

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**RAFAELA RIGONI TEIXEIRA**

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SUBSTRATO  
DE SÍLICA PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2014**

RAFAELA RIGONI TEIXEIRA

**CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SUBSTRATO  
DE SÍLICA PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSOES ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso superior de Bacharelado e Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcela Mohallem Oliveira.

CURITIBA  
2014

RAFAELA RIGONI TEIXEIRA

## **CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SUBSTRATO DE SÍLICA PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial a obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA e LICENCIADA EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora.

**Membro 1** –Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dayane Mey Reis

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Membro 2** –Prof. Dr. EudesLorençon

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Orientador** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador do Curso –Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. DANIELLE CAROLINA SCHNITZLER

Curitiba, 21 de março de 2014.

*“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”*

**Ao meu pai Jairo Teixeira (*in memoriam*), pela sua sempre preocupação com a educação e seus infinitos esforços para me proporcionar a melhor possível, com amor dedico.**

## AGRADECIMENTOS

A todos que estiveram presentes e me ajudaram no decorrer deste trabalho, agradeço.

Primeiramente a Deus, meu amor maior, pois nos momentos mais difíceis é Ele quem me ajuda a continuar. “Aos cansados ele dá novas forças e enche de energia os fracos. Até os jovens se cansam, e os moços tropeçam e caem, mas os que confiam no Senhor recebem sempre novas forças. Voam nas alturas como águias, correm e não perdem as forças, andam e não se cansam” (Isaías 40:29-31);

À minha mãe Everli Rigoni por todo seu amor, apoio, dedicação e sempre estar presente quando preciso. A toda minha família, meus irmãos, sobrinhos, tios e primos por toda união, cuidado, carinho e felicidade que me proporcionam;

Aos meus amigos verdadeiros que sempre, de alguma forma, tentaram me ajudar com alegria, sorrisos, distrações, força, apoio moral e muito trabalho;

À professora Marcela Mohallem Oliveira, querida orientadora, por todo conhecimento passado nos últimos anos, pela confiança, apoio, paciência, dedicação e exemplo;

Aos meus colegas Júlia de Carvalho Pereira e Rafael Romero e a todo grupo GQNano pela ajuda oferecida dentro e fora do laboratório.

À minha querida prima e designer Ana Cristina Rigoni de Cossa pela ajuda dada nas figuras.

Aos membros da Banca examinadora, Dayane Mey Reis e Eudes Lorençon, por se proporem a ler e avaliar esse trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Departamento de Acadêmico de Química e Biologia.

Agradeço ao Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da UTFPR por proporcionar o uso da estrutura necessária para a realização deste trabalho, bem como ao Professor Doutor José Aldo Gorgatti Zarin e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR por proporcionarem o uso dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Agradeço à colega Hiany Mehl pela ajuda no uso do equipamento de Difração de Raios X.

E agradeço ao CNPq, à CAPES, à Fundação Araucária, ao INCT em Nanomateriais de Carbono, por todo apoio financeiro.

**O amor nunca morre. A palavra inspirada um dia será esquecida; a oração em línguas vai passar; O ENTENDIMENTO alcançará seu limite. Nós conhecemos apenas parte da verdade e o que dizemos a respeito de Deus é sempre incompleto. Mas, quando o que é Completo chegar, tudo que é incompleto em nós deixará de existir.”  
(1 Coríntios 13: 8-10).**

## RESUMO

TEIXEIRA, Rafaela Rigoni. Crescimento de Nanopartículas de Prata em Substrato de Sílica para Futura Aplicação em Sensores Ópticos. 2014. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental e Licenciatura em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Um dos grandes desafios que existe atualmente é o desenvolvimento de materiais, equipamentos etc, que detectem e quantifiquem substâncias em concentrações cada vez menores. Uma área de grande potencial no que diz respeito ao auxílio nesse desenvolvimento é a Química de Nanomateriais. Um nanomaterial é um material sólido que possui pelo menos uma dimensão abaixo de um *tamanho crítico*, onde suas propriedades tal qual são conferidas para tamanhos convencionais, começam a sofrer alterações, que são diretamente dependentes do tamanho e da forma deste nanomaterial. Uma classe importante de nanomateriais são as nanopartículas metálicas, que se destacam intensamente por suas propriedades ópticas diferenciadas e fantásticas. Quando ondas eletromagnéticas se propagam ao longo de uma interface metal/meio dielétrico, cria-se um campo eletromagnético acoplado de maneira coerente à oscilação dos elétrons da banda de condução. Nas nanopartículas metálicas o campo elétrico induz a polarização de cargas, os elétrons livres na partícula são deslocados e a diferença na distribuição de cargas origina uma força restauradora gerando condições de ressonância em que a oscilação dos elétrons livres está em fase com a radiação eletromagnética (Absorção Plásmon). Essas propriedades (principalmente de nanopartículas de ouro, prata e cobre que apresentam absorções na região visível do espectro eletromagnético) podem ser muito úteis para o desenvolvimento, por exemplo, de sensores ópticos, podendo acarretar a esse dispositivo uma maior sensibilidade e seletividade. Neste trabalho buscou-se o crescimento de nanopartículas de prata em um substrato de sílica para então construir um sistema modelo para esse crescimento em um sensor de fibra óptica. A rota proposta, com limpeza e tratamento da superfície da lâmina de vidro e funcionalização de sua superfície com o 3-aminopropiltrióxido de silano e posterior aprisionamento do metal e redução deste, mostrou-se promissora. Três concentrações de funcionalizante e três concentrações do precursor de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) foram utilizadas para controle de tamanho dessas nanopartículas. As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas que evidenciaram qualitativamente a existência do material em sua superfície: Espectroscopia UV-Vis na qual se observou a banda plásmon, Espectroscopia Raman na qual se sondou a existência do funcionalizante, Difração de Raios X na qual se caracterizou a existência da prata na superfície e a Microscopia Eletrônica de Transmissão a qual permitiu sondar a forma e o tamanho das nanopartículas sintetizadas. Outras caracterizações ainda podem ser utilizadas como Espectroscopia no Infravermelho e Microscopia de Força Atômica e também análises quantitativas devem ser feitas para a construção futura de um sistema modelo.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de Prata, Propriedades Ópticas, Absorção Plásmon.

## ABSTRACT

TEIXEIRA, Rafaela Rigoni. Growth of Silver Nanoparticles in Silica Substrat for Future Application in Optical Sensors.2014. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental e Licenciatura em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

One of the major challenges that currently exists is the development of materials and equipments which detect and quantify substances in concentrations smaller and smaller. Nanomaterials Chemistry is an area of great potential in this development. A nanomaterial is a solid material having at least one dimension below a critical size where its properties as is conferred to conventional sizes, begin to undergo changes, which are directly dependent on the size and shape of this nanomaterial. An important class of nanomaterials are metallic nanoparticles, which stand out for their intensely different and fantastic optical properties. When electromagnetic waves propagate along an interface metal/dielectric medium creates a coupled electromagnetic field of the coherent oscillation of electrons in the conduction band way. Metal nanoparticles in the electric field induces polarization charges, the free electrons in the particle are displaced and the difference in the charge distribution gives rise to a restoring force generating resonance conditions in which the oscillation of free electrons is in phase with the electromagnetic radiation (Plasmon absorption). These properties (mainly gold, silver and copper nanoparticles in which have absorptions in the visible region of the electromagnetic spectrum) can be very useful for development, for example, optical sensors, which may cause the device a higher sensitivity and selectivity. In this study we sought growth of silver nanoparticles on a silica substrate and then construct a model system for this growth in a fiber optic sensor. The proposed route, with cleaning and surface treatment of the glass slide and silanization of the surface with 3-aminopropyltriethoxysilane and subsequent trapping of the metal and reduction of this, showed promise. Three concentrations of the coupling agent and three concentrations of the root silver ( $\text{AgNO}_3$ ) were used to control the size of these nanoparticles. The samples were characterized by the following techniques that qualitatively showed the existence of the material on its surface: UV-Vis spectroscopy in which we observed a Plasmon band, Raman spectroscopy in which it probed the existence of functionalizing, X-Ray Diffraction in which it characterized the presence of silver on the surface and transmission electron microscopy which allowed examine size and shape of nanoparticles synthesized. Other characterizations can also be used as Infrared Spectroscopy and Atomic Force Microscopy and quantitative analyzes should also be made for the future construction of a model system.

**Key-words:** Silver nanoparticles, Optical properties, Plasmon absorption



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo. ....	13
Figura 2: Representação da oscilação plásmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula. ....	13
Figura 3: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão a) de nanoesferas de ouro b) de nanobastões de ouro c) e de nanoprismas de prata. Variação das cores (comprimento de onda) das dispersões em função do d) aumento do diâmetro das nanoestruturas, e) aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e f) aumento no tamanho lateral dos prismas. ....	14
Figura 4: Espectros Ópticos evidenciando fatores que afetam a frequência de oscilação da banda plásmon, a) diâmetro das NPs de ouro e b) o índice de refração do meio em que as NPs se encontram. Fonte: Martins e Trindade (2012, P. 1437). ....	18
Figura 5: Hidroxilação do silício, dióxido de silício ou vidro pela solução 3:1 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , seguida da reação de silanização entre o APTES e a superfície hidroxilada. Fonte: (Acrés <i>et al.</i> , 2012). ....	20
Figura 6: Imagem de MET de NPs de prata suportadas em esferas de sílica. Fonte: (Jiang, Liu <i>et al.</i> , 2005). ....	21
Figura 7: Ressonâncias ópticas teoricamente calculadas destes nanocompósitos (núcleo de sílica, casca de ouro) ao longo do intervalo da relação raio do núcleo/espessura da casca. Fonte: (Oldenburg <i>et al.</i> , 1998) ....	22
Figura 8: Imagens de MET das etapas de deposição de NP de ouro em esfera de sílica. Fonte: (Oldenburg <i>et al.</i> , 1998) ....	22
Figura 9: Fotografia para comparação de tamanho das lâminas de vidro. ....	29
Figura 10: Fluxograma: Etapas de Limpeza das Lâminas. ....	29
Figura 11: Ilustração do procedimento de lavagem das lâminas. ....	29
Figura 12: Fluxograma: Etapas de Preparação da Superfície das Lâminas para Funcionalização. ....	30
Figura 13: Procedimentos de hidroxilação e funcionalização da lâmina de sílica. Fonte: (Acrés <i>et al.</i> , 2012). ....	372
Figura 14: Esquema de coordenação do íon prata e redução. ....	32
Figura 15: Fluxograma de Todo Procedimento experimental. ....	34
Figura 16: Imagem ilustrativa da redução do cátion prata pela ação do NaBH <sub>4</sub> . ....	36
Figura 17: Foto dos Brancos. ....	37
Figura 18: Foto das amostras <b>A</b> , <b>B</b> e <b>C</b> . ....	37
Figura 19: Foto das amostras <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> . ....	37
Figura 20: Foto das amostras <b>G</b> , <b>H</b> e <b>I</b> . ....	38
Figura 21: Espectros UV-Vis das amostras <b>A</b> , <b>B</b> e <b>C</b> . ....	39
Figura 22: Espectro UV-Vis da amostra <b>A</b> e sua Gaussiana. ....	40
Figura 23: Espectros UV-Vis das amostras <b>B</b> e <b>C</b> e suas Gaussianas. ....	40
Figura 24: Espectros UV-Vis das amostras <b>G</b> , <b>H</b> e <b>I</b> . ....	41
Figura 25: Espectro UV-Vis da amostra <b>G</b> e sua Gaussiana. ....	42
Figura 26: Espectro UV-Vis das amostras <b>H</b> e <b>I</b> e suas gaussianas. ....	43
Figura 27: Espectros de UV-Vis das amostras <b>A</b> , <b>D</b> e <b>G</b> . ....	43
Figura 28: Imagem de Microscópio Óptico dos brancos (a) 1 e (b) 4. ....	44
Figura 29: Espectros Raman dos brancos 1, 2 e 4 (lâmina bruta, limpa e com tratamento com solução piranha e calor, respectivamente). ....	44
Figura 30: Imagens de microscópio óptico dos brancos (a) 5 e (b) 6 (com APTES <sup>+</sup> e APTES <sub>±</sub> ). ....	46
Figura 31: Espectro Raman dos brancos 4, 5 e 6 (lâmina pós-tratamento com solução piranha e calor, lâmina funcionalizada com APTES <sup>+</sup> e lâmina funcionalizada com APTES <sub>±</sub> , respectivamente). ....	47

Figura 32: Imagens de microscópio óptico dos brancos (a) 5 e (b) 6 (com APTES+ e APTES±).....	48
Figura 33: Espectro Raman dos brancos 4, 5 e 6 (lâmina pós-tratamento com solução piranha e calor, lâmina funcionalizada com APTES+ e lâmina funcionalizada com APTES±, respectivamente).....	48
Figura 34: Espectros Raman das amostras <b>A</b> , <b>B</b> e <b>C</b> .....	49
Figura 35: Imagem de Microscópio Óptico da amostra <b>A</b> .....	49
Figura 36: Espectros Raman do branco 5 e amostras <b>A</b> e <b>C</b> .....	50
Figura 37: Difractogramas dos brancos <b>1</b> , <b>4</b> , <b>5</b> e <b>6</b> .....	51
Figura 38: Difractograma da amostra <b>A</b> .....	52
Figura 39: Difractograma da amostra <b>A</b> , $2\theta$ (36-40).....	52
Figura 40: Difractogramas referentes a amostra <b>B</b> .....	53
Figura 41: Difractogramas da amostra <b>C</b> .....	53
Figura 42: Difractogramas da amostra <b>D</b> .....	53
Figura 43: Difractograma da amostra <b>A</b> , obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).....	54
Figura 44: Difractograma da amostra <b>D</b> , obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).....	54
Figura 45: Difractograma da amostra <b>G</b> , obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).....	55
Figura 46: Imagem de MET da amostra <b>A</b> .....	56
Figura 47: Imagem 34 ampliada, amostra <b>A</b> .....	57
Figura 48: Mesma imagem de MET, uma (a) em campo claro e outra (b) em campo escuro, da amostra <b>A</b> .....	57
Figura 49: Imagem de MET da amostra <b>A</b> .....	58
Figura 50: Imagens de MET (a) em campo claro e (b) em campo escuro, da amostra <b>A</b> .....	58
Figura 51: Imagem de MET da amostra <b>A</b> com marcação de diâmetro das partículas.....	59
Figura 52: Porcentagens de Frequências, amostra <b>A</b> .....	60
Figura 53: Imagem de MET da amostra <b>C</b> .....	61
Figura 54: Imagem de MET, amostra <b>C</b> .....	61
Figura 55: Imagens de MET em (a) campo claro e (b) campo escuro, amostra <b>C</b> .....	62
Figura 56: Imagem de MET da amostra <b>C</b> .....	62
Figura 57: (a) parte da figura 57 e (b) parte da figura 54, amostra <b>C</b> .....	63
Figura 58: Imagem de MET da amostra <b>C</b> , com diâmetros de NPs demonstrados.....	63
Figura 59: Imagem de MET da amostra <b>C</b> , com diâmetros de NPs demonstrados.....	63
Figura 60: Porcentagens de Frequências, amostra <b>C</b> .....	65

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Brancos e Amostras e todos os procedimentos que cada um passa. ....	33
Tabela 2: Dados referentes ao gauss fit (regressão não linear) dos espectros UV-Vis obtidos das amostras ( <b>A a I</b> ) – <i>Origin 8</i> .....	45
Quadro 1: Reagentes, Materiais e Equipamentos de Caracterização relacionados..	28
Quadro 2: Tamanhos de diâmetros de partículas encontradas na amostra <b>A</b> . ....	60
Quadro 3: Tamanhos de diâmetros de partículas encontradas na amostra <b>C</b> . ....	64

## LISTA DE ABREVIÇÕES

NPs – Nanopartículas

APTES – 3-Aminopropiltriétoxisilano

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

DRX – Difração de Raios X

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SPR – Surface Ressonance Plasmon

SERS – Surface Enhanced Raman Scattering

FWHM – Full Width at Half Maximum

AgNO<sub>3</sub> – Nitrato de Prata

NaBH<sub>4</sub> – Boridreto de Sódio

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico

APTES+ – Solução mais concentrada de APTES

APTES± – Solução de concentração intermediária de APTES

APTES- – Solução menos concentrada de APTES

Ag+ – Solução mais concentrada de AgNO<sub>3</sub>

Ag± – Solução de concentração intermediária de AgNO<sub>3</sub>

Ag- – Solução menos concentrada de AgNO<sub>3</sub>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	16
2.1 NANOMATERIAIS.....	16
2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	17
2.3 SENSOR ÓPTICO – FIBRA ÓPTICA.....	19
2.4 FUNCIONALIZAÇÃO .....	19
2.5 DEPOSIÇÃO .....	21
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	23
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	27
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	28
4.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	28
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	35
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	46
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	51
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	55
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	66
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	68

## 1 INTRODUÇÃO

Detectar e quantificar substâncias em concentrações cada vez menores tem sido um grande desafio na química (Franzoi *et al*, 2011) e as metodologias e técnicas que permitam isso são cada vez mais necessárias em função da possibilidade de aplicação em diferentes áreas como, por exemplo, a forense, a médica, a ambiental, a industrial e outras. A Ciência e Tecnologia de Materiais tem grande importância para o desenvolvimento destas metodologias e técnicas, pois os compostos nela estudados são extremamente promissores para tal aplicação.

Um material existe quando uma substância ou mistura de substâncias possui, devido a pelo menos uma de suas propriedades, uma função em potencial (possui uma aplicação/utilidade) (Zarbin, 2007). Existe uma relação direta entre a Química e os materiais, pois há uma integração entre a propriedade observada e o enfoque atômico/molecular, que é particularidade da área de Química. Sendo assim, o estudo da estrutura, da reatividade, da síntese (preparação) e a caracterização de um composto com uma função em potencial é extremamente necessário para compreender suas propriedades e aplicações (Zarbin, 2007).

Dentro desta grande área há o estudo dos nanomateriais, que é uma área de conhecimento consolidada no final do século XX e conhecida como Nanociência e Nanotecnologia (Zarbin, 2007). Um nanomaterial é um material com “dimensões intermédias entre as das moléculas e as das partículas submicrométricas” (Martins e Trindade, 2012). É um material sólido que possui pelo menos uma dimensão abaixo de um *tamanho crítico*, tamanho em que as propriedades do material tal qual são conhecidas para tamanhos convencionais (sólido estendido - *Bulk*), começam a sofrer alterações que são diretamente dependentes tanto do tamanho quanto da forma e composição do material.

Essa modificação no comportamento ocorre devido a efeitos de tamanho e de superfície, produzidos por efeitos quânticos. Quanto menor for o tamanho do material, maior será a sua área superficial, sendo que essa razão superfície/volume em um nanomaterial é bastante alta. A figura 1, a seguir, mostra a evolução da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo observando então a relação superfície/volume.

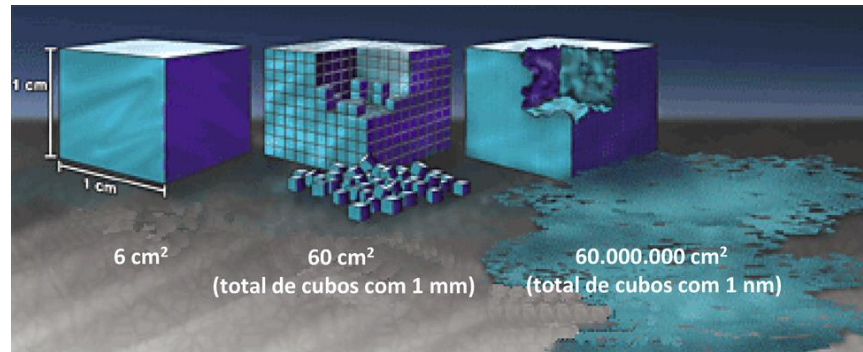


Figura 1: Evolução da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo.

Fonte: Martins e Trindade (2012, P. 1435).

