).

### 3.4 SENSORES SPR BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Atualmente, as nanopartículas abrangem um campo de aplicação extenso em biodispositivos. Entre eles, sensores SPR possuem várias vantagens, incluindo a alta

sensibilidade, seletividade, velocidade e confiabilidade na análise, os quais possibilitam medições em tempo real. Biossensores SPR apresentam portabilidade, miniaturização e análise local (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Certas nanopartículas metálicas possuem atributos ópticos de grande interesse, causados pela ressonância de plasmon de superfície promovida por elétrons livres em suas superfícies, causando uma forte absorção na região espectral UV-vis. Com a variação do tamanho e forma da partícula, o espectro de absorção óptica das nanopartículas apresentam mudanças na banda de SPR (ou banda plasmônica), tais como variação da intensidade desta banda e desvio do seu comprimento de onda máximo (LERMÉ, 2011). Métodos espectroscópicos nos permitem estudar os tamanhos dessas nanopartículas através do valor máximo da banda de plasmon e da largura no ponto de meia altura desta banda. Um dos metais que nos permite essa avaliação é o ouro. Nanopartículas esféricas de ouro possuem grandes propriedades ópticas, alta estabilidade e abrangem boa parte do espectro visível, indo de aproximadamente 400 a 750 nm (CASTRO, 2009; ZAMARION, 2008; SUN; XIA, 2003).

O ouro metálico e o ouro complexado ( $[\text{AuCl}_4]^-$ ) apresentam coloração amarelada, já o ouro particulado possui uma coloração avermelhada intensa se a nanopartícula possuir um diâmetro aproximado de 20 nm. À medida que o diâmetro das nanopartículas aumenta, a coloração sai de vermelho e vai ao roxo, e posteriormente ao azul. A mudança de cor está relacionada ao confinamento quântico dessas partículas e a mudança na SPR, onde os elétrons oscilam de acordo com a alteração do campo elétrico da radiação incidente (CASANOVA, 2010; CASTRO, 2009; ZAMARION, 2008; BONIFÁCIO, 2006).

A alteração do índice de refração exerce um efeito igual aquele visto para a variação do diâmetro das AuNPs. À medida que o índice de refração do meio aumenta a banda plasmônica se desloca para maiores comprimentos de onda. Essa característica permite análises de monitoramento dessas superfícies, podendo controlar reações ocorrentes envolta dessa interface (CASANOVA, 2010).



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese das nanopartículas foram ácido tetracloroáurico 99,9% 30 wt.% (*weight*, porcentagem em massa),  $PM = 339,79 \text{ g mol}^{-1}$  (Aldrich) e citrato de sódio 1% (m/v) P.A.,  $PM = 294,10 \text{ g mol}^{-1}$  (Synth). Para a solução “piranha” 3:1 (v/v) foram utilizados ácido sulfúrico P.A. 95-98%,  $PM = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$  (Qhemis) e peróxido de hidrogênio P.A. 34-37%,  $PM = 34,01 \text{ g mol}^{-1}$  (Cinética). No preparo das soluções de APTES 1% e 2% foram utilizados (3-aminopropil)trietóxisilano 98%,  $PM = 221,37 \text{ g mol}^{-1}$  (Aldrich) e etanol P.A. 99,5%,  $PM = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$  (Synth). As soluções de sacarose foram preparadas com sacarose 99%,  $PM = 342,30 \text{ g mol}^{-1}$  (Aldrich). Água mili-Q no preparo e diluição de soluções. Para a produção dos substratos foram utilizados lâminas de vidro.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Síntese de Nanopartículas de Ouro em Formatos Esféricos

Durante as sínteses, as vidrarias foram cuidadosamente limpas com água mili-Q, também foram preparadas e diluídas todas as soluções utilizadas com a mesma.

Para sintetizar nanopartículas de ouro no formato esférico foi utilizado o método descrito por Turkevich, abordado por Junior et. al. (2012).

Inicialmente, foi montado um sistema de refluxo composto por um condensador Grahan (serpentina), em sua junta um balão de fundo redondo com três juntas, e em sua base uma manta de aquecimento com agitador magnético. Em uma das juntas do balão foi acoplado um termômetro, a outra se manteve lacrada e foi utilizada ao longo do experimento conforme o necessário.

Dentro do balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de solução de  $\text{HAuCl}_4$   $2,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , e a mesma foi aquecida até atingir a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , em refluxo e agitação constante. Ao atingir a temperatura desejada, foram adicionados 5,0 mL de solução de citrato de sódio 1% (m/v) à solução inicial.

O procedimento acima foi reproduzido para cada tempo de refluxo, os quais foram de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 minutos. Em posse do tempo de refluxo adequado, o mesmo procedimento foi utilizado, mas variando o volume de citrato de sódio, que foram de 7,0, 6,5, 6,0, 5,0, 2,5, 1,0, 0,5, e 0,25 mL.