Em nanopartículas (NPs) metálicas essas novas propriedades advindas do tamanho extremamente reduzido envolvem propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas, e por isso elas podem ter diversas aplicações como: construção de sensores, microeletrônica, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas, entre outras (Melo Jr. *et al*, 2012). Neste trabalho buscou-se foco nas propriedades ópticas destas NPs metálicas, pois nelas as modificações nas propriedades ópticas frente à diminuição de tamanho são fortemente identificadas.

O tipo principal de excitação óptica que ocorre em NPs de alguns metais são as oscilações coletivas dos elétrons da banda de valência. Tais oscilações coerentes na interface do metal com o meio dielétrico são chamadas de plásmons superficiais (Atkins *et al*, 2008). Essa banda plásmom é decorrente da alta razão superfície/volume destas NPs e tal oscilação dos elétrons de condução ocorre devido a uma resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo (Oliveira, 2005). Na figura 2 tem-se esquematizado a representação da oscilação coletiva dos elétrons de superfície de uma nanoesfera frente à aplicação de um campo eletromagnético externo.

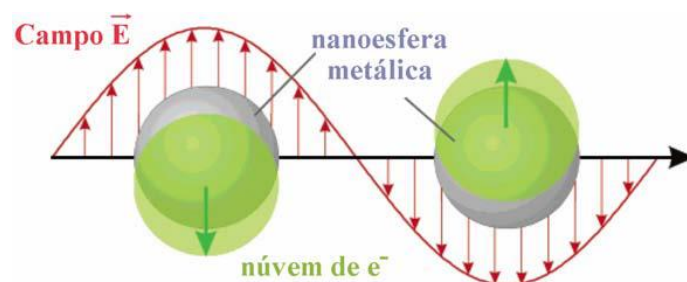


Figura 2: Representação da oscilação plásmom para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula.

Fonte: Oliveira (2005, P.11)

O comprimento de onda dessas oscilações plásmon depende de diversos fatores como: tamanho médio, forma e meio em que as NPs se encontram, ou seja, em NPs metálicas o máximo dessa absorção pode ser modificado em função do meio que as circunda. NPs de ouro, prata e cobre tem suas absorções plásmon na região visível do espectro eletromagnético, em regiões distintas bem definidas para cada material, tamanho médio e formato. Para as NPs de prata, utilizadas neste trabalho, geralmente o “máximo varia de 400 a 670 nm” (Oliveira, 2005). A figura 3 mostra como o tamanho médio e forma das NPs altera o comprimento de onda de oscilação da banda plásmon, visto pela alteração da cor das NPs quando em dispersão.

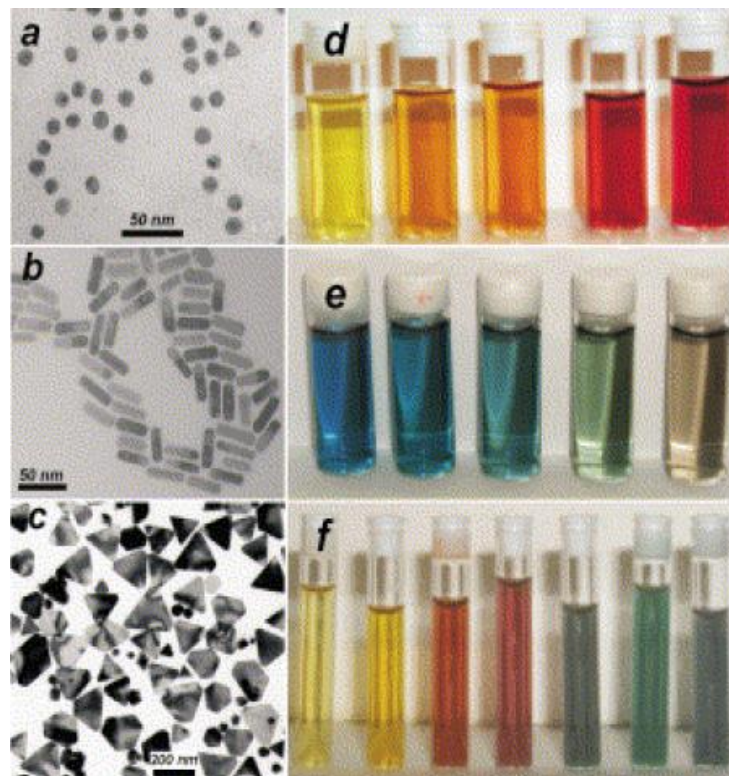


Figura 3: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão a) de nanoesferas de ouro b) de nanobastões de ouro c) e de nanoprismas de prata. Variação das cores (comprimento de onda) das dispersões em função do d) aumento do diâmetro das nanoestruturas, e) aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e f) aumento no tamanho lateral dos prismas.

Fonte: Oliveira (2005, P. 13)

Devido a esses fatores, propomos que os sensores baseados em fibras ópticas podem ter sua sensibilidade e seletividade melhoradas em função da deposição de NPs metálicas sobre sua superfície. Portanto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar NPs de Prata suportadas em sílica, com controle

de tamanhos bem como da quantidade das NPs suportadas, visando construir um sistema modelo para o crescimento das NPs em um substrato de sílica (posteriormente fibra óptica) para futura aplicação em um sensor óptico, obtendo suas características de detecção e quantificação melhoradas.

A escolha da pratanesta proposta se deu em função tanto das suas propriedades ópticas quanto do baixo custo do reagente precursor das NPs quando comparado ao ouro, outro sistema frequentemente utilizado em estudos semelhantes. Já a lamina de sílica foi escolhida como substrato em função da semelhança na composição, estrutura e superfície da sílica com a da fibra óptica. Poucos trabalhos foram desenvolvidos nesta área, o que torna este tema inovador e complexo, e com um potencial fantástico de possibilidades de aplicações.

Para o crescimento dessas NPs de prata suportadas no substrato de sílica fez-se inicialmente uma limpeza meticulosa seguido de tratamento químico da superfície da sílica, com posterior funcionalização dessa superfície com o composto 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). O APTES, com o agrupamento amino livre, tem a função de capturar o metal (via ligação química), depositando-o assim na superfície do substrato. Na tentativa de se controlar tamanho e quantidade de NPs depositadas na superfície do substrato foram feitos estudos da variação da concentração dos precursores no material final obtido.

Após as deposições as amostras foram caracterizadas com auxílios das seguintes técnicas: Espectroscopia de Absorção no UV-Vis, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 NANOMATERIAIS

Os materiais têm as suas propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc) fortemente dependentes do tamanho das partículas que os compõem, ou seja, as propriedades manifestam-se como as conhecemos a partir de um tamanho crítico (Zarbin, 2007). Abaixo do tamanho crítico estas propriedades são diferentes, ou seja, um material de escala nanométrica que têm pelo menos uma de suas dimensões abaixo deste tamanho crítico, possui características diferentes de quando em tamanho convencional. Este material é chamado de nanomaterial.

O tamanho crítico varia conforme o material e conforme a propriedade em questão, ou seja, para cada propriedade em um mesmo material há um tamanho crítico e para materiais diferentes há tamanhos críticos para mesma propriedade. Abaixo desse tamanho, o formato do material (esférico, bastão, prismático, etc) também confere a ele características diferentes (Zarbin, 2007). O fato de se obter um material com características diferentes e novas apenas manipulando-se a sua dimensão gera infinitas possibilidades de aplicações e, portanto, um grande interesse do mundo científico (Zarbin, 2007).

Este efeito de tamanho é característico da matéria e se manifesta devido a vários motivos, e exemplos destes motivos são a alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas (Zarbin, 2007), “ou seja, a percentagem de átomos à superfície, relativamente ao número total de átomos na partícula, aumenta quando o tamanho diminui” (Martins e Trindade, 2012) determinando assim diversas propriedades.

Preparar nanomateriais estáveis que possam ser manipulados, dispersos, depositados sobre substratos sem perder suas características é um desafio para a Química de Materiais, pois as nanopartículas são instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem. Por isso se faz necessário um controle rigoroso da síntese e caracterização, para o estudo das propriedades e aplicações em diferentes tamanhos, formas, composições, estruturas, cargas e funcionalidades destes nanomateriais.

## 2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E PROPRIEDADES ÓPTICAS

Quando ondas eletromagnéticas se propagam ao longo de uma interface metal/meio dielétrico, cria-se um campo eletromagnético acoplado de maneira coerente à oscilação dos elétrons da banda de condução. As energias destas oscilações são quantizadas e os respectivos quanta de energia são chamados de plásmons de superfície - SP (Martins e Trindade, 2012).

Quando o diâmetro destas partículas metálicas é muito inferior ao comprimento de onda da radiação incidente, caso de uma nanopartícula, o campo elétrico induz a polarização de cargas, os elétrons livres na partícula são deslocados relativamente à rede catiônica do metal. A diferença na distribuição de cargas origina uma força restauradora, atração de Coulomb, gerando condições de ressonância em que a oscilação dos elétrons livres está em fase com a radiação eletromagnética (SPR – Surface Plasmon Resonance) – Ressonância Plásmon de Superfície (Martins e Trindade, 2012).

A frequência de oscilação é determinada por quatro fatores: densidade de elétrons, massa efetiva do elétron, a forma e o tamanho da distribuição de cargas (Kelly *et al*, 2002). Os colóides de cobre, ouro e prata têm a frequência de SPR na região visível do espectro eletromagnético (Martins e Trindade, 2012), o que lhes confere cores intensas.

As respostas ópticas de NPs metálicas (máximo em energia da banda de absorção) dependem de parâmetros como a função dielétrica do meio circundante e a distância entre NPs vizinhas. (Martins e Trindade, 2012). Para nanoestruturas de ouro, segundo Martins e Trindade, 2012, está estabelecido que em um meio em que a constante dielétrica é aumentada, a posição espectral da Ressonância de Plásmon de Superfície (banda plásmon) é desviada para maiores comprimentos de onda, pois há um enfraquecimento da força restauradora.

A figura 4 a seguir apresenta espectros de absorção de NPs coloidais de ouro evidenciando alguns fatores que afetam a frequência da banda plásmon, como tamanhos das NPs e o meio em que estão.

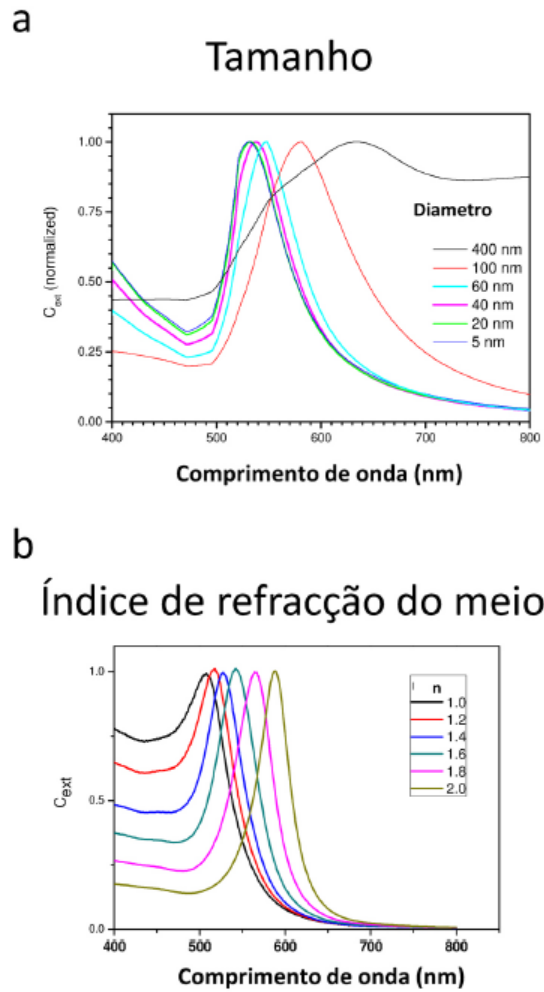


Figura 4: Espectros Ópticos evidenciando fatores que afetam a frequência de oscilação da banda plásmon, a) diâmetro das NPs de ouro e b) o índice de refração do meio em que as NPs se encontram. Fonte: Martins e Trindade (2012, P. 1437).

A ocorrência desta ressonância, absorção plásmon, gera várias possibilidades de aplicações para as NPs metálicas. Um exemplo de área em que podem ser diretamente aplicadas é na construção e melhoramento de sensores e biosensores, ou seja, utilizando NPs metálicas em um sensor, as mudanças na banda plásmon (intensidade, posição e largura) permitirão análises detalhadas em relação ao meio ao redor das NPs, sendo que as alterações podem estar diretamente relacionadas com a concentração de determinada espécie (Oliveira, 2005). Outro exemplo é a utilização do efeito SERS – Surface Enhanced Raman Scattering, descrito a seguir quando se fala da Espectroscopia Raman.

## 2.3 SENSOR ÓPTICO – FIBRA ÓPTICA

Nos sensores químicos de fibras ópticas, a fase sensora (transdutor químico) é constituída por um reagente imobilizado, sensível e preferencialmente seletivo a um dado analito, que gera o sinal óptico, o qual é relacionado à concentração da espécie de interesse. Os métodos se baseiam nas mudanças das propriedades ópticas do reagente imobilizado, o que gera um sinal, modulação de uma ou mais das seguintes propriedades: comprimento de onda, amplitude, fase ou polarização. (Pinheiro e Raimundo Jr., 2005).

“A nanotecnologia também está revolucionando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.” (Franzoi *et al*, 2011). Com NPs metálicas (ouro, prata ou cobre) constituindo a fase sensora, acredita-se na possibilidade de melhoramento da sensibilidade e seletividade permitindo análises de concentrações ainda menores, isso devido às propriedades ópticas dessas NPs comentadas no item anterior.

Neste trabalho, o crescimento das NPs de Prata, tratando-se de estudos preliminares, foi feito numa superfície de uma lâmina de sílica, pois a sua estrutura é semelhante à superfície da fibra óptica e muito mais fácil de manipular do que a tal fibra. Trata-se de um sistema modelo para que futuramente possa-se efetuar esse crescimento de maneira reproduzível na fibra e então aplicá-la no sensor e verificar seu funcionamento.

## 2.4 FUNCIONALIZAÇÃO

Para o crescimento de NPs metálicas em substrato de sílica faz-se necessário, além de limpeza e tratamento da superfície da lâmina, a funcionalização da mesma para que ocorra a deposição do metal. Os funcionalizantes mais utilizados são os aminosilanos devido a sua natureza bifuncional. (Zhu, Lerum e Chen, 2011). O utilizado neste trabalho de pesquisa foi o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Ele é um dos mais comumente utilizados como agentes de acoplamento de materiais como NPs metálicas à base de sílica, por causa da forte interação entre o agrupamento amino e a partícula metálica. (Howarter e Youngblood, 2006).

O trabalho de Acres *et al*, *Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed On Silanol-Terminated Silicon Surfaces*, publicado em 2012, mostra que esta reação de silanização é uma importante reação de modificação de

superfície e que uma importância particular é o fato do agrupamento amino, do APTES, ficar exposto à outras posteriores modificações. Neste trabalho utilizou-se como solvente para a solução de APTES, o tolueno (substância apolar), em uma proporção 2:2 (v:v). Os substratos de dióxido de silício (ou vidro borossilicato comum) foram, antes de serem mergulhados na solução de APTES, imersos em uma solução de acetona em ultrassom por 30 minutos, para remoção de contaminantes, e lavados com solução de água deionizada, secos sob uma corrente de  $N_2$  e colocados na solução piranha (conc.  $H_2SO_4/H_2O_2(3:1 (v/v))$ ) por 30 minutos para hidroxilação da superfície. O substrato então foi lavado em água deionizada, seco em corrente de  $N_2$  e mergulhado na solução, recém-preparada de APTES, por 20 minutos. Posteriormente o substrato foi lavado com tolueno anidro para retirar o excesso de reagente e foi aquecido em forno à temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos e armazenado em dessecador sob vácuo até o uso (Acrés *et al*, 2012). A figura 5 a seguir demonstra estas etapas seguidas pelos autores para funcionalização do substrato de sílica.

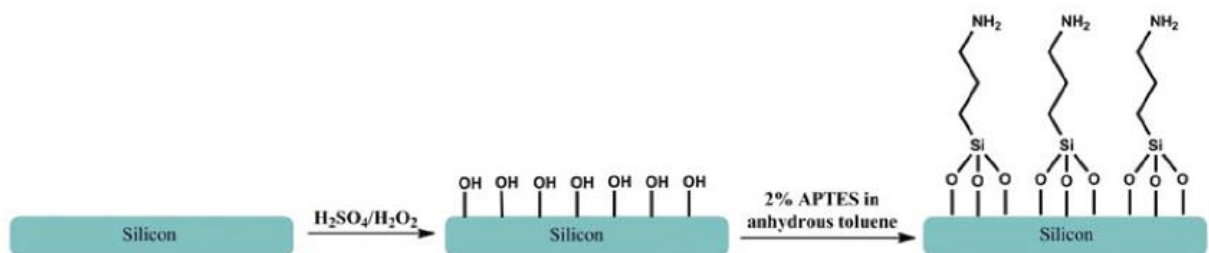


Figura 5: Hidroxilação do silício, dióxido de silício ou vidro pela solução 3:1 de  $H_2SO_4:H_2O_2$ , seguida da reação de silanização entre o APTES e a superfície hidroxilada. Fonte: (Acrés *et al.*, 2012).

Os resultados obtidos, com auxílio de técnicas de caracterização espectroscópicas permitiram a observação de forte existência de siloxanos perto da superfície da camada de APTES e uma pequena presença de agrupamentos amino. Entretanto os autores afirmam que, com variações nas condições de reação provavelmente pode-se aumentar a presença de agrupamentos amino expostos na superfície. Este trabalho serviu como base para a proposta do procedimento experimental de funcionalização do substrato de sílica deste projeto, porém com algumas modificações.

## 2.5 DEPOSIÇÃO

Foram encontrados trabalhos em que NPs metálicas foram suportadas em sílica, mas em substratos esféricos de sílica feitos pelo método de Stöber-Fink-Bohn, hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) seguida de policondensação dos  $\text{Si(OH)}_4$  formados, suspensão em etanol e amônia como catalisador (Stober, Fink e Bohn, 1968).

No trabalho de Zhong-Jie Jiang *et al*, publicado em 2005, *Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres*, as esferas de sílica foram funcionalizadas com o APTMS (3-aminopropiltrimetoxisilano) 95 %. Um mL dessa solução contendo esferas de sílica funcionalizadas e 5,7 mg do redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) foram adicionados a 98 mL de água deionizada e em seguida foi injetado 1 mL da solução aquosa de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3 - 2,54 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) e deixado reagir por 15 minutos. Na figura 6 temos uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra obtida neste trabalho (Jiang, Liu e Sun, 2005).

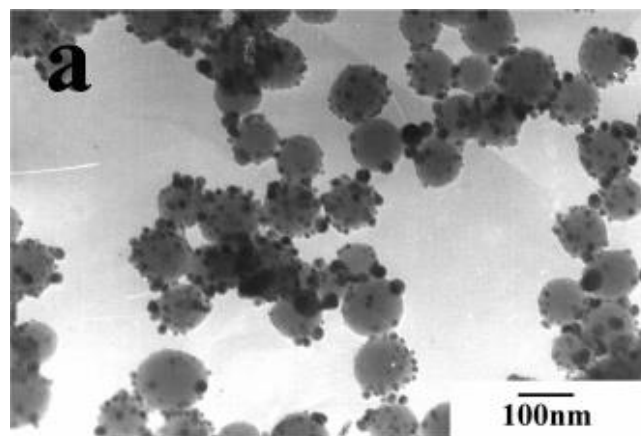


Figura 6: Imagem de MET de NPs de prata suportadas em esferas de sílica.  
Fonte: (Jiang, Liu *et al.*, 2005).

Outro trabalho que fez uso da deposição de NPs metálicas em esferas de sílica foi o de Oldenburg *et al*, *Nanoengineering of optical resonances*. Neste trabalho, os autores mostram a obtenção de novos nanocompósitos constituídos de um núcleo de sílica e de uma casca de NPs metálicas (neste caso de ouro) e relatam que, ao variar as dimensões relativas do núcleo e da casca, a ressonância óptica dessas nanopartículas pode ser variada ao longo de centenas de nanômetros de comprimento de onda, entre o visível e a região de infravermelho do espectro

eletromagnético (Oldenburg *et al.*, 1998). Constatou-se neste trabalho que variando-se a relação raio do núcleo/espessura da casca de 3 a 12, as ressonâncias previstas das NPs abrangem uma gama de 300 nm em comprimentos de onda, mostrado na figura 7 a seguir.

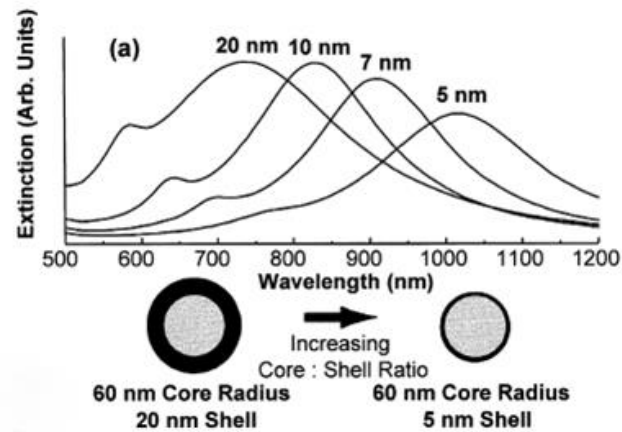


Figura 7: Ressonâncias ópticas teoricamente calculadas destes nanocompósitos (núcleo de sílica, casca de ouro) ao longo do intervalo da relação raio do núcleo/espessura da casca.  
Fonte: (Oldenburg *et al.*, 1998)

A figura 8 mostra imagens de MET das etapas de deposição de NPs de ouro em substrato esférico de sílica, deixando claro o controle minucioso do tamanho e da quantidade de NPs depositadas que os autores conseguiram.

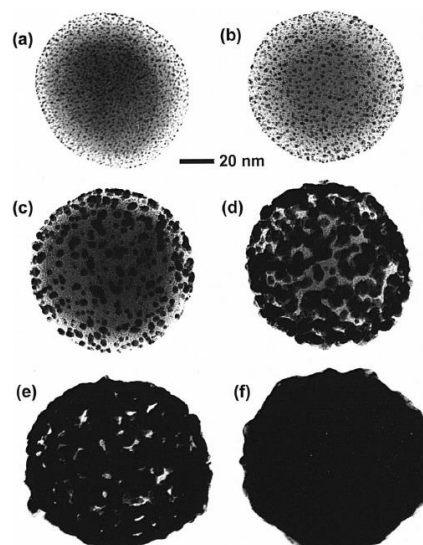


Figura 8: Imagens de MET das etapas de deposição de NP de ouro em esfera de sílica.  
Fonte: (Oldenburg *et al.*, 1998)

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A preparação de novos nanomateriais envolve uma etapa fundamental, relacionada com a caracterização e determinação de suas características e propriedades, realizadas com o auxílio de diferentes técnicas físico-químicas. Algumas delas serão brevemente descritas a seguir, com a finalidade de uma maior compreensão dos diferentes resultados buscados e obtidos no decorrer deste trabalho.

### **Espectroscopia de Absorção no UV-Vis**

Esta técnica “envolve a absorção da radiação ultravioleta/visível, que compreende a faixa de 180 a 780 nm, pela espécie, causando a promoção de elétrons do estado eletrônico fundamental ao estado excitado.” (Otubo, 2005). O espectro de absorção é dado pela razão da intensidade da radiação, que passa pela amostra e pela referência, nesta faixa de comprimentos de onda. (Otubo, 2005).

No caso de NPs metálicas de prata, ouro e cobre, tal técnica é fundamental, uma vez que tais metais, quando abaixo do tamanho crítico, apresentam absorções plásmon na região do espectro visível, que são relacionadas tanto com o tamanho médio quanto com a forma das mesmas. Assim, para nanopartículas metálicas “a espectroscopia no UV-VIS tornou-se uma maneira rápida de se sondar qualitativamente a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos através dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda plásmon.” (Oliveira, 2005).

### **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica de medida de energia de vibração, que difere da espectroscopia no infravermelho por ser uma técnica que mede espalhamento de luz. O que ocorre é a iluminação de uma pequena área do objeto de interesse com uma fonte monocromática de luz (radiação laser) que ao incidir no objeto, é espalhada em todas as direções. Uma pequena parcela é espalhada inelasticamente, e é essa parcela que traz informações sobre as vibrações das ligações.



“A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando” (Faria, 1997). Com isso podemos, por exemplo, deduzir como os átomos estão ligados, como é a geometria molecular, como as espécies químicas estão interagindo entre si e com o meio (Faria, 1997).

Em função de suas regras de seleção, modos relacionados ao metal, número de oxidação 0 ( $Me^0$ ), são proibidos em tal técnica espectroscópica (só são possíveis de serem vistos os sinais relacionados à vibração que provoca mudança na polarizabilidade da substância em estudo), sendo assim, pretende-se com tal técnica obter informações sobre o agente funcionalizante da sílica, o APTES, bem como de sua superfície antes e após os tratamentos prévios feitos no substrato.

Um aspecto importante relacionado com a Espectroscopia Raman é que “a presença de superfícies metálicas nanoestruturadas apresenta a propriedade de intensificar o sinal Raman de moléculas adsorvidas por fatores da ordem de  $10^6$  vezes.” (Santana *et al*, 2006). Essa intensificação do sinal é chamada Efeito Raman Intensificado pela Superfície (SERS – Surface Enhanced Raman Scattering). Isso ocorre “quando a frequência da radiação incidente se aproxima ou coincide com a energia de uma transição eletrônica permitida da molécula, provocando a intensificação de alguns modos vibracionais” (da Costa, 2011). Este efeito pode ser explicado por dois mecanismos que atuam individualmente, o mecanismo eletromagnético e o químico. O primeiro está relacionado “com a intensificação do campo elétrico pela interação com os campos elétricos de superfícies metálicas nanoestruturadas” (da Costa, 2011) e o segundo está relacionado com “o aumento na seção de choque Raman (normalmente muito baixa) devido ao contato com a superfície metálica nanoestruturada” (da Costa, 2011).

“Do ponto de vista de análise química, os aspectos mais interessantes da técnica SERS são *sensibilidade* e *seletividade*.” (Santana *et al*, 2006). “Cu, Ag e Au mostram-se os substratos mais eficientes em experimentos SERS, devido ao fato da absorção do plásmon de superfície desses metais situar-se na região do visível, onde geralmente se encontram os comprimentos de onda das linhas de laser disponíveis em espectrômetros Raman.” (Sant’Ana, Corio e Temperini, 2006).

## Difração de Raios-X

Observam-se pela técnica de difração de raios X (DRX) apenas sinais relacionados com materiais cristalinos, sendo que esta técnica define-se no fato de que “ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração” (Albers *et al*, 2002). Isso ocorre segundo a lei de Bragg (equação 1) em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar entre os planos atômicos presentes no cristal, e  $\theta$  é o ângulo de difração, “que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram” (Albers *et al*, 2002). O alargamento dos picos observados nos difratogramas é acarretado pelo tamanho dos cristalitos, o que permite, em alguns casos, estimar o tamanho médio dos cristais presente na amostra. “A partir da equação de intensidade do feixe espalhado, podemos associar a largura à meia altura do pico (Full Width at Half Maximum – FWHM) com o tamanho da partícula que o espalhou” (Silva, 2011). E esta relação é conhecida como equação de Scherrer (equação 2) em que  $\beta$  é a FWHM em radianos do pico em questão,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\varepsilon$  é o tamanho médio do cristal na direção correspondente ao dado pico de Bragg e  $c$  é uma constante adimensional que depende do material estudado e das condições de medida” (Silva, 2011).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{EQ. 1}$$

$$\beta = \frac{c\lambda}{\varepsilon \cos\theta} \quad \text{EQ. 2}$$

## **Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão tem se mostrado a mais adequada na obtenção de imagens diretas de NPs, possibilitando a determinação de sua distribuição de tamanho, além de sua estrutura cristalina em função da passagem do feixe de elétrons através da amostra. (Otubo, 2005). “Nesta técnica, uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme.” (Otubo, 2005). O feixe de elétrons é gerado por um canhão de elétrons através da emissão termo-iônica ou emissão de campo. Um sistema com dois estágios de lentes condensadoras permite a variação da abertura de iluminação e a área da amostra que será iluminada. O sistema de imagens consiste de lentes objetivas, lentes intermediárias, tela de visualização e uma câmera (Otubo, 2005).

Os elétrons interagem fortemente com os átomos através de espalhamento elástico e inelástico, sendo que os elásticos são os mais importantes. No espalhamento elástico ocorre mudança na direção do elétron primário (proveniente do feixe), mas sem perda detectável de energia. Em baixos ângulos há maior probabilidade de ocorrer espalhamento. O espalhamento inelástico é qualquer processo em que os elétrons primários perdem energia (quantidade detectável). (Otubo, 2005).

Se uma amostra é fina o suficiente para formar uma imagem de MET, assume-se que, com exceção dos elétrons retroespalhados, os elétrons primários atravessaram a amostra. Nas imagens de campo claro, em ausência de amostra, a imagem tem fundo claro. Se a amostra for cristalina, a difração do feixe de elétrons tem a sua intensidade aumentada em ângulos particulares (lei de Bragg). Na imagem de campo escuro se a amostra for removida, o fundo ficará escuro. A MET tem desvantagens no preparo de amostras, pois precisa-se de amostras contendo partículas bastante finas para possibilitar sua visualização.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho está centrado no crescimento de nanopartículas de prata em substratos de sílica para futura aplicação como sistema modelo na deposição em superfície de fibra óptica, bem como a caracterização deste material para análise de suas principais características.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Limpeza minuciosa da lâmina de sílica utilizada como substrato via tratamentos como lavagem, aquecimento e oxidação controlada;
- 2) Hidroxilação da superfície da sílica, ou seja, a criação de silanóis na superfície da sílica, para uma funcionalização adequada;
- 3) Funcionalização da superfície com APTES para uma deposição adequada da prata na superfície do substrato;
- 4) Crescimento de NPs de prata na superfície da sílica através redução do sal metálico previamente depositado na superfície do substrato;
- 5) Tentativa de controle do tamanho das NPs variando através as concentrações das soluções de cada um dos reagentes;
- 6) Caracterização físico-química das diferentes amostras produzidas.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes, materiais e equipamentos de caracterização que foram utilizados no desenvolvimento do Trabalho de Conclusão de Curso estão relacionados no quadro 1 a seguir.

Reagentes	Materiais	Equipamentos de Caracterização
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Água deionizada</li> <li>• Detergente EXTRAN – 20 %</li> <li>• APTES - 3-aminopropiltriétoxissilano</li> <li>• <b>(ACROS)</b></li> <li>• AgNO<sub>3</sub> – nitrato de prata <b>(VETEC)</b></li> <li>• NaBH<sub>4</sub> – boridreto de sódio <b>(MERCK)</b></li> <li>• HNO<sub>3</sub> – ácido nítrico <b>(ALPHATEC)</b></li> <li>• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ácido sulfúrico <b>(ALPHATEC)</b></li> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – peróxido de hidrogênio <b>(VETEC)</b></li> <li>• C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> – tolueno <b>(CARBO ERBA REAGENTES)</b></li> <li>• C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O – acetona <b>(VETEC)</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lâmina de sílica (mínimo 10) <b>(MICROSCOPE SLIDES FROSTED)</b></li> <li>• Béquer (50 mL) (mínimo 5)</li> <li>• Vidro de relógio (mínimo 2)</li> <li>• Espátula (mínimo 2)</li> <li>• Chapa de aquecimento (1) <b>(FISATOM)</b></li> <li>• Ventilador com ar quente (1)</li> <li>• Estufa (1) <b>(MAX)</b></li> <li>• Luvas de borracha/látex (uma caixa)</li> <li>• Pipetas graduadas (10 mL(5), 5mL(5) e 1 mL(5))</li> <li>• Micropipeta (mínimo 1)</li> <li>• Balão Volumétrico (50 mL)(6)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectrômetro UV-Vis (UTFPR)</li> <li>• Microscópio Eletrônico de Transmissão (UFPR)</li> <li>• Difratorômetro de Raios X (UFPR)</li> <li>• Espectrômetro Raman (UFPR)</li> </ul>

Quadro 1: Reagentes, Materiais e Equipamentos de Caracterização relacionados.

### 4.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A apresentação das lâminas de sílica utilizadas neste trabalho e a descrição de todas as etapas de limpeza, preparação, funcionalização e de deposição são mostradas a seguir.

## Lâmina de Sílica

Como substratos para a deposição das NPs de Prata foram utilizadas lâminas de sílica com tamanho aproximado de 2,5 x 7,5 cm e marca MICROSCOPE SLIDES FROSTED. A seguir, na figura 9, está uma fotografia de uma dessas lâminas.



Figura 9: Fotografia para comparação de tamanho das lâminas de vidro.

## Procedimento de Limpeza das lâminas

Um procedimento de limpeza feita imediatamente antes do uso foi realizado. Esse processo iniciou-se com uma lavagem com detergente comum, seguido de lavagem a quente (entre 90 °C e 100 °C – até fervura) com detergente EXTRAN (20%) por um período de duas horas. Posteriormente lavou-se com solução de ácido nítrico (0,2 mol/L) a quente (95 °C – até fervura) por um período de três horas. As lâminas lavadas foram armazenadas em solução de ácido nítrico (0,2 mol/L).

O fluxograma a seguir, na figura 10, demonstra as etapas de limpeza da lâmina de sílica. E a imagem (figura 11) ilustra esta parte do procedimento experimental.

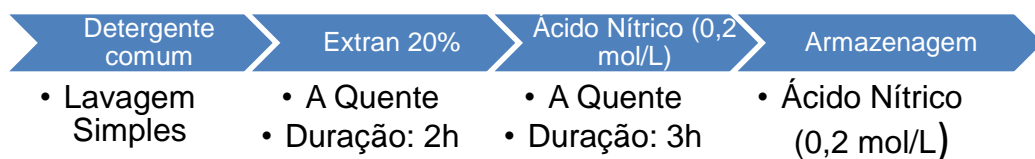


Figura 10: Fluxograma: Etapas de Limpeza das Lâminas.



Figura 11: Ilustração do procedimento de lavagem das lâminas.

## Preparação da Superfície da Lâmina

Antes de serem utilizadas, as lâminas (armazenadas em solução a 2% de ácido nítrico) foram enxaguadas com água deionizada e posteriormente mergulhadas em solução “piranha” (ácido sulfúrico/peróxido de hidrogênio na proporção de 2:1 em volume) por um período de 30 minutos. Depois foram novamente enxaguadas com água deionizada, acetona e secas com ar quente. Posteriormente as lâminas foram acondicionadas em estufa por um período de vinte quatro horas na temperatura de 250 °C para tratamento térmico, para retirada de água adsorvida na superfície, pois a presença desta pode hidrolisar o funcionalizante e comprometer a funcionalização, próxima etapa.

A figura 12 abaixo demonstra, em um fluxograma, as etapas de preparação da superfície da lâmina após lavagem para posterior deposição.

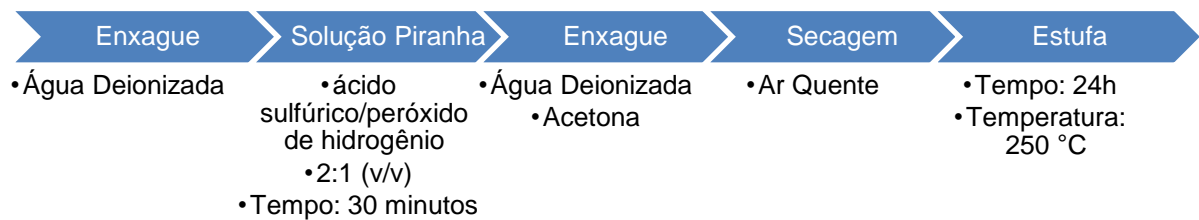


Figura 12: Fluxograma: Etapas de Preparação da Superfície das Lâminas para Funcionalização.

## Funcionalização

As soluções de funcionalização com APTES foram preparadas imediatamente antes do uso, utilizando-se tolueno como solvente. Utilizou-se 50 mL de solução em um béquer de 50 mL, que é o suficiente para mergulhar cerca de 2/3 da lâmina a ser funcionalizada. Três concentrações diferentes foram utilizadas, sendo a mais concentrada (+) de 0,5 mol/L, a intermediária (±) de 0,05 mol/L e a menos concentrada (-) de 0,005 mol/L.

As lâminas previamente limpas como descrito anteriormente, foram deixadas nas soluções +, ± e - por um período de 3 horas e posteriormente retiradas e lavadas com tolueno, para a retirada do excesso de agente funcionalizante (APTES).

**Deposição de Ag<sup>+</sup> (fonte: AgNO<sub>3</sub>):**

As soluções de AgNO<sub>3</sub> em água foram preparadas também em três concentrações distintas, sendo a mais concentrada (+) de 0,05 mol/L, a intermediária (±) de 0,005 mol/L e a menos concentrada (-) de 0,0005 mol/L. Foram preparados 50 mL de solução e colocadas em um béquer de 50 mL, tal qual descrito para a etapa anterior (funcionalização com APTES).

**Solução redutora (NaBH<sub>4</sub>):**

Uma única solução de 0,1 mol/L, ou o dobro da concentração máxima da solução de prata empregada, de boridreto de sódio foi preparada imediatamente anterior ao uso, onde as lâminas previamente funcionalizadas e com a prata depositada (com as diferentes concentrações de APTES e AgNO<sub>3</sub>) são mergulhadas por um período de uma hora, sendo posteriormente retiradas e lavadas com água destilada.

#### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após procedimentos de limpeza e preparação da superfície das lâminas, funcionalizou-se a superfície destas com o composto orgânico APTES (3-aminopropil-trietoxissilano) e depois se depositou prata metálica sobre a superfície. O processo de limpeza é feito para retirar todos os contaminantes e resíduos da superfície, e a solução piranha e o calor têm a função de formar, na superfície da lâmina de sílica, hidroxilas (-OH) criando sítios para ligar as moléculas de APTES.

A funcionalização com o composto orgânico é necessária para a deposição do metal na superfície da sílica. O silício se liga aos oxigênios das hidroxilas existentes na superfície do vidro e o agrupamento amino que fica na outra extremidade é responsável por aprisionar o cátion prata. Os processos de hidroxilação e funcionalização são esquematizados na figura 13 a seguir.



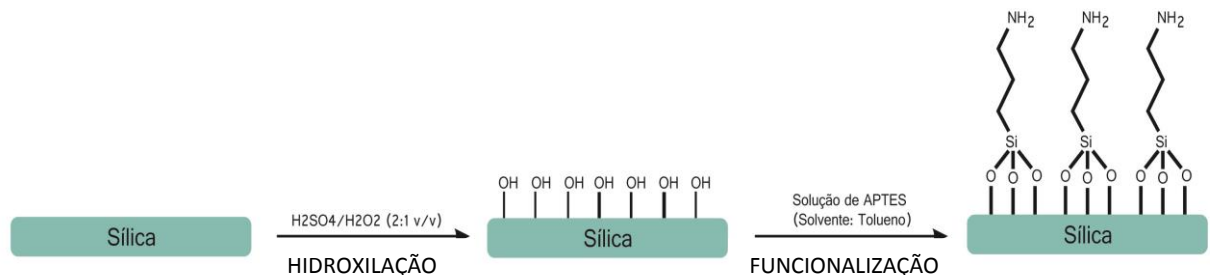


Figura 13: Procedimentos de hidroxilação e funcionalização da lâmina de sílica.  
Fonte: (Acres *et al*, 2012).

A prata metálica é então obtida pela reação do boroidreto de sódio com o nitrato de prata, conforme a equação 3 (em suporte) mostradas a seguir.



(Fonte: Matsushita *et al*, 2012 - modificada).

Um esquema de coordenação do cátion Ag<sup>+</sup> pelo agrupamento amino do APTES, reação ácido-base de Lewis, e redução é apresentado a seguir na figura 14.