Ao final de cada síntese, as soluções de AuNPs eram adicionadas rapidamente em banho de gelo até a solução atingisse uma temperatura de aproximadamente  $15^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2 Caracterização das AuNPs

Para a caracterização das soluções coloidais de AuNPs foi utilizado a técnica de espectrometria UV-Vis (Ocean Optics, USB2000). A análise dos dados foi feita com o software OriginLab (OriginPro 8.0).

#### 4.2.3 Produção de substratos plasmônicos contendo AuNPs

Foram utilizadas duas lâminas de 1 mm de espessura e área de  $3\text{ cm}^2$ . As mesmas foram limpas em solução “piranha” ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , 3:1 (v/v)) por 10 minutos para a remoção completa de resíduos orgânicos e hidroxilação da superfície. Em seguida, as lâminas foram enxaguadas cuidadosamente com água mili-Q. Paralelamente, foram preparadas soluções de APTES, em etanol, com concentrações 1% e 2% (v/v). Logo após o banho em solução piranha, e enxaguadas, as lâminas foram imersas, por 4 h, em placas de petri contendo solução de APTES 1% e 2% (uma lâmina em cada solução). Na sequência, retirando os substratos das soluções de APTES, os mesmos foram enxaguados abundantemente com água mili-Q e mantidos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 1 h. Retirados da estufa, foram imersos por mais 4h em solução coloidal de AuNPs (preparadas com 5,0 mL de citrato de sódio e 35 minutos de refluxo) para formação de um filme de nanopartículas sobre a superfície do vidro.

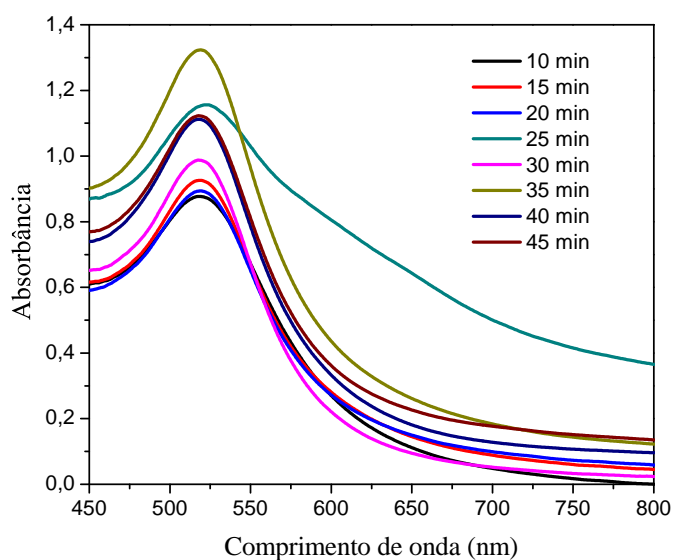
#### 4.2.4 Caracterização da sensibilidade dos substratos plasmônicos

Os substratos produzidos foram adicionados em soluções de sacarose de diferentes concentrações (apresentam diferentes índices de refração, para os quais foi utilizado um refratômetro digital portátil para obtê-los), sendo essas de 2,5g, 5,0g, 10,0g, 15,0g, 20,0g, 25,0g e 30,0g por 50 mL de água. Foram obtidos espectros de absorção UV-Vis, em triplicata, de cada substrato imerso nas diferentes soluções de sacarose.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REFLUXO

Durante a síntese de AuNPs foram utilizados diferentes tempos de refluxo. Na Figura 3 são mostrados os espectros de absorção das AuNPs sintetizadas nos diferentes tempos de refluxo empregados.



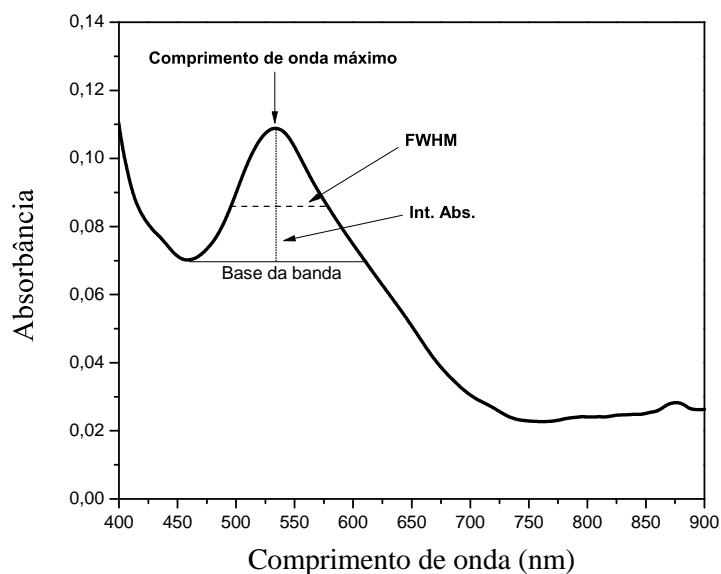
**Figura 3 – Espectros de absorção para nanopartículas de ouro, sintetizadas pelo método de redução por citrato de sódio (5,0 mL de solução 1% m/v), em diferentes tempos de refluxo.**

A Tabela 1 apresenta os dados relativos à intensidade de absorção (Int. Abs.), comprimento de onda no máximo de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e largura de banda na meia altura (FWHM – *full width at half maximum*) obtidos a partir da Figura 3.