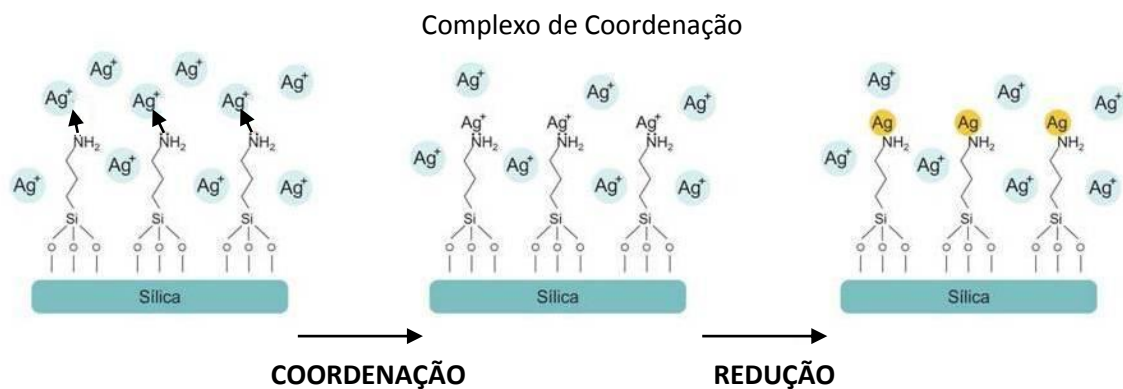


Figura 14: Esquema de coordenação do íon prata e redução para prata metálica, na superfície da lâmina de sílica.

As amostras são denominadas **A, B, C, D, E, F, G, H** e **I** e os brancos são denominados **1, 2, 3, 4, 5** e **6**. Todos são feitos conforme a tabela 1 a seguir. As amostras **A, B** e **C** são lâminas funcionalizadas na solução mais concentrada de APTES (+). As lâminas **D, E** e **F** foram funcionalizadas na solução de concentração intermediária de APTES (±) e as lâminas **G, H** e **I** foram funcionalizadas na solução

de menor concentração de APTES (-).As lâminas **A**, **D** e **G** foram depositadas na solução mais concentrada de prata (+), as lâminas **B**, **E** e **H** na solução intermediária ( $\pm$ ) e as lâminas **C**, **F** e **I** na solução de prata de menor concentração (-).

Tabela 1: Brancos e Amostras e todos os procedimentos que cada um passa.

		LIMPEZA	SOLUÇÃO “PIRANHA”	CALOR (ESTUFA)	APTES*	PRATA*
<b>Brancos</b>	<b>1</b>					
	<b>2</b>	X				
	<b>3</b>	X	X			
	<b>4</b>	X	X	X		
	<b>5</b>	X	X	X	+	
	<b>6</b>	X	X	X	$\pm$	
<b>Amostras</b>	<b>A</b>	X	X	X	+	+
	<b>B</b>	X	X	X	+	$\pm$
	<b>C</b>	X	X	X	+	-
	<b>D</b>	X	X	X	$\pm$	+
	<b>E</b>	X	X	X	$\pm$	$\pm$
	<b>F</b>	X	X	X	$\pm$	-
	<b>G</b>	X	X	X	-	+
	<b>H</b>	X	X	X	-	$\pm$
	<b>I</b>	X	X	X	-	-

\* + solução mais concentrada,  $\pm$  solução intermediária, - solução menos concentrada

O branco **1** é a lâmina bruta, o branco **2** é a lâmina limpa, o **3** é a lâmina limpa e tratada na “solução piranha”, o **4** é lâmina limpa, tratada na solução piranha e pelo calor (estufa), o **5** é a lâmina limpa, tratada com solução “piranha” e calor (estufa) e funcionalizada na solução mais concentrada de APTES (+). O **6** é a lâmina limpa, tratada na solução “piranha” e no calor (estufa) e funcionalizada na solução intermediária de APTES ( $\pm$ ). Um fluxograma de todo o procedimento experimental é mostrado na figura 15, a seguir.

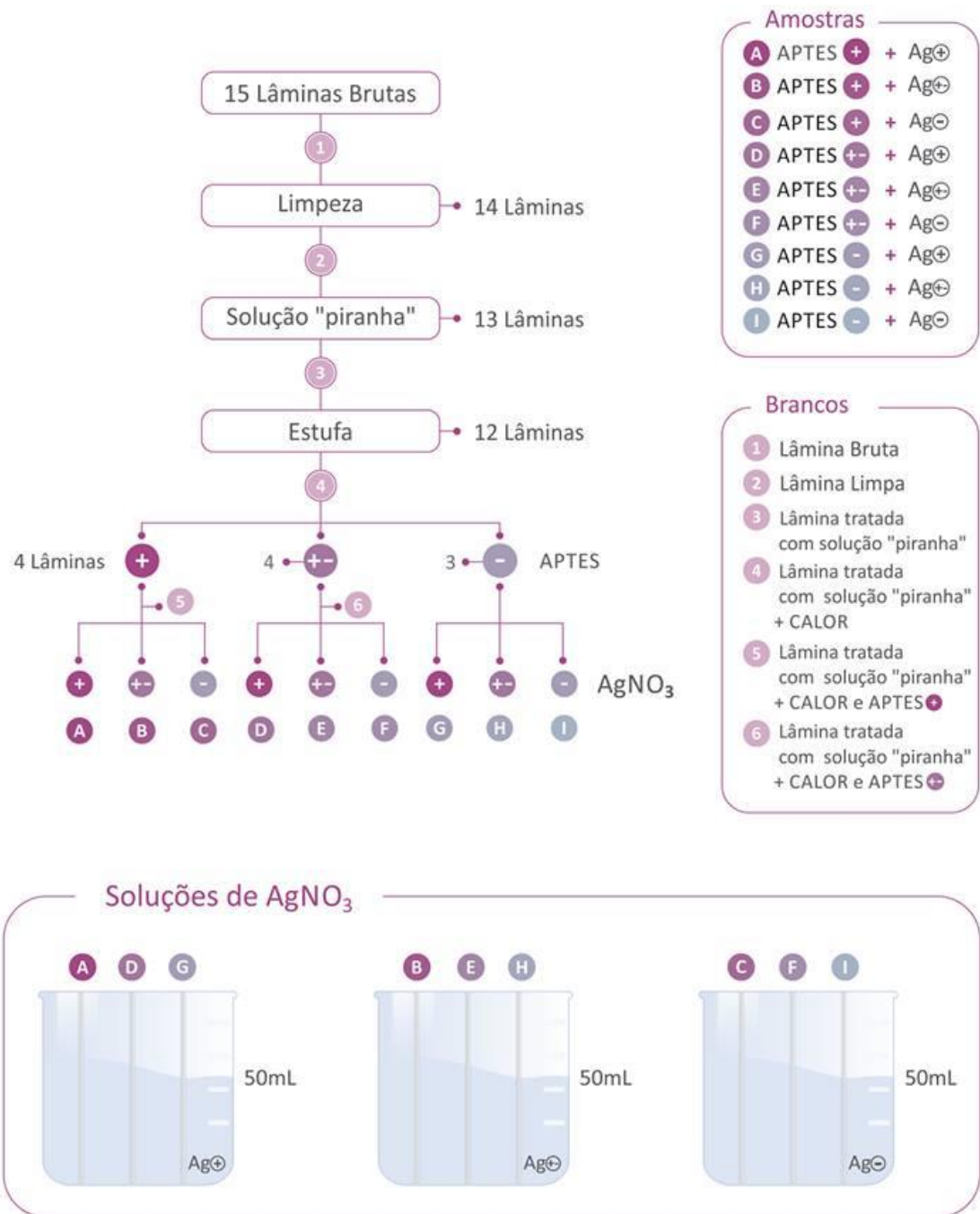


Figura 15: Fluxograma de todo procedimento experimental.

#### 4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

**Espectroscopia de Absorção no UV-Vis:** As evidências da existência da banda *plasmon* foram obtidas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 *Scinco S-1100*, na região de 200 a 900 nm, porém foram utilizados os resultados obtidos a partir de 300 nm a 800 nm. As análises foram feitas nas próprias placas, utilizando como branco a lâmina branco 1, em modo de transmitância. Foram feitas análises de todas as amostras, de **A a I**.

**Espectroscopia Raman:** As análises relativas à espectroscopia Raman foram obtidas utilizando o equipamento *Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000*, acoplado a um microscópio óptico. O equipamento tem resolução espacial de 1,5  $\mu\text{m}$ , tendo como fonte de excitação um laser de Ar (514,8 nm), com potência do laser de 0,2 mW, e as análises foram feitas diretamente nas lâminas, sendo que a faixa espectral a ser analisada foi de 180 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com acumulações variando entre 1 e 150. Antes de qualquer leitura, foi feito o espectro de um padrão, no caso, silício, para verificar o alinhamento do equipamento. Foi usado o laser verde 514 nm, com 1% da potência do laser pra ver todas as amostras, de **A a I**, e os brancos de **1 a 6**.

**Difração de Raios X:** Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de 0,2°.min<sup>-1</sup> e acumulação para leitura a cada 0,02 segundos. Para algumas amostras foi utilizado um acessório de ângulo rasante THA 1101 com  $\theta = 0,1^\circ$ . As leituras foram feitas diretamente nas lâminas.

**Microscopia Eletrônica de Transmissão:** Para as amostra **A** e **C**, uma parte da lâmina contendo o filme foi triturada e dispersa em acetona. Depois de feitas as dispersões pingaram-se uma gota de cada dispersão em quatro grades distintas de cobre recobertas com filme de carbono, esperou-se até que o solvente evaporasse, então foram feitas as leituras em modo baixa resolução, no equipamento JEOL JEM 1200 (CME-UFPR), com voltagem de 110 kV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No preparo das amostras foram feitas uma lavagem, o tratamento da superfície, funcionalização (APTES) e coordenação do cátion prata pelo funcionalizante e a redução do cátion prata para prata metálica pela ação do redutor, boroidreto de sódio, como descrito anteriormente. A figura 16 a seguir ilustra o momento da redução, a cor amarelada da solução indica um excesso de prata sendo reduzido na solução.

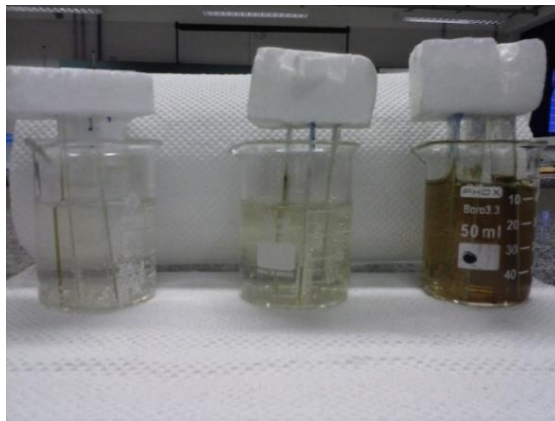


Figura 16: Imagem ilustrativa da redução do cátion prata pela ação do  $\text{NaBH}_4$ .

Após o procedimento de redução do cátion prata a prata metálica ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ) a lâmina rapidamente adquiriu uma coloração amarelada que evidenciou a formação de NPs de prata em sua superfície, o que segundo alguns autores (como Solomon *et al*, 2007), indica a síntese de NPs de prata com crescimento controlado. A partir de uma aglomeração a coloração passa de amarela para marrom, depois violeta e então prata. As fotos a seguir, figuras 17, 18, 19 e 20, mostram as amostras e brancos obtidos.

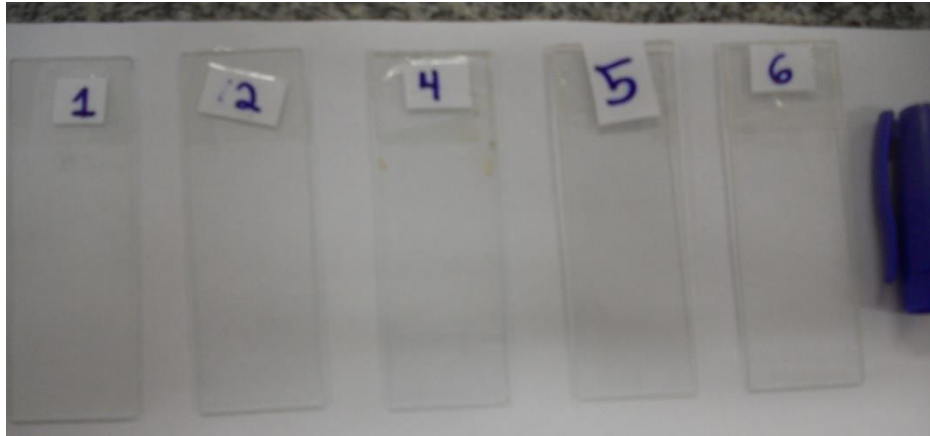


Figura 17: Foto dos Brancos.

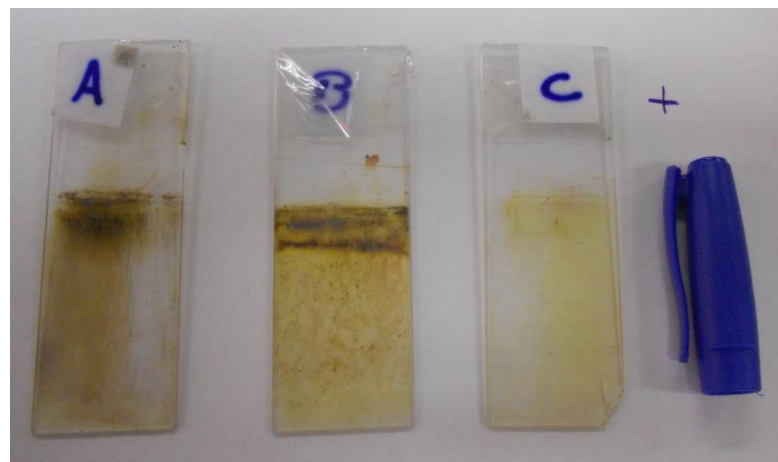


Figura 18: Foto das amostras A, B e C.

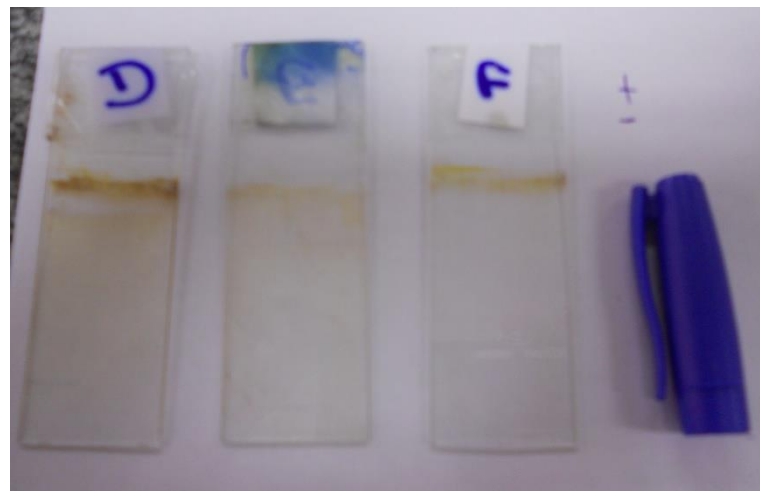


Figura 19: Foto das amostras D, E e F.

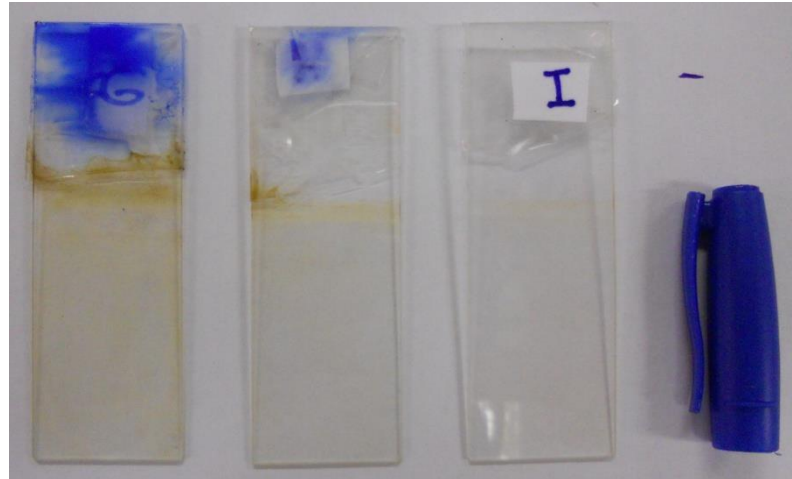


Figura 20: Foto das amostras **G**, **H** e **I**.

## 5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

Como visto anteriormente NPs metálicas, de ouro, prata e cobre, têm a sua absorção plásmon na região do visível do espectro eletromagnético e, portanto, a espectroscopia UV-Vis pode ser utilizada para detectar a existência dessas NPs nas amostras, bem como estimar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das mesmas. “O máximo de absorção no espectro UV-Vis dessas soluções está relacionado ao tamanho médio das partículas, enquanto que a largura da banda de absorção relaciona-se à dispersão das mesmas” (Marciano, 2008), variação de tamanho.

As nanopartículas que possuem menor diâmetro tendem a ter o comprimento de onda do máximo de absorção deslocado para a região do espectro de luz do ultravioleta, enquanto um aumento do tamanho médio das nanopartículas é seguido por um deslocamento para a região do espectro de luz do vermelho (Andrade *et al*, 2012).

Sabendo-se disso, foram feitos espectros de absorção na região UV-Vis nos seguintes comprimentos de onda: de 300 nm a 800 nm, pois tem-se conhecimento que a prata em escala nanométrica tem o seu máximo de absorção plásmon

variando de 400 a 670 nm (Oliveira, 2005). Todas as amostras, de **A** a **I**, foram caracterizadas sendo o branco a lâmina **1** (lâmina bruta).

Os espectros abaixo, figura 21, são referentes às amostras **A**, **B** e **C**. Amostras que foram funcionalizadas na maior concentração de APTES (**APTES+**) tendo a concentração de nitrato de prata variada em **Ag+**, **Ag±** e **Ag-**, respectivamente.

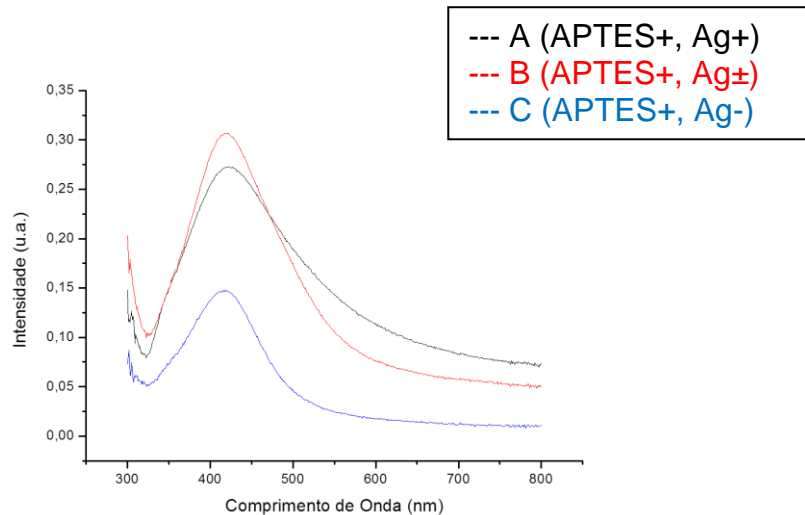


Figura 21: Espectros UV-Vis das amostras **A**, **B** e **C**.

Como podemos observar, as três amostras resultam em bandas de plasmon de superfície na região entre 400 e 500 nm, caracterizando a existência de NPs de prata em sua superfície. Após uma regressão da curva, gaussiana, obteve-se os máximos de absorção e a largura à meia altura da banda (Full Width at Half Maximum – FWHM).

A figura 22 a seguir mostra a gaussiana do espectro referente à amostra **A**, em que o máximo de absorção está em, aproximadamente, 437,6 nm e a largura à meia altura da banda é de aproximadamente 151,2 nm. Para as amostras **B** e **C** os máximos de absorção são respectivamente de, aproximadamente, 428,4 nm e 413,8nm e a largura a meia altura para **B** e **C**, respectivamente, são de 138,2 nm e 120,7nm (figura 23).



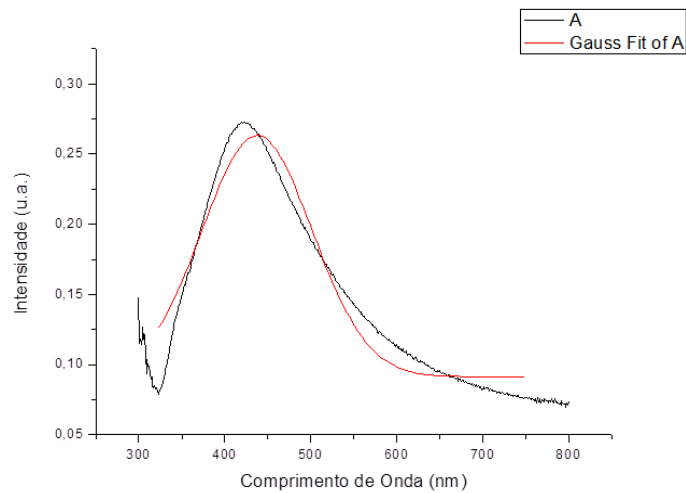


Figura 22: Espectro UV-Vis da amostra **A** e sua Gaussiana.

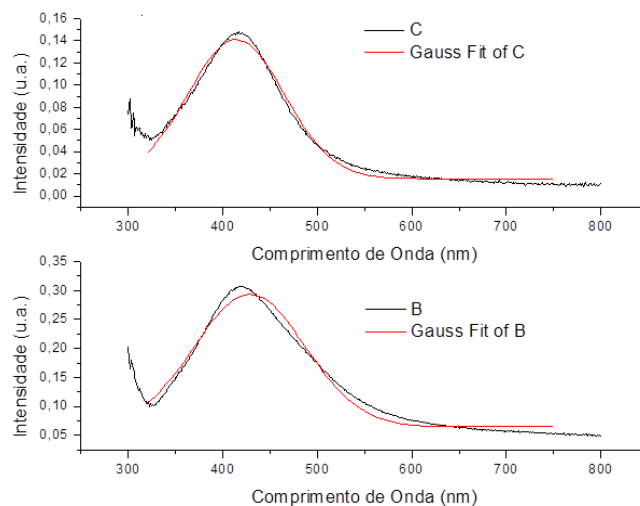


Figura 23: Espectros UV-Vis das amostras **B** e **C** e suas Gaussianas.

A amostra **A** tem o comprimento de onda do máximo de absorção maior que o da **B** que tem o comprimento de onda maior que o da **C** ( $437,6 > 428,4 > 413,8$ ) e tem a largura a meia altura maior que a de **B** que é maior que a de **C** ( $151,2 > 138,2 > 120,7$ ). Esses valores refletem o fato de que “com aumento do tamanho das partículas a banda de plasmon de superfície torna-se cada vez mais larga e desloca-se para comprimentos de onda maiores” (Melo Jr. *et al*, 2012). Na amostra **A** possivelmente há partículas maiores do que nas amostras **B** e **C**, ou seja, nela houve uma maior agregação e crescimento das NPs.

Outro detalhe interessante de ser observado nos gráficos anteriores é a altura das bandas (intensidade do sinal) que é relacionado com a quantidade/densidade de partículas existentes nas amostras. Nesse caso a altura da banda **B** é maior que a da **A** que é maior que a da **C** ( $0,23 > 0,17 > 0,12$ ). Isso implica na possibilidade de existir na amostra **B** maior quantidade de NPs do que nas amostras **A** e **C**. Outra possibilidade é o fato de que a prata, por ser um material bastante reativo, ao contato com o ar oxidar rapidamente e, portanto, a amostra **A** com maior tamanho de partículas (talvez algumas não mais em escala nanométricas) pode ter uma maior quantidade de óxidos de prata em sua superfície e conseqüentemente tenha um sinal da banda plasmon menor que o sinal da banda plasmon da amostra **B**.

Os espectros abaixo, figura 24, são referentes às amostras **D**, **E** e **F**. Amostras que foram funcionalizadas em APTES de concentração intermediária (**APTES $\pm$** ) tendo a concentração da solução de nitrato de prata variada em **Ag $^+$** , **Ag $\pm$**  e **Ag $^-$** , mais concentrada, intermediária e menos concentrada respectivamente.

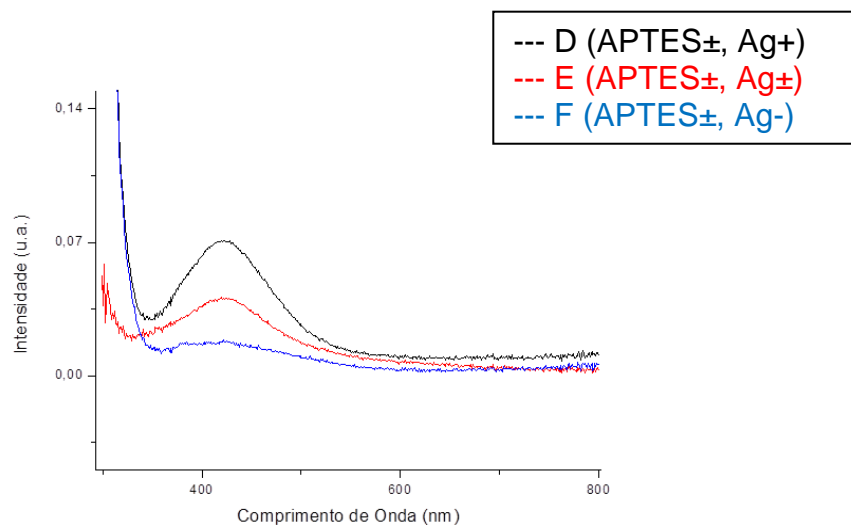


Figura 24: Espectros UV-Vis das amostras **D**, **E** e **F**.

Observa-se nestes espectros que com menor concentração de APTES há uma diminuição na quantidade de NPs na superfície, pois há uma diminuição na intensidade do sinal (0,06, 0,03 e 0,01, respectivamente) quando comparado com a figura 21 (**A**, **B** e **C** – **APTES $^+$** ). Após gaussianização os máximos de absorção encontrados nas amostras **D**, **E** e **F** são, respectivamente, 422,2 nm, 418,1 nm e 432,6 nm e a largura a meia altura encontrado para cada uma delas é,

respectivamente, 114,6 nm, 136,8 nm e 237,1 nm. Na figura 25 a seguir estão as regressões das curvas (gaussianas) dessas amostras.

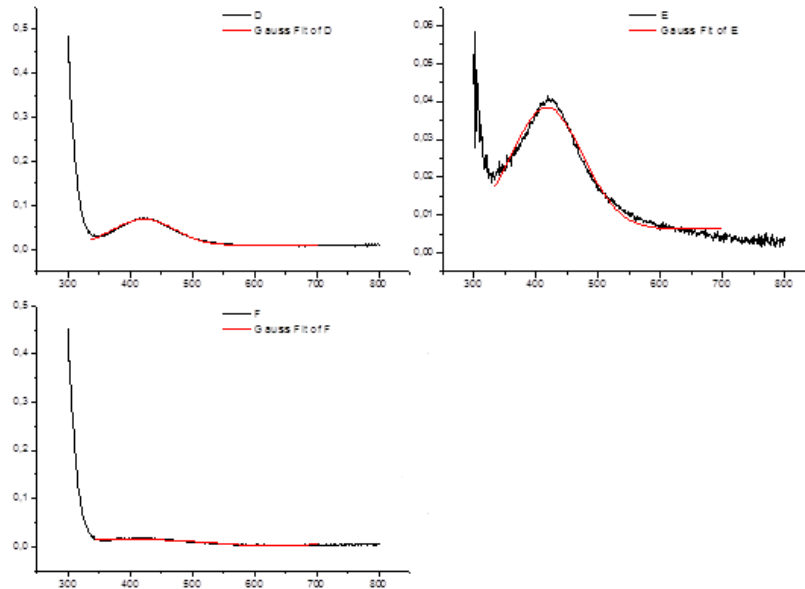


Figura 25: Espectro UV-Vis das amostras **D**, **E** e **F** e suas Gaussianas.

Notam-se nestes espectros que com uma menor quantidade de NPs depositadas há também uma maior dispersão de tamanhos (largura da banda é maior na amostra **E** do que na amostra **D**). Já, quanto à amostra **F**, os dados obtidos são de menor confiança e de difícil comparação, mas pode-se notar a menor intensidade do sinal e uma largura elevada da banda indicando pouca densidade de NPs e uma grande dispersão de tamanhos dessas.

Os espectros a seguir, na figura 26, são referentes às amostras **G**, **H** e **I**. Amostras que foram funcionalizadas em APTES de concentração menor (APTES-) tendo a concentração da solução de nitrato de prata variada em **Ag+**, **Ag±** e **Ag-**, respectivamente. Notam-se nestes espectros a diminuição ainda maior na intensidade do sinal quando comparadas as amostras **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F**.

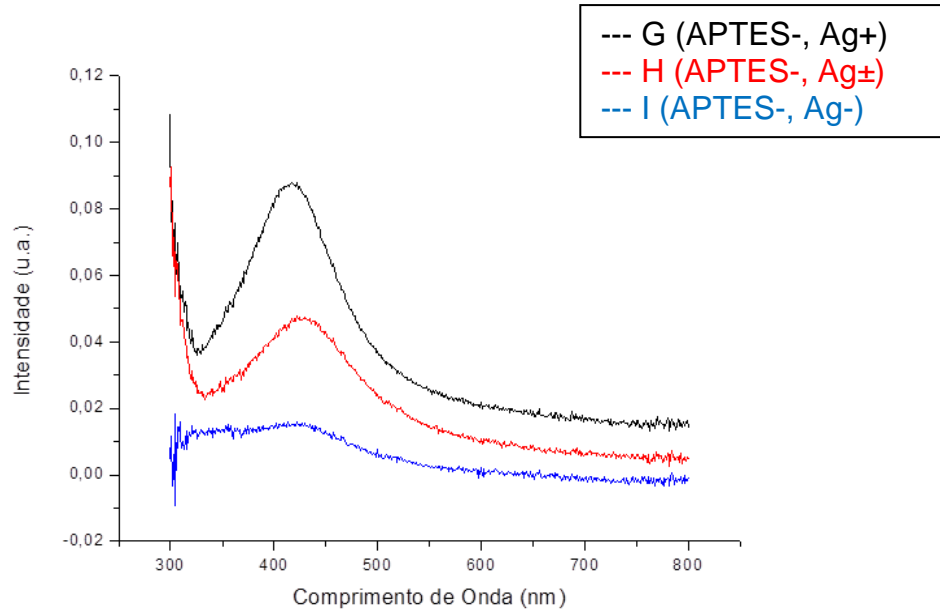


Figura 26: Espectros UV-Vis das amostras **G**, **H** e **I**.

O decaimento na intensidade do sinal é padronizado, diminui-se a concentração da solução de nitrato de prata, diminui-se a quantidade de NPs depositadas na superfície da amostra. As figuras a seguir mostram as gaussianas das amostras **G** (figura 27), **H** e **I** (figura 28), em que os máximos de absorção estão em 415,9 nm, 423,7 nm e 392,9 nm, respectivamente.

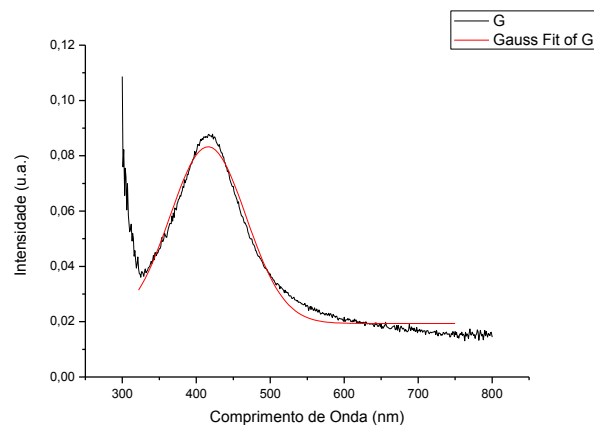


Figura 27: Espectro UV-Vis da amostra **G** e sua Gaussiana.

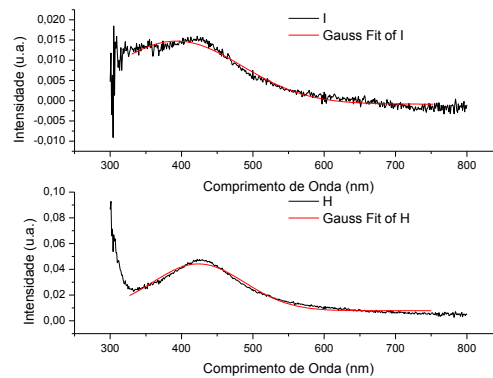


Figura 28: Espectro UV-Vis das amostras **H** e **I** e suas gaussianas.

Devido à pequena quantidade de NPs na superfície dessas amostras, a absorção é muito pequena (alturas/intensidades do sinal: 0,06, 0,04 e 0,01, respectivamente). Os espectros a seguir, figura 29, são referentes às amostras **A**, **D** e **G**. Amostras que foram funcionalizadas em **APTES+**, **APTES±** e **APTES-**, respectivamente. Todas de maior concentração de prata (**Ag+**).

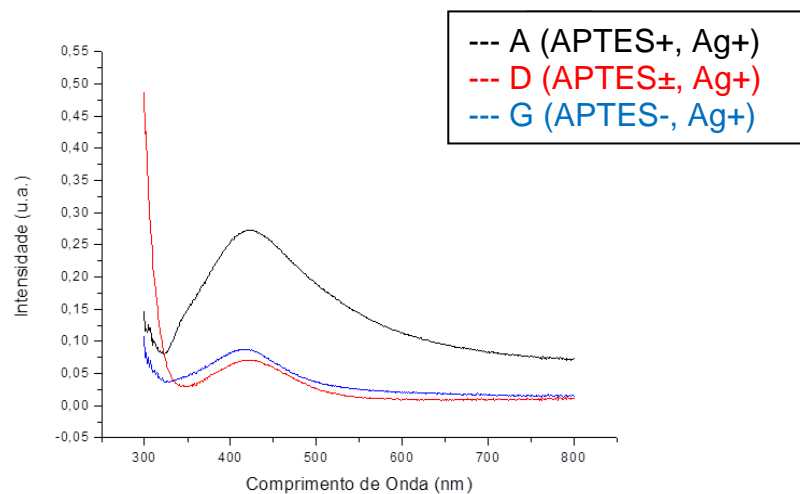


Figura 29: Espectros de UV-Vis das amostras **A**, **D** e **G**.

Em todas as figuras anteriores foi feita a comparação da variação da concentração da solução precursora de prata, e nesta figura, 29, observamos a variação na concentração do funcionalizante (APTES). Observa-se a repetição do mesmo padrão visto anteriormente, onde há uma maior absorção na amostra que foi mergulhada na maior concentração do funcionalizante e remete-se isso a possibilidade de ter maior quantidade de prata nanoparticulada em sua superfície.

A tabela 2, a seguir, resume os dados relacionados no texto da regressão das curvas obtidas (gaussianas), dados de R-SQUARE, MÁXIMO DE ABSORÇÃO, largura a meia altura – FWHM e altura/intensidade – HEIGHT de todas as amostras.

Tabela 2: Dados referentes ao gauss fit (regressão não linear) dos espectros UV-Vis obtidos das amostras (AaI) – *Origin 8*.

AMOSTRA	GAUSS FIT			
	R-SQUARE	MÁXIMO DE ABSORÇÃO	FWHM	HEIGHT
A	0,95411	437,56150	151,18456	0,17176
B	0,98540	428,44115	138,21293	0,22828
C	0,99183	413,79985	120,66973	0,12543
D	0,99493	422,21991	114,57630	0,05871
E	0,98605	418,13991	136,83734	0,03204
F	0,94443	432,65491	237,09258	0,01488
G	0,98585	415,86937	121,02780	0,06391
H	0,98346	423,75317	151,75174	0,03644
I	0,97880	392,86551	216,28987	0,01560

### Considerações Sobre os Resultados de UV-Vis Obtidos

- Nas figuras anteriores, resultados UV-Vis, observam-se os espectros sendo transladados para cima e isso pode ser explicado pelo fato de que partículas muito grandes levam a um espalhamento Rayleigh (que é o espalhamento elástico – ao atravessar um meio material uma parte da radiação eletromagnética sofre espalhamento e a maior parte é espalhamento elástico, radiação espalhada sem que haja alteração na frequência do fóton incidente (da Costa, 2011). Mas isso precisa de estudos mais aprofundados.
- O fato de se ter encontrado bandas de absorção plásmon na região prevista indica que há uma grande possibilidade de termos NPs de prata na superfície da lâmina de todas as amostras, mas alguns limitantes devem ser considerados como:
  - A prata é bastante reativa e levou-se um tempo entre duas e três semanas para se caracterizar as amostras e isso implica na existência, na superfície da lâmina depositada, de grande quantidade de óxidos de prata.
  - As amostras foram visualizadas no UV-Vis no estado sólido, sendo colocadas diretamente sob o feixe. Entende-se então que o ponto

analisado de cada uma foi diferente, sem a preocupação, no momento, com a homogeneidade de filme.

- Um problema adicional é a espessura da sílica ser muito maior que a espessura do filme e, portanto, grande parte de absorção é influenciada pela sílica (abaixo de 350 nm).
- As amostras de menor concentração são de difícil discussão, pois seus resultados de absorção não foram repetidos para a verificação da reprodutibilidade, porém apresentaram comportamento dentro do esperado, o que viabiliza as discussões anteriores.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A modificação da superfície da sílica com um grupamento amino pode servir como sítio ativo na superfície, e essas moléculas podem conferir novas capacidades de interação para a superfície modificada (Rahman *et al*, 2009 *apud* Montenegro *et al*, 2011). Para verificar a superfície da sílica (substrato utilizado), a modificação desta e os modos de vibração do funcionalizante, o APTES, foi utilizado a espectroscopia Raman.

As imagens a seguir, figura 30, são imagens de microscopia óptica (acoplado ao Raman), retiradas dos brancos 1 e 4 (lâmina bruta e lâmina limpa e com a superfície tratada com solução “piranha” e calor, respectivamente).

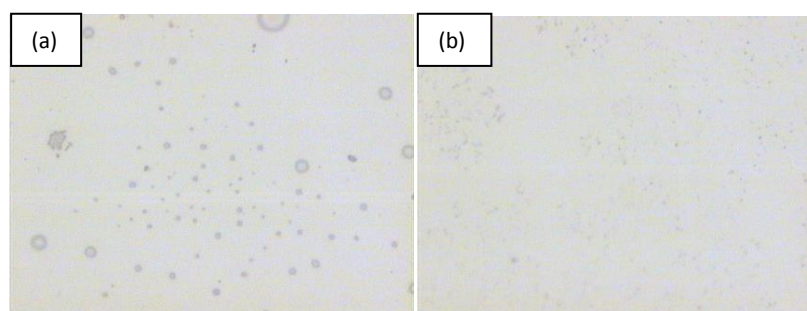


Figura 30: Imagem de Microscopia Óptica dos brancos (a) 1 e (b) 4.

Observam-se nestas imagens uma diferença na superfície da lâmina bruta (sem limpeza e sem tratamento da superfície) e após limpeza e tratamento de superfície, o que vem de encontro com o esperado para o tratamento utilizado.

A figura 31, mostra os espectros Raman obtidos destes brancos 1 e 4 (lâmina bruta, após tratamento da superfície – “piranha” e calor, respectivamente) e também do branco 2 (lâmina após processo de lavagem). Isso com o intuito de mostrar lâminas de sílica e a hidroxilação da superfície.