**Tabela 1** – Int. Abs.,  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHM para solução de AuNPs sintetizadas com 5,0 mL de citrato de sódio 1% (m/v), como função do tempo de refluxo.

Tempo de refluxo (min)	Int. Abs.	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	FWHM (nm)
10	0,88	518,68	52,21
15	0,93	518,68	49,53
20	0,89	519,03	51,50
25	1,16	517,61	49,67
30	0,99	522,23	60,99
35	1,32	519,03	49,73
40	1,11	518,68	50,81
45	1,12	517,61	50,10

Nota-se uma tendência de que, com o aumento do tempo de refluxo, há um crescimento na intensidade de absorção (medida da base até a absorção máxima, na posição do  $\lambda_{\text{máx}}$ , como mostra a Figura 4) até determinado tempo, onde em tempos maiores observa-se um decréscimo dessa intensidade. Esse comportamento é esperado tendo em vista em que o sistema foi submetido a um maior tempo de síntese, onde para tempos de refluxo muito elevados pode haver aglomeração de AuNPs, o que leva a perda de nanopartículas em solução, diminuindo a intensidade de absorção. Pode-se observar ainda que o aumento na intensidade de absorbância ocorreu até o tempo de refluxo igual a 35 min, a partir do qual, a intensidade decresceu ligeiramente indicando que a quantidade máxima de AuNPs foi obtida com nesse intervalo de tempo. Soluções coloidais mais concentradas em AuNPs são mais interessantes, principalmente para a produção de substratos plasmônicos pois isso facilita a adsorção de AuNPs sobre o substrato (a etapa de adsorção é comum durante a produção de substratos plasmônicos baseados em nanopartículas metálicas).



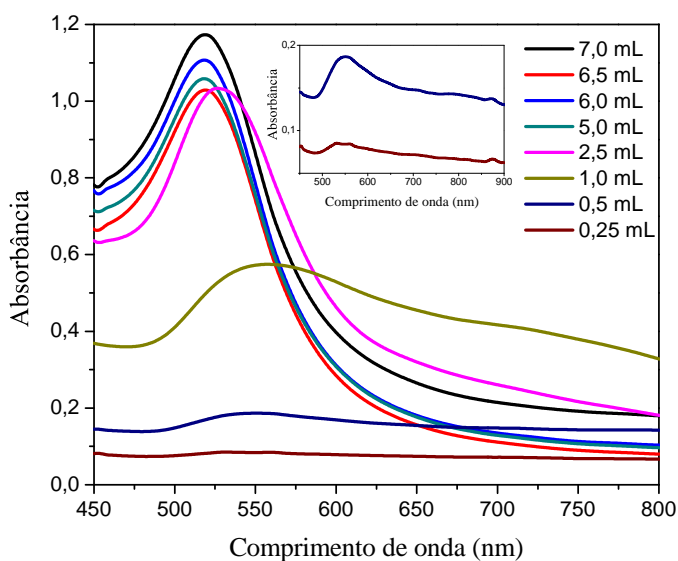
**Figura 4 – Representação esquemática para obtenção de Int. Abs. e FWHM na banda de absorção de AuNPs.**

O comprimento de onda do máximo de absorção está relacionado com o diâmetro médio das partículas obtidas. Pode-se constatar que o tempo de refluxo não influenciou largamente no diâmetro médio das AuNPs, uma vez que não foi observado grande variação no  $\lambda_{\text{máx}}$  na medida em que o tempo de refluxo variou. O  $\lambda_{\text{máx}}$  ficou ao redor de 520 nm a qual está relacionado com um tamanho de nanopartícula de *ca.* 20 nm (MONTEIRO, 2015).

A largura de banda na metade da intensidade máxima de absorção (obtida conforme mostrado esquematicamente na Figura 4) está relacionada com a distribuição de diâmetro das AuNPs sintetizadas (PIMPANG, 2010). Através dos dados apresentados na Tabela 1, não foi possível notar uma tendência dos valores de FWHM com o aumento de tempo de refluxo. Em geral não houve grande variação de FWHM com o tempo de síntese. O menor valor de FWHM foi obtido para o tempo de 15 min a qual indica que, nesse tempo, a síntese propiciou a formação de partículas com menor distribuição de tamanho. AuNPs com um intervalo pequeno de diâmetros é normalmente um aspecto buscado durante a síntese de nanopartículas metálicas. Isso é interessante, pois garante um sistema mais homogêneo e bandas de absorção mais estreitas. Bandas estreitas facilitam a visualização do deslocamento espectral e isto é uma característica buscada no emprego de AuNPs em sensores plasmônicos. Os tempos de refluxo iguais a 25 e 35 min também apresentaram baixos FWHM (49,67 e 49,73 nm, respectivamente).

## 5.2 VOLUMES DE CITRATO DE SÓDIO

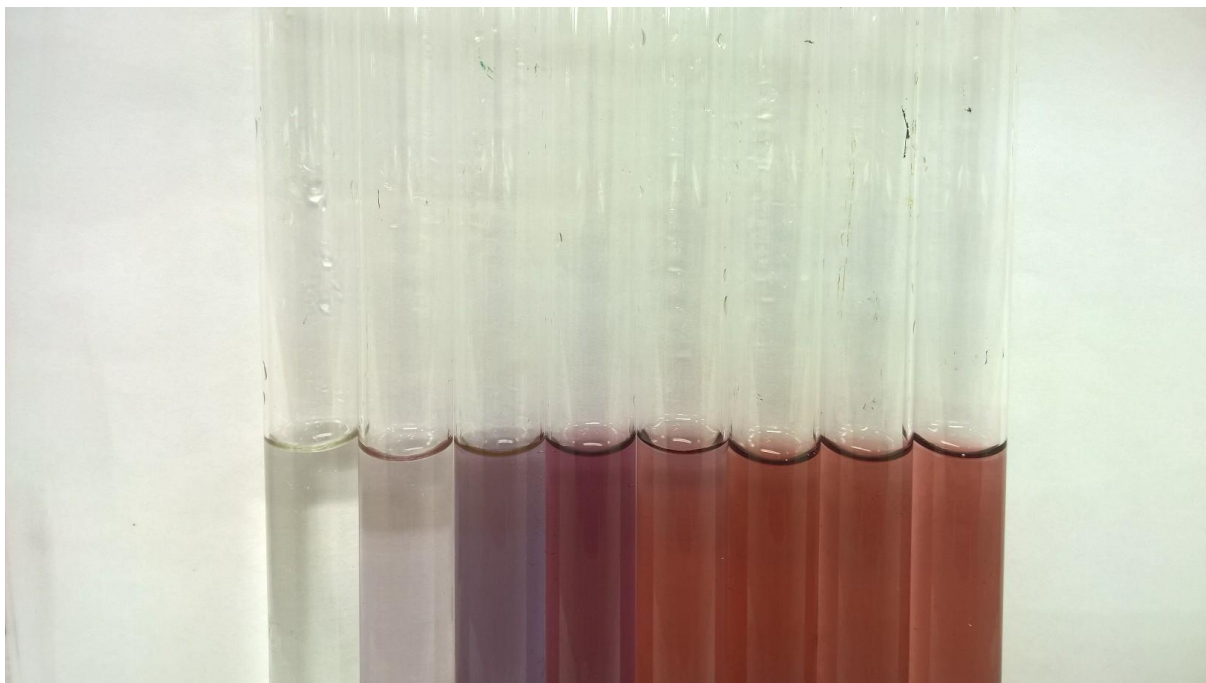
O tempo de refluxo igual a 35 min foi escolhido como a condição otimizada de síntese, pois foi aquele que resultou em solução mais concentrada em nanopartículas e de relativa baixa distribuição de diâmetro. Foram então sintetizadas AuNPs, utilizando o tempo de refluxo otimizado, com a adição de diferentes volumes de solução de citrato de sódio durante a síntese. Os espectros das soluções coloidais obtidas estão apresentados na Figura 5. É possível notar que volumes de citrato de sódio igual ou menor que 1,0 mL não produzem quantidades relativamente satisfatórias de AuNPs. Para os volumes de 0,25 e 0,50 mL as bandas tiveram intensidade de absorção muito baixa e por isso encontram-se ampliadas, para melhor visualização dos seus máximos, no destaque da Figura 5.



**Figura 5 – Espectros de absorção de AuNPs sintetizadas com tempo de refluxo otimizado (35 min) em diferentes volumes de citrato de sódio. Em destaque são apresentados os espectros, com escala ajustada, para as soluções de AuNPs sintetizadas com volumes de 0,25 e 0,5 mL.**

Na Figura 6 é mostrado uma imagem fotográfica das nanopartículas sintetizadas na condição de tempo de refluxo otimizado para vários volumes de citrato de sódio. Visualmente, fica evidente que a variação do volume de citrato modifica as características das

nanopartículas sintetizadas, tendo em vista as cores diferentes das soluções coloidais produzidas.