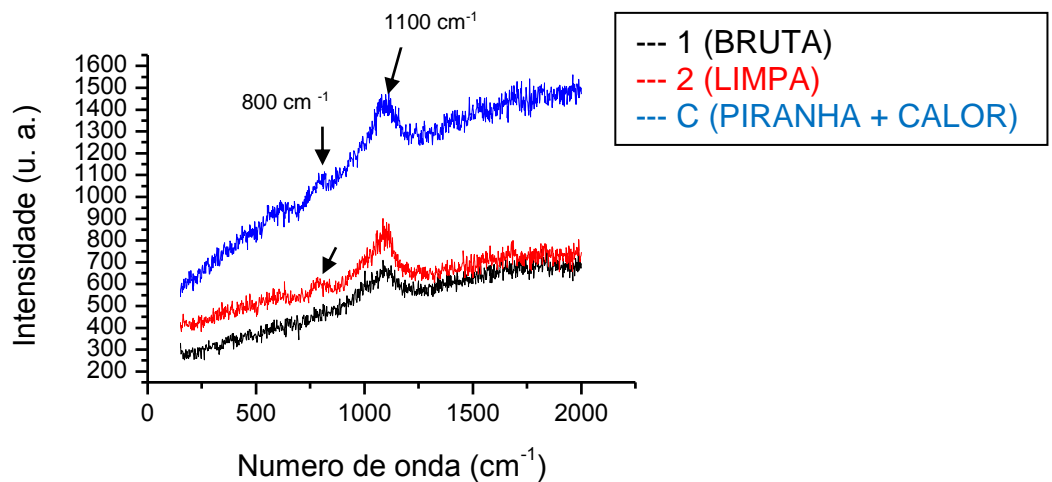


Figura 31: Espectros Raman dos brancos 1, 2 e 4 (lâmina bruta, limpa e com tratamento com solução piranha e calor, respectivamente).

As bandas próximas a  $1100\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas aos estiramentos Si-O-Si, de siloxanos. Outra banda de pequena intensidade, apesar do ruído, é observada próxima a  $800\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros dos brancos 2 e 4, que pode ser correspondente ao estiramento simétrico da ligação Si-O (Montenegro *et al*, 2010) e (Calil Júnior e Caiado, 2010). Como estiramentos OH e  $\text{NH}_2$  são comumente encontrados a seguir de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Prado *et al*, 2005) e (Montenegro *et al*, 2010) não se consegue observá-los nestes espectros.

Os espectros dos brancos com APTES+ e APTES+-, brancos 5 e 6 respectivamente, figura 33, são mostrados a seguir junto com o espectro do branco 4, para fim de comparação (lâmina sem funcionalização e lâmina com funcionalização). As imagens obtidas no microscópio óptico, figura 32, a seguir são referentes aos brancos 5 e 6.



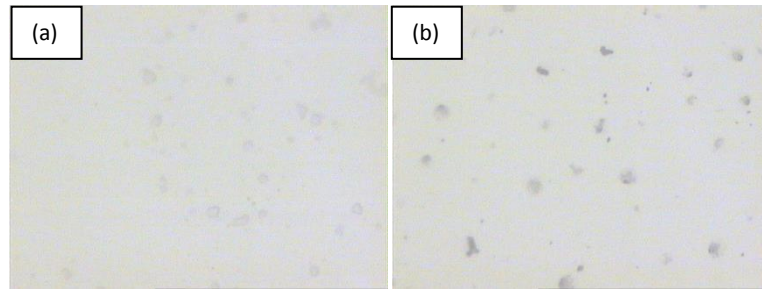


Figura 32: Imagens de microscópio óptico dos brancos (a) 5 e (b) 6 (com APTES+ e APTES±).

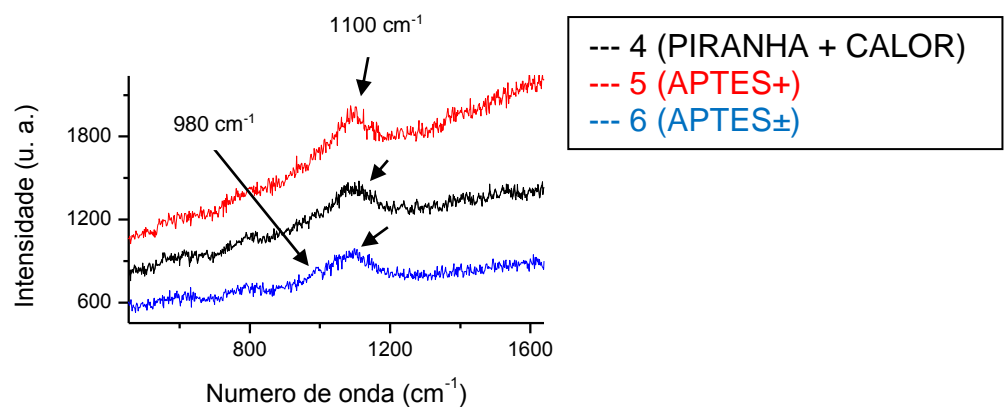


Figura 33: Espectro Raman dos brancos 4, 5 e 6 (lâmina pós-tratamento com solução piranha e calor, lâmina funcionalizada com APTES+ e lâmina funcionalizada com APTES±, respectivamente).

O ponto analisado em cada amostra é diferente e por isso pode-se entender o fato de o espectro do branco 4 (sem APTES) ter ficado entre os espectros 5 e 6 (com APTES). Nesses espectros, a única banda observada ainda é próxima a  $1100\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramentos da sílica (Si-O-Si). A banda próxima a  $980\text{ cm}^{-1}$ , observada no branco 6, pode estar relacionada a estiramento assimétrico de Si-O<sup>-</sup> (Flor *et al*, 2002).

Os espectros das amostras **A**, **B** e **C** (APTES+ e Ag+, Ag± e Ag-, respectivamente) são mostrados na figura 34, a seguir. E na figura 35 há uma imagem referente a imagem de Microscópio Óptico da superfície da amostra **A**.

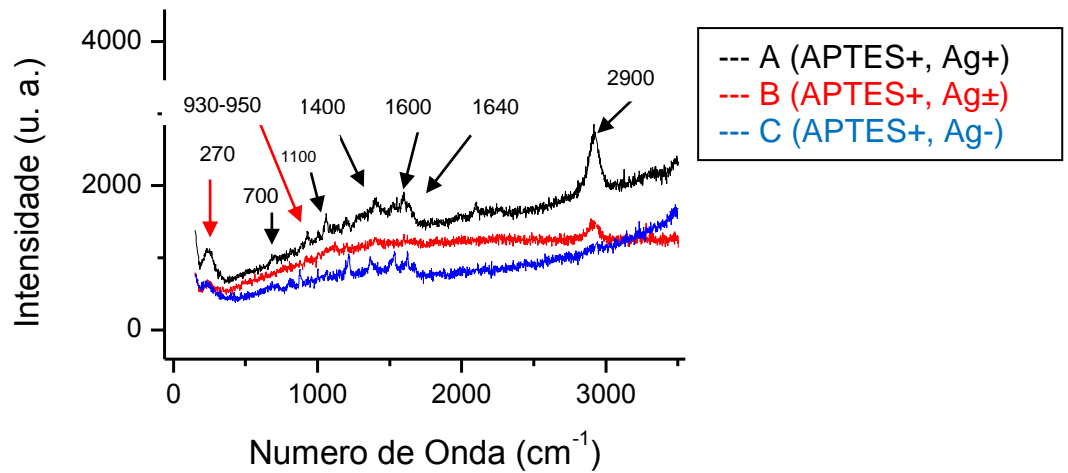


Figura 34: Espectros Raman das amostras **A**, **B** e **C**.

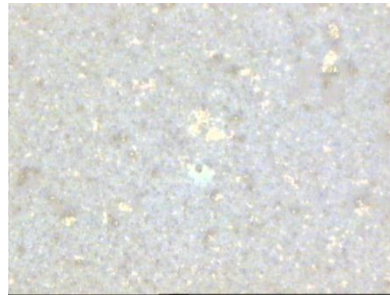


Figura 35: Imagem de Microscopia Óptica da amostra **A**.

Nos espectros referentes às amostras **A** e **B** temos a existência de bandas próximas a  $2900\text{ cm}^{-1}$  que podem ser referentes a estiramentos de CH, dos metilenos, oriundos do APTES (Montenegro *et al*, 2010). Em torno de  $1640$  há, nos espectros **A** e **C**, bandas que podem ser referentes à deformação O-H, da água (Flor *et al*, 2002). Há vibrações em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  que podem caracterizar a existência de N-H e há bandas próximas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  que podem caracterizar vibrações simétricas de  $\text{NH}_2$ , sendo que ambas podem confirmar a presença de grupamento amino (Sakane *et al*, 2011) e há variações que podem ser de deformação angular no plano de N-H próximas a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  há também as vibrações referentes a grupos siloxanos (Si-O-Si) (Prado *et al*, 2005).

Os estiramentos próximos a  $270\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) e próximos a  $930\text{-}950$  (O-O), indicados na figura 34 com as flechas vermelhas, são atribuídos aos óxidos de prata

(Martina *et al*, 2012), existentes na superfície das amostras comentados na Espectroscopia UV-Vis.

Para fins de comparação de resultado obtido antes e depois da deposição do metal temos espectros do branco **5** e das amostras **A** e **C**, figura 36.

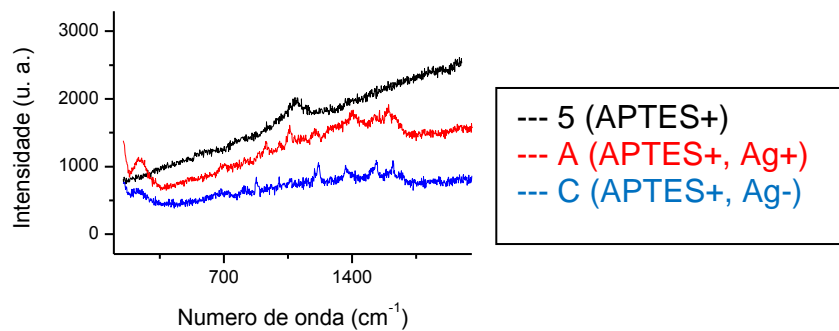


Figura 36: Espectros Raman do branco 5 e amostras **A** e **C**.

A figura 36 permite observar que nas amostras **A** e **C** (lâminas com NPs de prata depositadas) é possível observar diversas bandas que não se consegue observar no branco **5** (lâmina sem NPs de prata depositadas na superfície). Algumas variações referentes ao APTES e à superfície da sílica só se podem observar após a adição de NPs de prata na superfície desses materiais, fato que pode ser devido à ocorrência do efeito SERS, que pode estar intensificando os sinais nestes casos.

Essa intensificação de alguns sinais pode ser facilmente atribuída ao efeito SERS, pois uma superfície funcionalizada com APTES é uma maneira muito fácil de obter um substrato uniforme e reprodutível de SERS, mecanismo eletromagnético eletrostaticamente assistido pela superfície funcionalizada (Su *et al*, 2011).

### Considerações Sobre os Resultados Obtidos

Como dito anteriormente cada ponto observado e analisado pela espectroscopia Raman tem suas características e estes pontos observados são diferentes para cada branco e para cada amostra. Algumas diferenças nos espectros podem ser justificadas por esses fatores.

Com o auxílio de tais espectros, pode-se observar a presença do APTES na superfície da lâmina, principalmente em função da intensificação de sinais devido à

existência de NPs de prata depositadas na superfície. Foi possível observar também bandas referentes à existência dos óxidos de prata na superfície das amostras. De maneira qualitativa os resultados foram bastante interessantes.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

“O uso da técnica de DRX permite o conhecimento da estrutura cristalina, composição e o tamanho das partículas” (Ribeiro, 2013). Como já dito anteriormente o alargamento dos picos observados nos difratogramas reflete uma diminuição no tamanho dos cristalitos, o que permite estimar o tamanho médio dos cristais presente na amostra. “A partir da equação de intensidade do feixe espalhado, podemos associar a largura à meia altura do pico (Full Width at Half Maximum – FWHM) com o tamanho da partícula que o espalhou” (Silva, 2011).

Na figura 37 temos o difratograma obtido dos brancos 1, 4, 5 e 6 (lâmina bruta, lâmina pós-tratamento com solução “piranha” e calor, lâmina após funcionalização com APTES+ e lâmina pós funcionalização com APTES±, respectivamente). Na figura 38 a seguir temos o difratograma da amostra **A**, feito em corrida convencional, sem o auxílio do acessório para filmes finos.

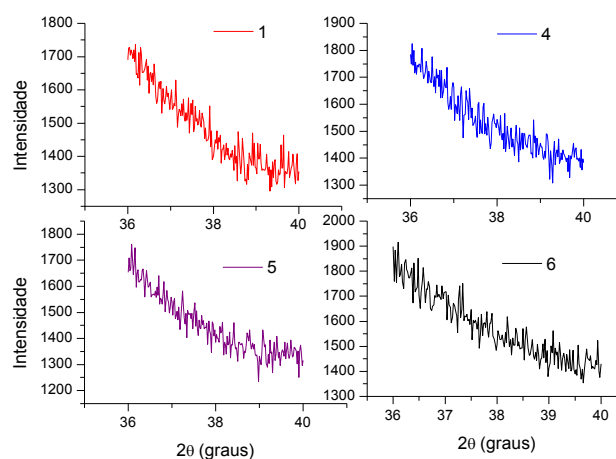


Figura 37: Difratogramas dos brancos 1, 4, 5 e 6.

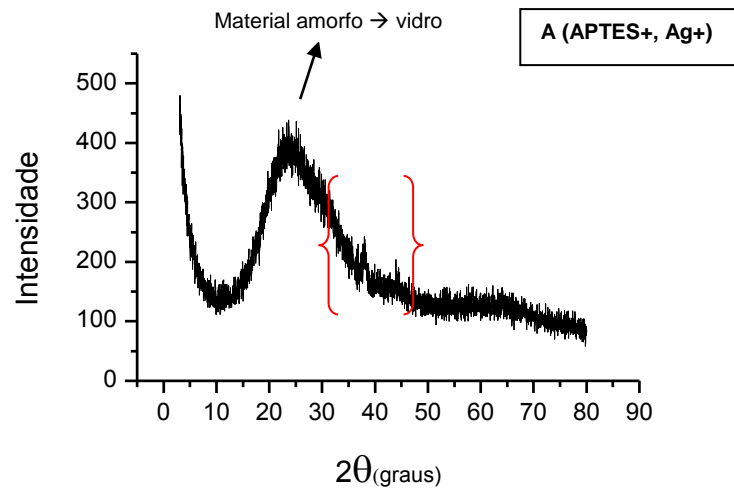


Figura 38: Difratograma da amostra **A**.

O pico maior, bastante largo, observado nos difratogramas é referente ao material amorfo, ao vidro – lâmina de sílica. O sinal mais intenso da prata fcc é esperado próximo a  $2\theta$  igual a  $40^\circ$ , por isso os brancos foram visualizados apenas nessa faixa. No difratograma anterior, figura 38, apesar do ruído, pode-se observar a existência de um pico. Para que se observe melhor esse pico referente a prata depositada na amostra **A**, tem-se a figura 39 a seguir.

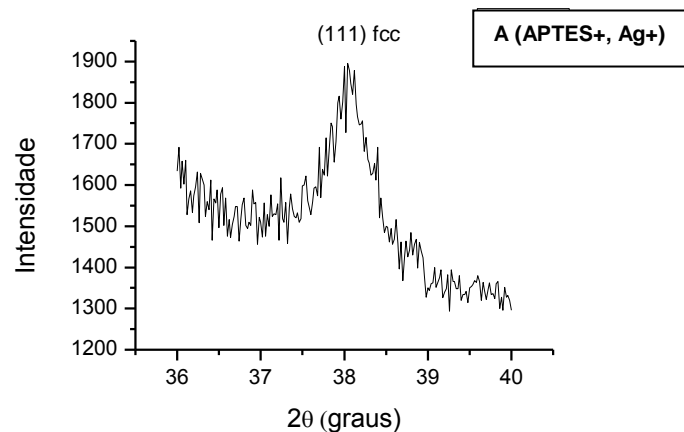


Figura 39: Difratograma da amostra **A**,  $2\theta$  (36-40).

A presença do pico largo é característico de partículas de tamanho nanométrico e o pico em  $2\theta$  igual a  $38^\circ$  é característico da prata de conformação cúbica de face centrada (plano 111) (Shameli, 2011).

A figura 40 a seguir mostra os difratogramas referentes a amostra **B** e a figura 41 os difratogramas referentes a amostra **C**.

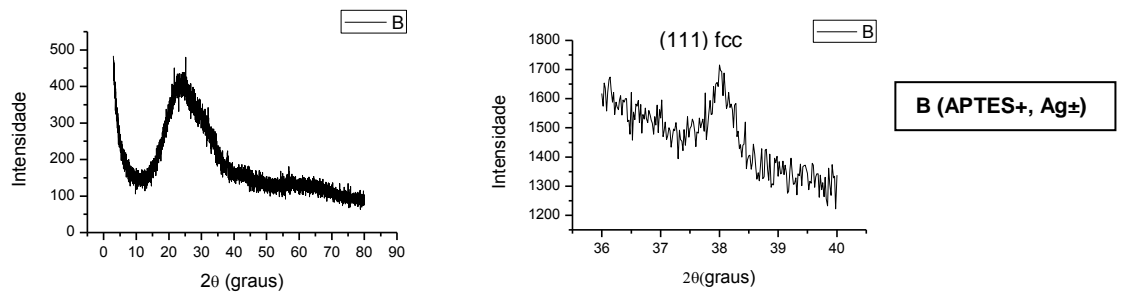


Figura 40: Difratogramas referentes a amostra **B**.

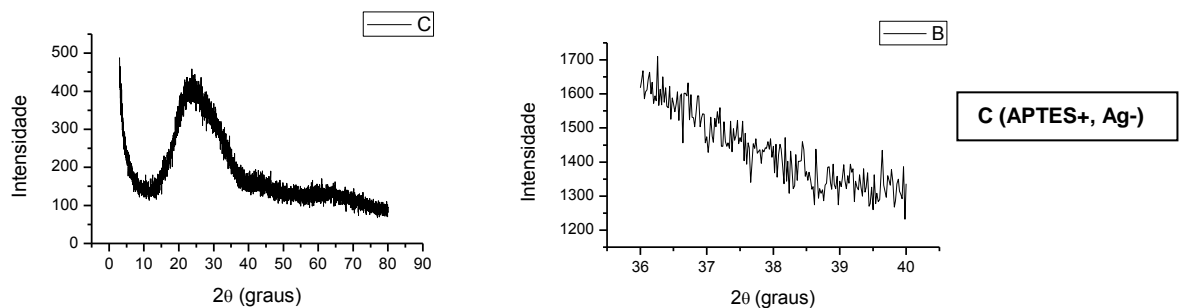


Figura 41: Difratogramas da amostra **C**.

Observa-se nestas figuras que sem o acessório para medidas de filmes finos na amostra **C** (APTES+; Ag-), onde temos menor quantidade de prata depositada do que na **A** (APTES+; Ag+) e na **B** (APTES+; Ag±), não se consegue observar presença do metal no difratograma. A figura 42 a seguir mostra os difratogramas da amostra **D**.

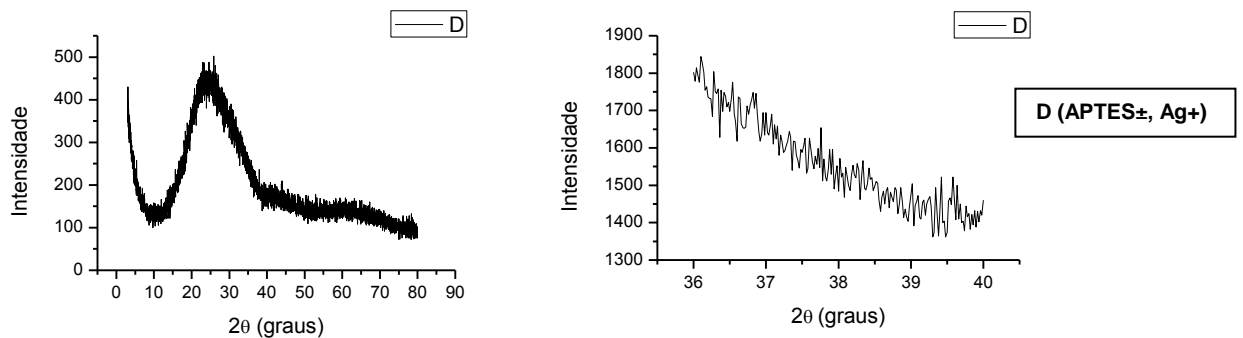


Figura 42: Difratogramas da amostra **D**.

Nas figuras a seguir, figuras 43, 44 e 45, temos então os difratogramas obtidos das amostras **A**, **D** e **G**, todas com a maior concentração de prata e APTES+, APTES± e APTES-, respectivamente. Notam-se nestes difratogramas que, mesmo na amostra com menor quantidade de prata em sua superfície, devido a menor quantidade do funcionalizante, há um pico, de baixa intensidade, característico da presença do metal. Na amostra **A**, com maior quantidade de prata depositada e maior concentração funcionalizante, observam-se a presença de dois picos, um próximo a  $2\theta$  igual a  $38^\circ$  e outro próximo a  $2\theta$  igual a  $44^\circ$ , sendo picos referentes à prata na conformação cúbica de face centrada (plano 111) e ao plano 200, respectivamente (Prema, 2011).

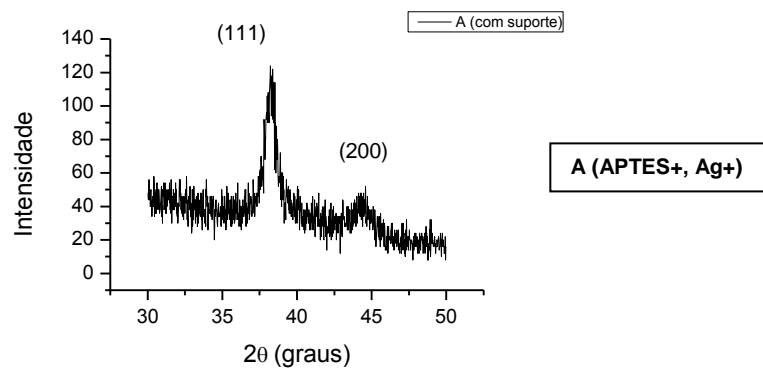


Figura 43: Difratograma da amostra **A**, obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).

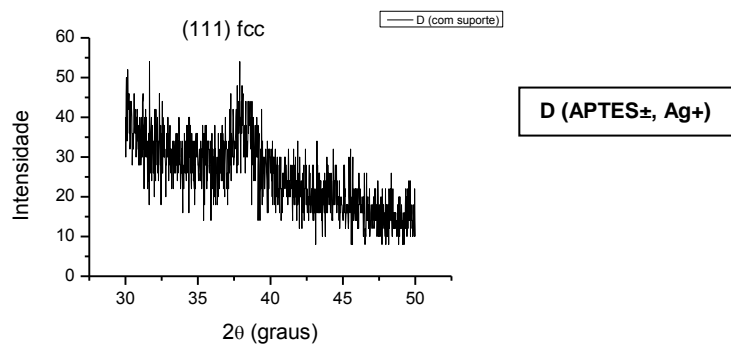


Figura 44: Difratograma da amostra **D**, obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).

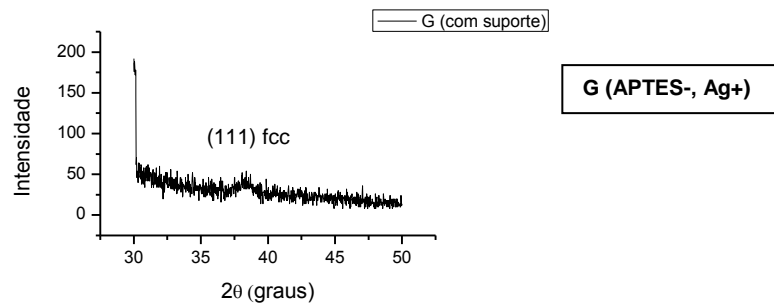


Figura 45: Difratoograma da amostra **G**, obtido com auxílio de suporte para filmes finos (ângulo rasante a amostra).

### Considerações Sobre os Resultados Obtidos

Nas amostras com maior quantidade de NPs metálicas na superfície conseguiu-se observar a existências de picos referentes à existência do metal, mesmo com a radiação atravessando a amostra, entretanto quando a quantidade de NPs na superfície é muito menor, esses picos já não são visualizados e necessita-se de suporte para filmes finos, o que faz com que a radiação seja rasante à amostra e os sinais relacionados às espécies presentes na superfície são melhor visualizados.

Falou-se sobre estimativa dos tamanhos das NPs utilizando a largura à meia altura dos picos (FWHM), usando-se a lei Scherrer. Esses cálculos não foram realizados neste trabalho, uma vez que optamos pela relação entre o aumento da largura à meia altura e a diminuição do tamanho dos cristalitos para auxiliar nas caracterizações dos nossos sistemas.

## 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Um microscópio eletrônico funciona como um microscópio óptico convencional, mas no lugar de fótons são utilizados elétrons. Nestes instrumentos os feixes de elétrons são acelerados através de 1-300 kV e campos elétricos e magnéticos são utilizados para concentrar os elétrons em pontos específicos da amostra. Na microscopia eletrônica de transmissão o feixe de elétrons atravessa a fina amostra a ser analisada e sua imagem é representada em uma tela



fosforescente (Atkins *et al*, 2010), ou seja, ela permite a visualização da projeção bidimensional da amostra.

Utilizou-se essa técnica para observar a existência, o formato e a distribuição de tamanhos das NPs. Observaram-se inicialmente duas amostras, **A** e **C** (**APTES+** e **Ag+** e **Ag-**, respectivamente) e para isso a preparação da amostra, que é extremamente importante na avaliação do resultado da análise, foi feita quebrando um pequeno pedaço da lâmina de vidro contendo NPs depositadas e triturando-a, com posterior dispersão desse pó em acetona colocando-se, por um curto tempo, no banho de ultrassom, para uma melhor dispersão. Essa dispersão foi gotejada sobre o porta amostra para a realização das análises.

A imagem a seguir, figura 46, é referente à amostra **A**, sendo que as esferas de maior contraste (mais escuras) representam as NPs de prata e a parte de menor contraste (mais clara) representa o substrato utilizado (sílica).

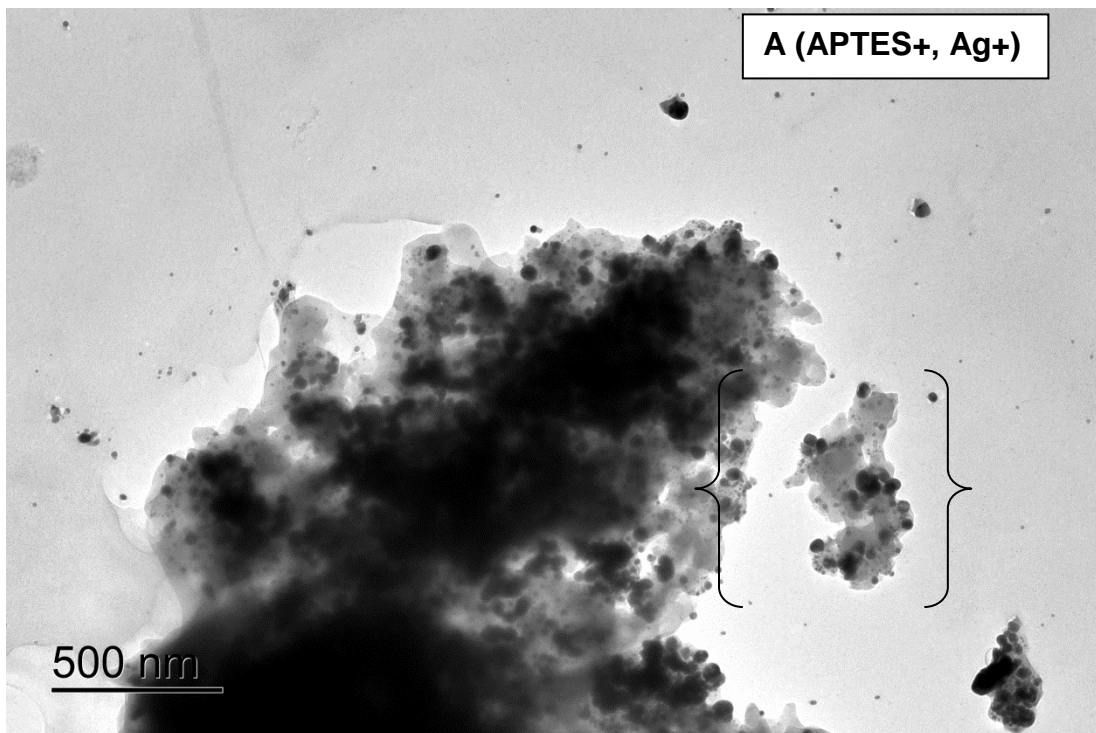


Figura 46: Imagem de MET da amostra **A**.

A figura 47 mostra um detalhe da figura 46 em uma maior magnificação.

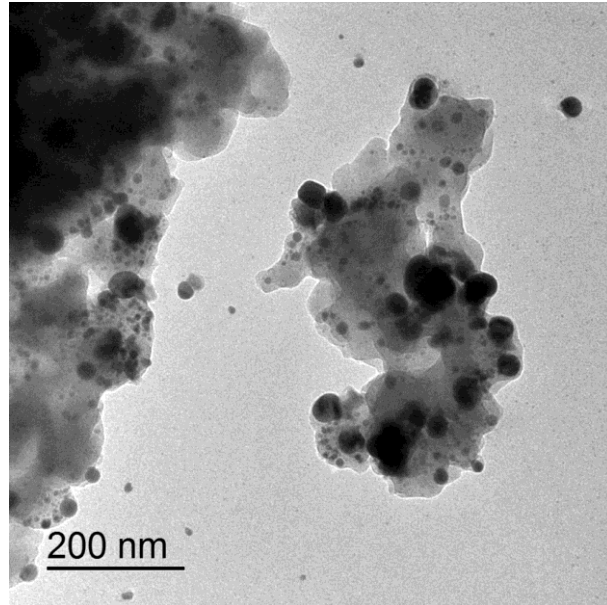


Figura 47: Imagem 34 ampliada, amostra **A**.

Imagens em campo escuro são obtidas por meio da seleção do feixe difratado, eliminando-se o feixe transmitido da imagem, e o que temos como resultado é o brilho característico de espécies da amostra que são cristalinas, e que estão orientadas com relação ao feixe. Na figura 48 temos então imagens da mesma região obtidas em campo claro (a) e escuro (b) para comparação.

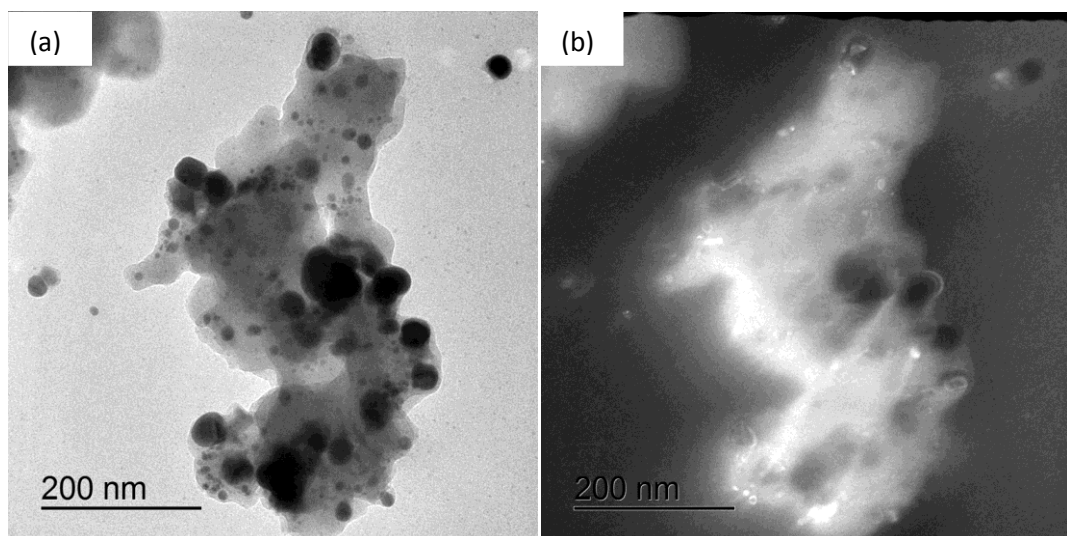


Figura 48: Imagem de MET da mesma região da amostra **A**, sendo obtida (a) em campo claro e (b) em campo escuro.

Na figura 48, na imagem em campo escuro, temos o brilho característico coincidente com as regiões mais escuras na imagem em campo claro, o que indica a existência de NPs metálicas cristalinas. Assim, com o auxílio destas imagens fica clara a morfologia deste material, contendo as NPs propostas ancoradas na superfície da sílica.

Existe muito mais sílica do que partes da superfície devido a espessura das lâminas serem muito maiores do que a superfície com material depositado, e mesmo assim, conseguiu-se observar diversas regiões onde foram possíveis de se obter imagens interessantes das amostras, como a mostrada na figura 49.

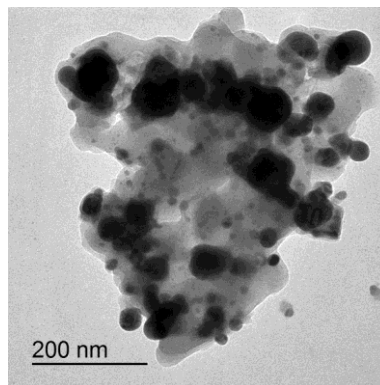


Figura 49: Imagem de MET da amostra **A**.

Na figura 50 temos imagens da mesma região em uma menor magnificação, obtidas tanto em campo claro como em campo escuro.

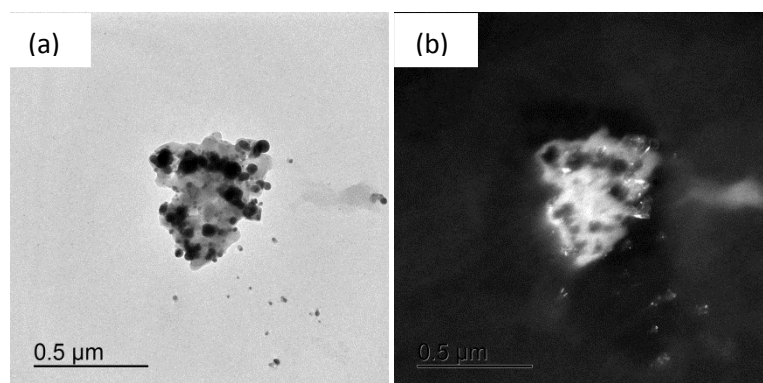


Figura 50: Imagens de MET (a) em campo claro e (b) em campo escuro, da amostra **A**.

Novamente observamos na imagem obtida em campo escuro o brilho característico de material metálico cristalino, indicando a existência de NPs de prata.

Para termos noção da distribuição de tamanho das NPs nesta amostra foi feita uma estimativa dos tamanhos em função das NPs existentes na imagem, como visto na figura 51.

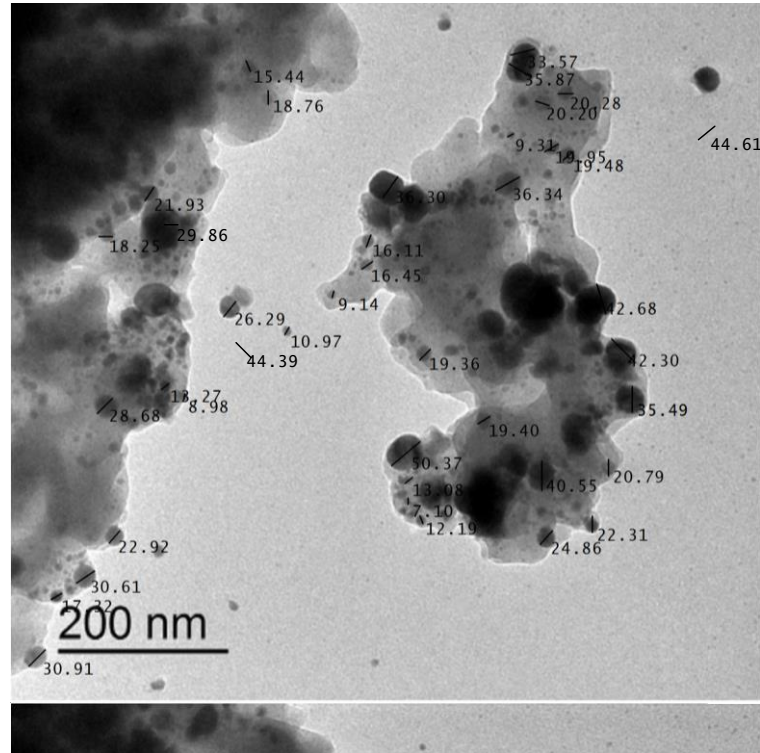


Figura 51: Imagem de MET da amostra **A** com marcação de diâmetro das partículas.

Nesta imagem foram feitas 40 marcações de tamanho, diâmetro das partículas. Dessas 40 observadas, 7 têm o diâmetro menor que 15 nm, 21 têm o diâmetro entre 15 nm e 30 nm e 12 têm o diâmetro acima de 30 nm, resultados mostrados no quadro 2.

As marcações foram feitas manualmente para uma melhor definição na escolha, uma vez que temos uma projeção bidimensional da amostra, o que pode levar a erros de tamanhos em função da sobreposição de imagens de duas ou mais NPs.

Outro detalhe importante de ser observado é a questão de que, pelas imagens mostradas anteriormente, as partículas estão crescendo como de maneira “parcialmente disforme” na superfície da lâmina, não sendo perfeitamente esféricas, mas sim em formato de gota. Partículas maiores podem ser a soma de duas que estão se juntando, resultante da aglomeração de partículas vizinhas.

Nesta imagem foram observadas NPs de diâmetros de 7nm até 50 nm, o que é uma grande distribuição de tamanhos. Entretanto, com o baixo número de NPs disponíveis, a estatística não é favorável e são necessárias novas imagens para uma melhor avaliação destes dados. A figura 52 mostra, em um gráfico de pizza, de forma ilustrativa, a porcentagem da distribuição de tamanhos.

	<b>Abaixo de 15</b>	<b>Entre 15 e 30</b>	<b>Acima de 30</b>
	7,10 nm	15,44 nm	30,61 nm
	8,98 nm	16,11 nm	30,91 nm
	9,14 nm	16,45 nm	33,57 nm
	9,31 nm	17,32 nm	35,49 nm
	10,97 nm	18,25 nm	35,87 nm
	12,19 nm	18,27 nm	36,30 nm
	13,08 nm	18,76 nm	36,34 nm
		19,36 nm	42,30 nm
		19,40 nm	42,68 nm
		19,48 nm	44,39 nm
		19,95 nm	44,61 nm
		20,20 nm	50,37 nm
		20,28 nm	
		20,79 nm	
		21,93 nm	
		22,31 nm	
		22,92 nm	
		24,86 nm	
		26,29 nm	
		28,68 nm	
		29,86 nm	
<b>Média</b>	10,11	20,80	38,62

Quadro 2: Tamanhos de diâmetros de partículas encontradas na amostra **A**.

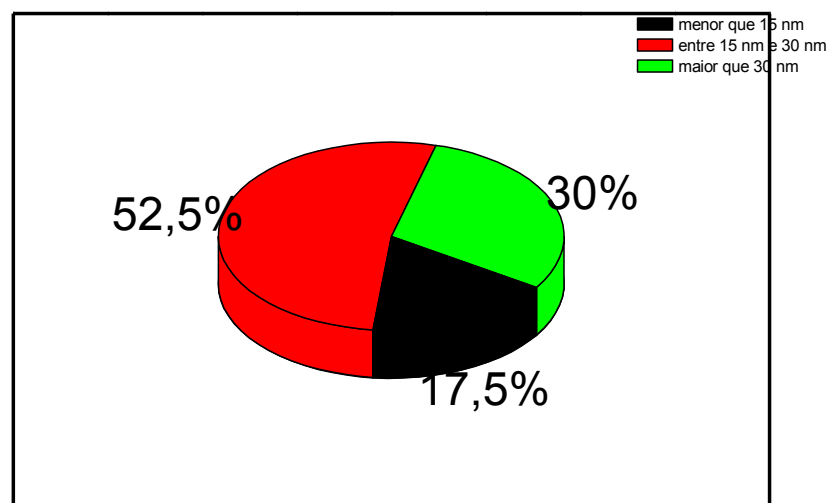


Figura 52: Porcentagens de Frequências.