**Figura 6 – Escala de cores produzidas a partir das soluções de AuNPs de menor para maior concentração, da esquerda para direita respectivamente.**

A Tabela 2 apresenta os dados relativos o  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHM obtidos a partir da Figura 5. Pode-se observar que o comprimento de onda máximo sofreu um deslocamento para o vermelho de *ca.* 18 nm à medida que os volumes de agente redutor foram de 0,25 para 7,0 mL. Isso indica que para maiores volumes de citrato de sódio tem-se nanopartículas com menores diâmetros (o comprimento de onda máximo da banda plasmônica varia proporcionalmente ao seu tamanho, isto é, em menores  $\lambda_{\text{máx}}$  tem-se menores esferas (CAO, 2011; STEWART, 2008)). O citrato de sódio utilizado na síntese tem basicamente duas funções: redução do ouro ( $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$ ) e também estabilização das AuNPs sintetizadas. A matéria no estado nanoparticulado tem uma tendência natural de sofrerem aglomeração para redução da energia superficial. Sendo assim, elas só conseguem permanecer nesse estado se houver um agente estabilizante. O íon citrato em solução adsorve-se na superfície das AuNPs promovendo uma carga negativa, estabilizando-as, prevenindo a sua agregação através de forças repulsivas. Uma concentração mais alta de citrato de sódio permitiu a obtenção de



nanopartículas menores (maior área superficial), pois nessas condições, o sistema possui uma maior capacidade de estabilizar superfície.

**Tabela 2** – Comprimento de onda nos máximos de absorção para soluções de AuNPs sintetizadas em tempo otimizado, 35 min, para diferentes volumes de citrato de sódio 1% (m/v).

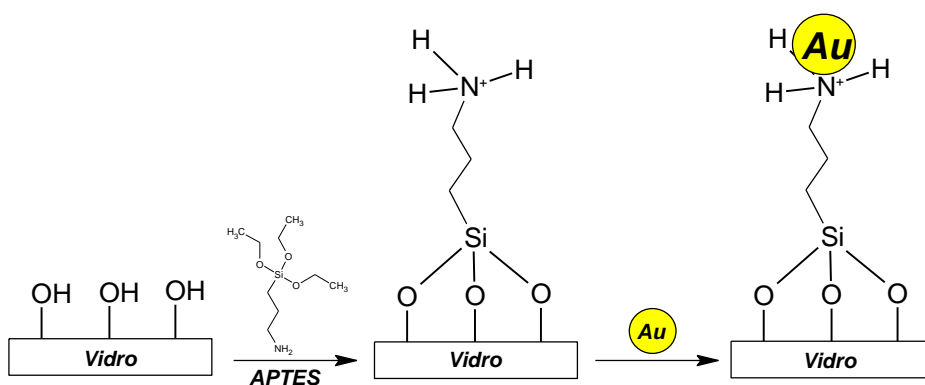
<b>Volume (mL)</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> (nm)</b>	<b>FWHM (nm)</b>
<b>7,0</b>	518,68	51,14
<b>6,5</b>	519,03	51,14
<b>6,0</b>	518,32	47,59
<b>5,0</b>	518,68	47,59
<b>2,5</b>	526,84	58,07
<b>1,0</b>	554,36	127,49
<b>0,5</b>	555,07	102,36
<b>0,25</b>	536,39	72,13

Com relação aos valores de FWHM obtidos para as diferentes soluções (Tabela 2) pode-se notar que, de maneira geral, as soluções que tiveram menores distribuições de tamanho foram aquelas sintetizadas com maiores volumes de citrato de sódio. Os menores valores foram obtidos para volumes de 5,0 e 6,0 mL.

Como base nos resultados apresentados, pode-se constatar que a melhor condição de síntese foi aquela que utiliza o menor volume de citrato de sódio e menor tempo de refluxo na qual as características ótimas (mais baixo valor de FWHM possível e mais alto valor de intensidade de absorção) sejam observadas. A condição que se ajusta às condições ótimas foi um tempo de refluxo de 35 min e volume de solução de citrato de sódio igual a 5,0 mL.

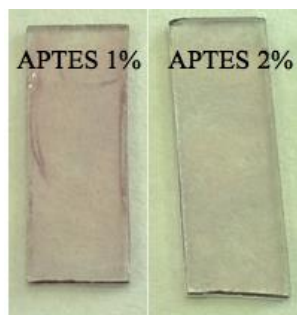
### 5.3 CONCENTRAÇÃO DE APTES NA PRODUÇÃO DOS SUBSTRATOS LSPR

De posse da condição de síntese ótima (tempo de refluxo de 35 min e volume solução de citrato de sódio igual a 5,0 mL), foram produzidos substratos plasmônicos utilizando soluções produzidas nessas condições. Para isso foram produzidos filmes de AuNPs sobre vidro ativado. Inicialmente a superfície do vidro foi limpa em solução piranha que, além de limpeza, promove a formação de grupos hidroxila na superfície do material. Então uma camada de APTES foi adsorvida através da condensação com os grupos hidroxilas na superfície. Em seguida, AuNPs foram finalmente imobilizadas fisicamente através da sua interação com agrupamento amins carregadas positivamente. As etapas reacionais envolvidas com a imobilização das AuNPs sobre o vidro estão esquematicamente mostradas na Figura 7.



**Figura 7 – Representação esquemática das etapas reacionais envolvidas com a imobilização de AuNPs sobre superfície do vidro.**

A Figura 8 apresenta uma imagem fotográfica dos substratos de vidro após a imobilização de AuNPs sobre superfície ativada com APTES em duas concentrações distintas.



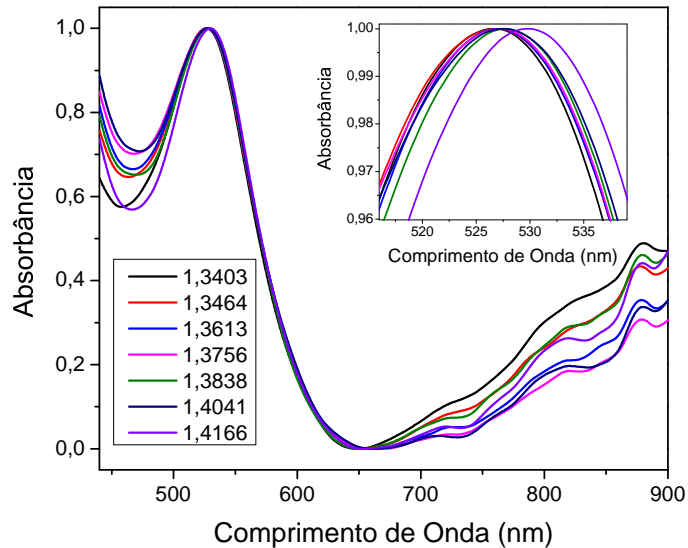
**Figura 8 – Substratos plasmônicos produzidos com APTES 1% e 2% (v/v) em AuNPs com 5,0 mL de citrato.**

Podemos observar claramente que as AuNPs foram adsorvidas sobre a superfície após o período de incubação das solução de AuNPs sobre a superfície ativada de vidro. Os substratos de vidros adquiriram coloração característica das soluções de nanopartículas de ouro. É possível observar ainda que a concentração de AuNPs adsorvida na superfície do vidro ativado com APTES 1% é maior do que aquela obtida para aquele ativado com APTES 2%, tendo em vista que visualmente a intensidade de cor é maior no primeiro quando comparado com o segundo substrato plasmônico produzido. Isso possivelmente ocorre pois para APTES em concentrações mais elevadas há uma tendência maior em sofrer autopolimerização (catalisada pelo ar) durante o período de incubação. Isso acaba por deixar menos moléculas de APTES disponíveis para serem adsorvidas na superfície.

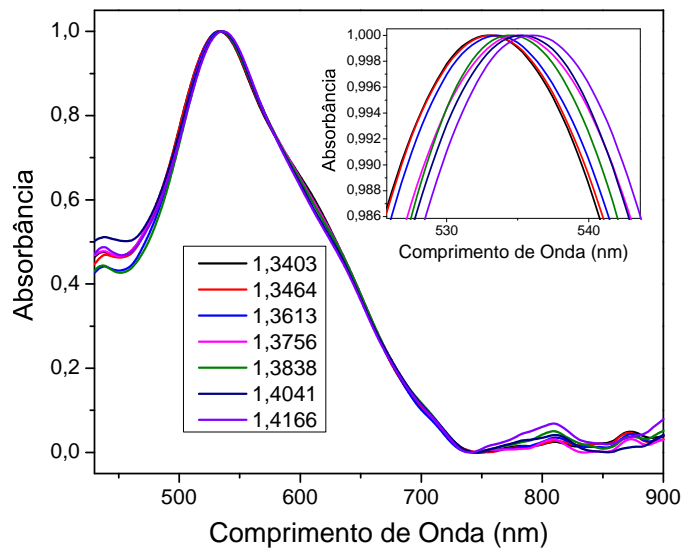
Os dois substratos plasmônicos obtidos foram submetidos ao teste de sensibilidade. Para isso foi variado o índice de refração sobre a superfície dos mesmos (imersando cada substratos em soluções com concentrações crescentes de índice de refração) com intuito de perturbar o plasmon gerado neles e para que essa perturbação possa ser detectada através de medidas de espectros de absorção da AuNPs imobilizadas no substrato.

A Figura 9 e 10 apresentam os espectros de absorção para os dois substratos (obtidos com APTES 1 e 2%, respectivamente) como função do índice de refração das soluções de sacarose na qual eles foram imersos. Em destaque nessas figuras são mostrados, ampliados, os máximos da banda plasmônica dos substratos. Nesses destaques ficam evidentes, para os dois substratos, o deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda à medida que o índice de refração aumentou. Esse é um comportamento buscado, já que isso mostra que os substratos respondem às variações de índices de refração sobre a superfície dos mesmos. Sendo assim a presença de moléculas adsorvidas na superfície poderiam ser hipoteticamente detectadas através do monitoramento de espectros de absorção utilizando esses substratos (a

presença de moléculas na superfície também perturbam o plasmon devido a mudança de índice de refração na região onde elas se adsorvem). Isso mostra que o substrato tem potencial para ser aplicado em sensores.

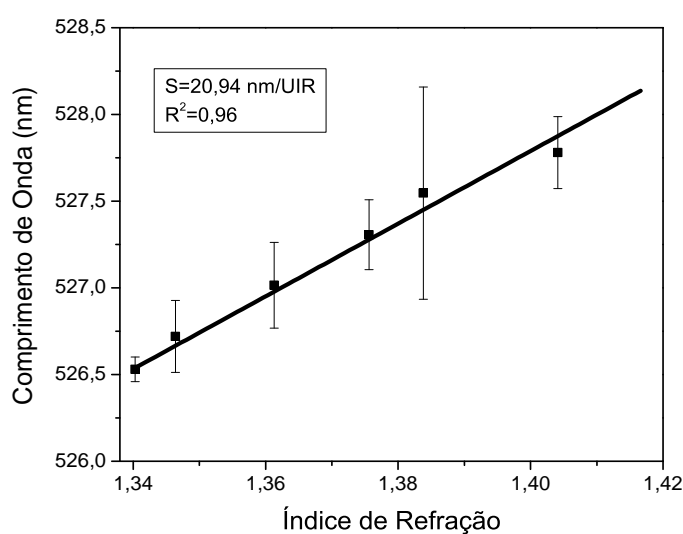


**Figura 9** – Espectros de absorção dos substratos plasmônicos obtidos com AuNPs adsorvidas sobre vidro ativado com APTES 1%, como função do índice de refração da solução onde o substrato foi imerso. Em destaque são mostrados os máximos da banda plasmônica ampliados.

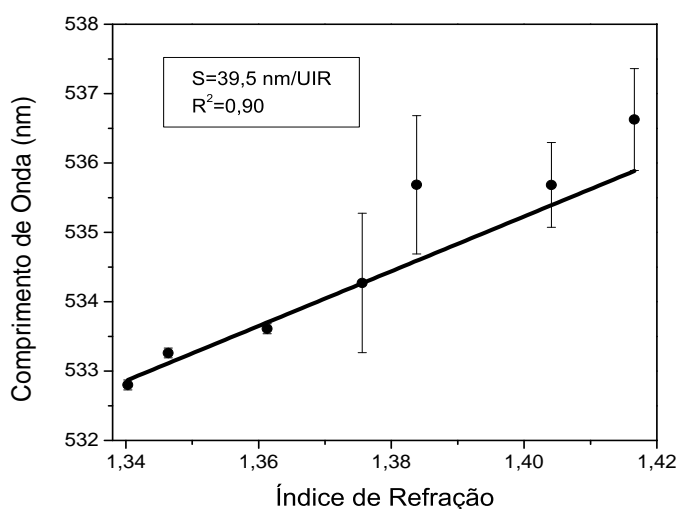


**Figura 10** – Espectros de absorção dos substratos plasmônicos obtidos com AuNPs adsorvidas sobre vidro ativado com APTES 2%, como função do índice de refração da solução onde o substrato foi imerso. Em destaque são mostrados os máximos da banda plasmônica ampliados.

Os comprimentos de onda no máximo de absorção foram avaliados para os substratos e plotados contra índice de refração. A inclinação da curva obtida é denominada de sensibilidade ( $S$ ) e útil para avaliar o tamanho da resposta do dispositivo frente a variações de índice de refração e também é um parâmetro quantitativo usado para comparação com outros dispositivos. As Figuras 11 e 12 mostram as curvas de sensibilidade para os substratos obtidos com APTES 1 e 2%, respectivamente.



**Figura 11 – Curva de sensibilidade para substratos plasmônicos obtido com adsorção de AuNPs sobre vidro ativado com APTES 1%.**



**Figura 12 – Curva de sensibilidade para substratos plasmônicos obtido com adsorção de AuNPs sobre vidro ativado com APTES 2%.**

Os valores de sensibilidades obtidos foram 20,9 e 39,5 nm/UIR para os substratos obtidos com APTES 1 e 2%, respectivamente. Esses valores são considerados ruins quando comparados com outros substratos, de mesma natureza, reportados na literatura, onde são encontrados valores de sensibilidade na faixa de 85-100 nm/UIR (HALL, 2011; SUN, 2003). Adicionalmente, a resolução obtida para os substratos foi baixa. Isso impede o dispositivo de ter uma boa capacidade de resolver dois valores de sensibilidades próximos. Assim, o ruído inerente a cada medida deve ter grande participação nas medidas. Uma melhora no valor de S para os substratos propostos pode ser alcançada testando-os sob uma faixa mais ampla de índices e refração. Isso diminuirá a influencia de erros na medida já que a diferença de resposta entre dois valores de sensibilidade será maior.

Apesar de apresentar menor concentração de AuNPs imobilizado sobre a superfície (como já ressaltamos em discussão da Figura 8), o substrato com APTES 2% apresentou uma maior sensibilidade. Isso pode ser devido ao fato que, para o substrato com APTES 1% que apresentam densidade maior de AuNPs na superfície do vidro, ocorreu aglomeração do material nanoparticulado sobre a superfície (na Figura 8 é possível notar regiões azuladas e mais escuras que indicam aglomeração). A aglomeração de material diminui a homogeneidade na superfície a qual provoca menor homogeneidade na resposta e maiores erros nas medidas.

Para ambas as amostras não houve um ajuste satisfatório a um comportamento linear a qual deve ser reflexo da falta de sensibilidade/resolução a qual reflete em uma baixa razão sinal-ruído.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos valores obtidos neste trabalho, conclui-se que a condição ótima de síntese de AuNPs de ouro foi aquela obtida com volume de 5,0 mL de solução 1% (m/v) de citrato de sódio e tempo de refluxo igual a 35 min. Nessas condições foi obtido o rendimento máximo de nanopartículas (revelado pelo maior valor de Int. Abs. = 1,32) e uma relativa baixa distribuição de diâmetro das mesmas (FWHM = 47,59 nm). Os substratos plasmônicos foram obtidos a partir de soluções de AuNPs sintetizadas na condição ótima e aqueles produzidos a partir de vidro ativado com solução etanólica de APTES 2% (v/v) apresentou maior sensibilidade quando comparado com aquele ativado com solução de APTES 1%. Isso ocorreu pois foi obtida uma maior homogeneidade do filme de AuNPs (livre de aglomerações) quando o vidro foi ativado com solução de APTES 2% a qual reflete em uma resposta também mais homogênea e com menor influência de ruídos no sinal. A sensibilidade para ambos os substratos (20,94 e 38,5 nm/UIR para os substratos com APTES 1 e 2%, respectivamente) é considerada baixa, quando comparado com outros substratos. Além disso, um ajuste ao comportamento linear não foi observado para nenhum dos substratos testados. Testes de sensibilidade em uma faixa mais ampla de índices de refração podem ser uma saída para a melhora desses inconvenientes.

## REFERÊNCIAS

- BONIFÁCIO, L. S. **Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro: Uma Abordagem Química**. 2006. 116 f. Tese (Mestrado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- CAO, X.; YE, Y.; LIU, S. Gold nanoparticle-based signal amplification for biosensing. **Anal. Biochem**, v. 417, p. 1-16, 2011.
- CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Tese (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- CASTRO, E. G. **Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono? Preparação, Caracterização e Propriedades**. 2009. 181 f. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- CRUZ, D. S. M. G. **Biosíntese e Caracterização de Nanopartículas Metálicas**. 2010. 102 f. Tese (Mestrado em Bioquímica), Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
- DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T.; Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.
- DAMOS, F. S. **Aplicação da Ressonância de Plasmon de Superfície e da Microbalança de Cristal de Quartzo na Investigação de Processos Interfaciais Visando o Desenvolvimento de Sensores**. 2006. 191 f. Tese (Doutorado em Ciências), Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- HALL, W. P.; NGATIA, S. N.; VAN DUYN, R. P. LSPR Biosensor Signal Enhancement Using Nanoparticle-Antibody Conjugates. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 1410-1414, 2011.
- MONTEIRO, J. P.; PREDABON, S. M.; SILVA, C. T. P.; RADOVANOVIC, E.; GIROTTO, E. M. Plasmonic device based on a PAAm hydrogel/gold nanoparticles composite. **APPL. POLYM. SCI.**, In press, p. 42-49, 2015.
- JUNIOR, M. A. M.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: um Método Simples para a Introdução da Nanociência em Laboratório de Ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.
- LERMÉ, J. Size Evolution of the Surface Plasmon Resonance Damping in Silver Nanoparticles: Confinement and Dielectric Effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 14098-14110, 2011.
- NEHL, C.; HAFNER, J. H. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2415-2419, 2008.



PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. 2009. 108 f. Tese (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PIMPANG, P.; CHOOPUN, S. Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol. **Chiang Mai J. Sci.**, v. 38(1), p. 31-38, 2011.

SILVA, A. L. C. M. et. al. SPR Biosensors Based on Gold and Silver Nanoparticles Multilayer Films. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 5, p. 928-934, 2014.

STEWART, M. E.; ANDERTON, C. R.; THOMPSON, L. B.; MARIA, J.; GRAY, S. K.; ROGERS, J. A.; NUZZO, R. G. Nanostructured plasmonic sensors. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 494-521, 2008.

SUN, Y.; XIA, Y. Gold and Silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 450 to 750 nm. **The Analyst**, v. 128, p. 686-691, 2003.

ZAMARION, V. M. **Estudos e Aplicações de Ressonância Plasmônica Superficial em Nanosondas SERS**. 2008. 98 f. Tese (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.