A média de todos os diâmetros apontados é 24,28 e o desvio padrão é 11,18 (valores aproximados). Estes dados nos mostram que a distribuição de tamanhos encontrada na amostra **A** é bastante grande e, como o gráfico de pizza mostra, a maior parte (mais do que 50 %) está entre 15 e 30 nm.

Como dito anteriormente a amostra **C** também foi observada através da técnica de MET e a imagem abaixo, figura 53, mostra parte dessa amostra na qual foram encontradas NPs presentes na superfície do substrato.

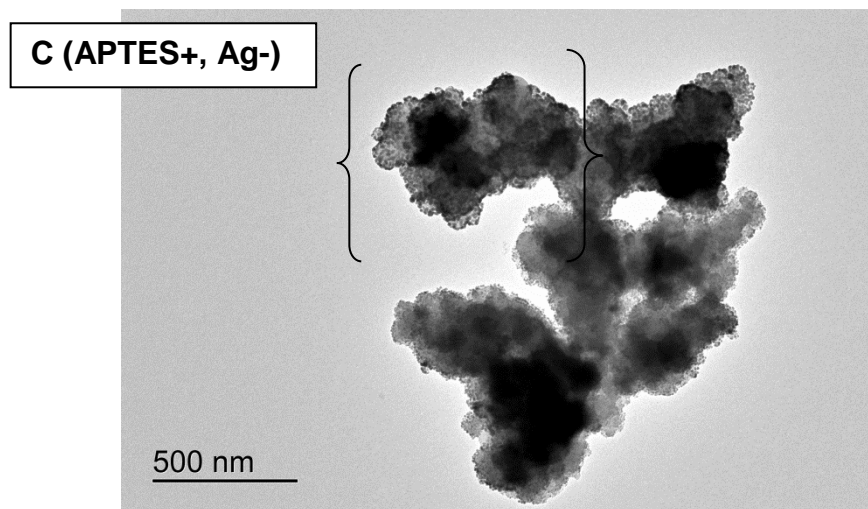


Figura 53: Imagem de MET da amostra **C**.

Para uma melhor visualização das NPs temos imagens obtidas em maior magnificação presentes na figura 54.

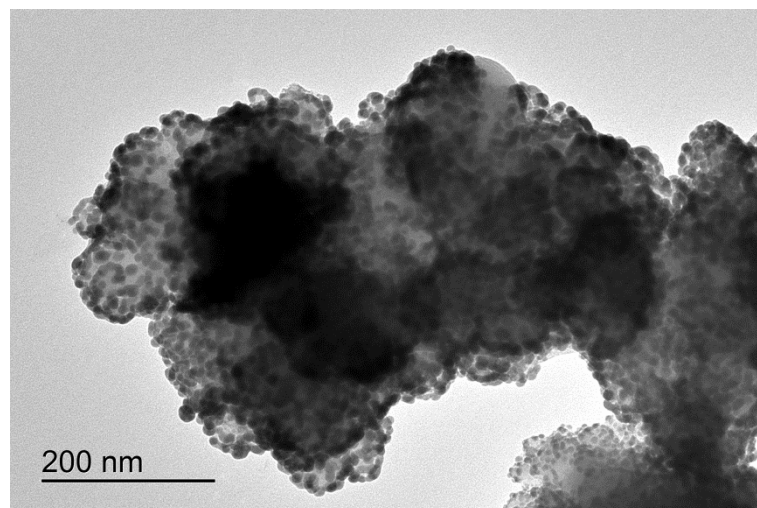


Figura 54: Imagem de MET, amostra **C**.

Pode-se visualizar nesta imagem grande concentração de esferas escuras, de maior contraste, caracterizando a existência de NPs de prata. Imagens em campo claro e campo escuro, figura 55, também foram feitas desta amostra para observação das porções de cristalitos e orientadas com relação ao feixe de elétrons.

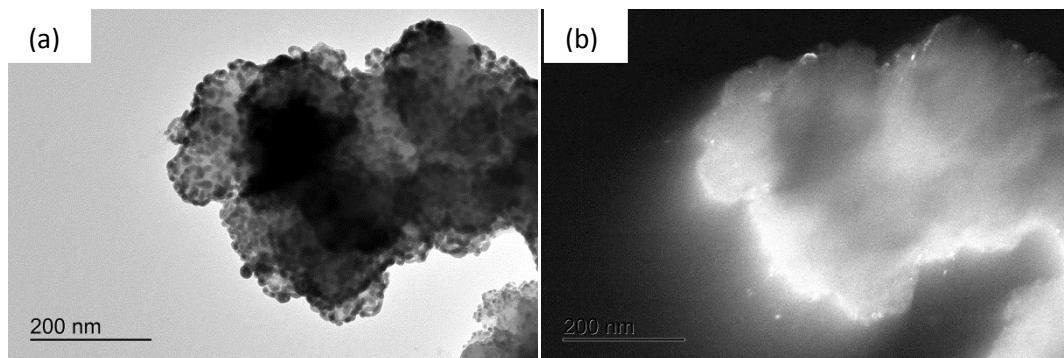


Figura 55: Imagens de MET em (a) campo claro e (b) campo escuro, amostra **C**.

Outra imagem obtida da amostra **C** é a da figura 56, em uma região distinta da mostrada anteriormente.



Figura 56: Imagem de MET da amostra **C**.

Observam-se também nesta imagem a alta concentração de pontos “escuros” relacionados com as NPs, bem como o meio em que elas estão depositadas. Para análises da distribuição de tamanhos das NPs encontradas na amostra **C** temos as imagens da figura 57 a seguir.

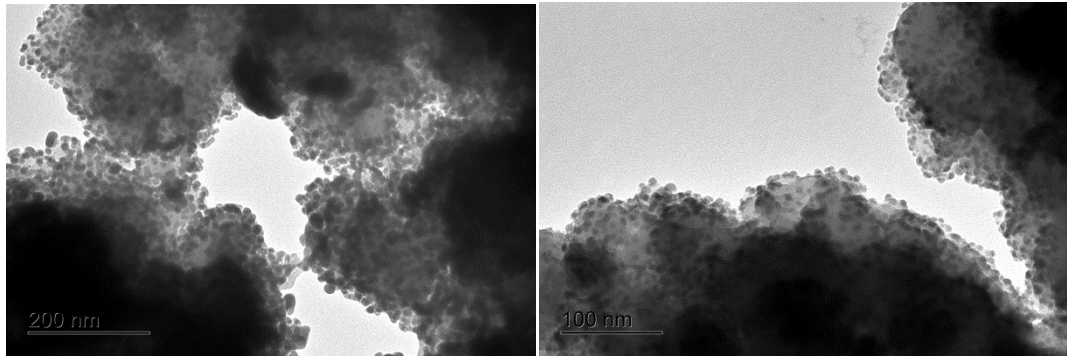


Figura 57: (a) parte da figura 57 e (b) parte da figura 54, amostra **C**.

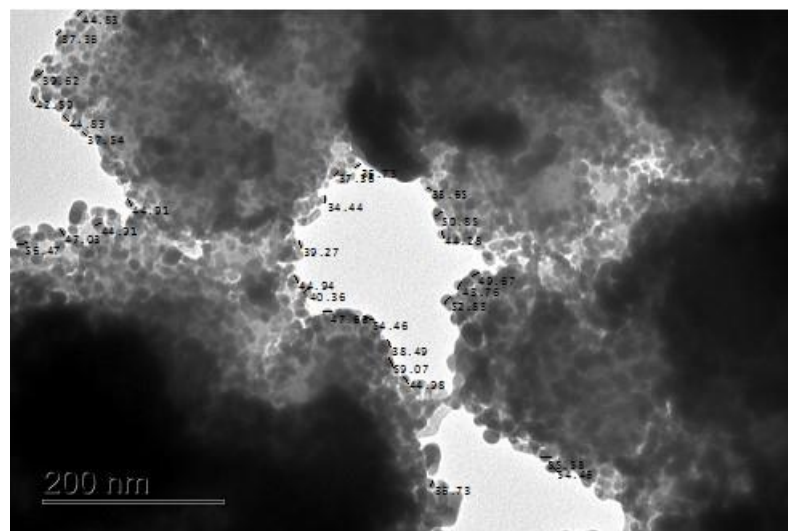


Figura 58: Imagem de MET da amostra **C**, com diâmetros de NPs demonstrados.

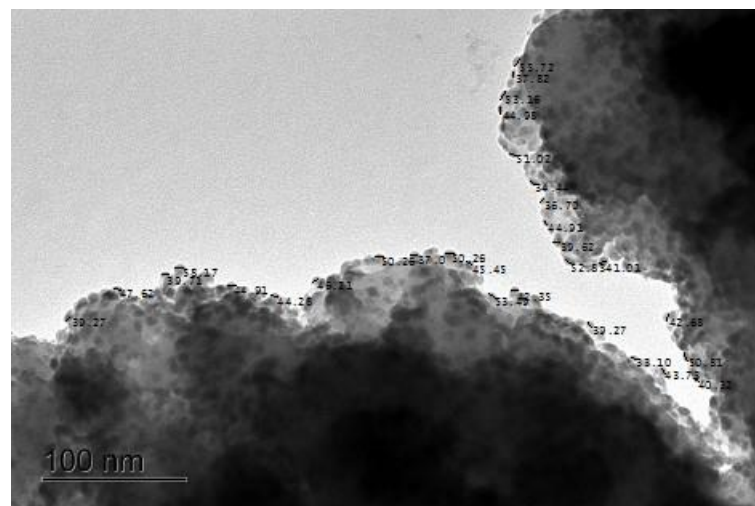


Figura 59: Imagem de MET da amostra **C**, com diâmetros de NPs demonstrados.



Foram marcados 30 diâmetros em cada uma das imagens, figura 58 e figura 59. Ao todo foram, então, observados diâmetros de 60 NPs da amostra **C**, todos acima de 30 nm. Os dados são demonstrados no quadro 3, a seguir.

	<b>De 30 a 40 (nm)</b>	<b>De 40 a 50 (nm)</b>	<b>Acima de 50 (nm)</b>
	33,10	40,32	50,26
	33,65	40,36	50,26
	34,44	41,01	50,81
	34,44	42,35	50,85
	36,70	42,59	51,02
	36,73	42,68	52,83
	36,73	43,73	52,83
	37,00	43,76	53,16
	37,36	44,28	53,49
	37,36	44,28	54,46
	37,54	44,83	54,46
	37,82	44,83	55,58
	38,49	44,91	55,72
	39,27	44,91	56,47
	39,27	44,91	58,17
	39,27	44,91	59,07
	39,62	44,94	
	39,62	44,98	
	39,71	44,98	
		45,45	
		46,21	
		47,03	
		47,62	
		47,66	
		49,67	
Média	37,27	44,53	53,72

Quadro 3: Tamanhos de diâmetros de partículas encontradas na amostra **C**.

Foram observados, nas duas imagens em conjunto, 19 partículas com diâmetros entre 30 e 40 nm, 25 partículas com diâmetros entre 40 e 50 nm e 16 partículas com diâmetros maiores que 50 nm. A média dos diâmetros encontrados é 44,72 e o desvio padrão é 6,8 (valores aproximados). Há nesta amostra **C** uma distribuição um pouco mais controlada de tamanhos, a figura 60 a seguir mostra, com um gráfico de pizza, as seguintes porcentagens dos tamanhos, sendo as de maior quantidade, de aproximadamente 42 %, as partículas encontradas com diâmetro de 40 a 50 nm.

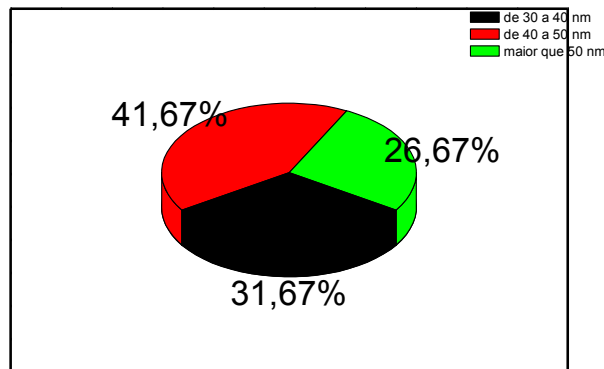


Figura 60: Porcentagens de Frequências.

### Considerações Sobre os Resultados Obtidos

Observou-se que as NPs avaliadas na amostra **A** são menores do que as avaliadas na amostra **C**. Explica-se com alguns fatores:

- A quantidade de imagens obtidas não é o suficiente para estimar a distribuição de tamanhos das NPs nas amostras, mas vemos claramente a tendência na modificação dos tamanhos médios em função da modificação das concentrações das soluções precursoras.
- A não homogeneidade da superfície de deposição do substrato escolhido. Pontos/locais avaliados não são os mesmos, podendo na amostra **A** ter sido observado partes sem crescimento e na amostra **C** partes dos cantos (maior quantidade de APTES) com maior crescimento de NPs.
- As amostras tiveram que ser trituradas (grande quantidade de sílica, pequena quantidade de superfície depositada), o que torne os dados estatísticos mais difíceis de serem avaliados, entretanto esses dados preliminares são fortemente promissores no que diz respeito à proposta de rota que leve à obtenção de amostras com tamanhos de NPs e distribuição controlados.

## 6 CONCLUSÃO

Os objetivos gerais desse trabalho de pesquisa foram alcançados. Comprovou-se o funcionamento da rota proposta de síntese de NPs de prata suportadas numa superfície de sílica, e por meio das técnicas de caracterização propostas analisaram-se de maneira qualitativa as suas características.

Quanto aos objetivos específicos, muitos foram alcançados como limpeza, tratamento da superfície da lâmina de sílica gerando silanóis, funcionalização e crescimento do metal na superfície. O controle de tamanhos de NPs depositadas com a variação da concentração de APTES e de  $\text{AgNO}_3$  também foi realizado com sucesso, como foi mostrado através das caracterizações físico-químicas feitas nas amostras.

Os resultados obtidos, em sua grande maioria, tanto na espectroscopia UV-Vis, na espectroscopia Raman, na Difração de Raios-X, quanto na Microscopia Eletrônica de Transmissão, foram qualitativos e permitiram afirmações de que as NPs de prata foram depositadas na superfície, em quantidades diferentes dependendo das concentrações de funcionalizante e do agente precursor do metal.

A natureza da amostra, sólida, uma lâmina de laboratório com a sua superfície contendo o material de interesse, dificultaram o uso de algumas das técnicas de caracterização, entretanto, o conhecimento desenvolvido ao trabalharmos com amostras diferentes das já conhecidas também faz parte de um bom resultado obtido.

Um problema adicional que se notou no desenvolvimento deste trabalho foi o fato de que a prata é um material extremamente reativo, e logo a superfície da amostra fica tomada por óxidos, o que também dificulta as caracterizações. Mesmo com todas essas dificuldades pode-se sondar a superfície das amostras com auxílio destas técnicas.

Para que um modelo de crescimento de NPs de prata em uma superfície de fibra óptica, em etapas posteriores a este trabalho, seja construído ainda há muito que se fazer. Algumas propostas para continuação do trabalho de pesquisa e trabalhos futuros são feitas a seguir:

- Caracterização mais aprofundada das técnicas aqui utilizadas, obtenção de mais resultados para comparação e observação da reprodutibilidade.
- Obtenção de resultados quantitativos, cálculos e estimativas do tamanho das NPs. Estudo mais detalhados dos espectros obtidos.
- Utilização de outras técnicas complementares como a espectroscopia no Infravermelho (complementar à espectroscopia Raman) e Microscopia de Força Atômica para sondar a superfície e somar aos dados já obtidos como Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Apesar da facilidade de oxidação da superfície das NPs nestes sistemas, podemos evitar a oxidação da prata na superfície lâmina após sua redução mergulhando a amostra em materiais que passivem a superfície das NPs, protegendo-as de reações posteriores.
- Com os novos resultados, inclusive quantitativos, por meio de um **planejamento fatorial** decidir quais as melhores concentrações de funcionalizante e do precursor do metal, no melhor tempo, para o crescimento de NPs de prata na superfície da sílica e construir um sistema modelo desse crescimento.

## 7 REFERÊNCIAS

FRANZOI, A. C. *et al.* Incorporação de Líquidos Iônicos e Nanopartículas Metálicas na Construção de Sensores Eletroquímicos. **Química Nova**, v.34, n.6, p. 1042-1050, 2011.

ZARBIN, A. J. G. (Nano) materials chemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007. ISSN 0100-4042.

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

MELO JR., M. A. *et al.* 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.

ATKINS, P. W. *et al.* Química Inorgânica. **Editora Bookman**, 4ª Edição, 2008.

OLIVEIRA, M. M. Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades. **Tese.UFPR**. Curitiba - PR, 2005.

KELLY, K. L. *et al.* The optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668 – 677, 2003.

PINHEIRO, S. C. L. e RAIMUNDO JR., I. M. Uso de Membranas de Nafion para a Construção de Sensores Ópticos para Medidas de pH. **Química Nova**, v. 28, n.5, p. 932 – 936, 2005.

ZHU, M.; LERUM, M. Z.; CHEN, W. How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 416-423, Jan 10 2012. ISSN 0743-7463.

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. **Langmuir**, v. 22, n. 26, p. 11142-11147, Dec 19 2006. ISSN 0743-7463.

ACRES, R. G. *et al.* Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6289-6297, Mar 15 2012. ISSN 1932-7447.

STÖBER, W., FINK, A. and BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

JIANG, Z. J.; LIU, C. Y.; SUN, L. W. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 5, p. 1730-1735, Feb 10 2005. ISSN 1520-6106.

OLDENBURG, S. J. et al. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, n. 2-4, p. 243-247, May 1998. ISSN 0009-2614.

OTUBO, L. Técnicas de Caracterização de Nanopartículas Metálicas Funcionalizadas. **Monografia**. UNICAMP, 2005.

FARIA, D. L. A., SANTOS, L. G. C. e GONÇALVES N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

de SANTANA, H. et al. Preparação e Caracterização de Substratos SERS Ativos: Um Estudo da Adsorção do Cristal Violeta Sobre Nanopartículas de Prata. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 194-199, 2006.

SANT'ANA, A. C., CORIO, P. e TEMPERINI, M. L. A. O Efeito SERS na Análise de Traços: O Papel das Superfícies Nanoestruturadas. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 805-810, 2006.

ALBERS, A. P. F. et al. Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

SILVA, M. F. de O. Decoração de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas com Nanocristais Semicondutores Visando Aplicações Optoeletrônicas. **Dissertação**, UFMG, 2011.

SOLOMON, S. D. et al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322-325, 2007.

MATSUSHITA, A. F. Y. et al. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Prata no Polieletrólito Cloreto de 3-N-Propilpiridínio Silsesquioxano para Aplicação em Materiais Têxteis. **UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., Ponta Grossa**, v. 18, n. 1, p. 39-50, 2012.

MARCIANO, F. R. Estudo de Crescimentos de Filmes de DLC com Nanopartículas de Prata para Aplicações Espaciais e Biomédicas. **Dissertação**. INPE, 2008.

ANDRADE, F. A. C. da S. et al. Inserção de Nanopartículas de Prata em Hidroxiapatita: Efeito Antibacteriano Sobre *Staphylococcus aureus*. **Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, Natal-RN, Agosto, 2012.

ATKINS, P. W. et al. *Inorganic Chemistry*, p.658. **Editora W. H. Freeman and Company**. 5ª Edição. New York, 2010.

MONTENEGRO, L. et al. Síntese de Sílica modificada com APTES a partir do processo Sol-Gel: Influência da Catálise Ácida e Básica. XIII ENPOS, 2010.

RIBEIRO, C. S. de S. *Síntese e Caracterização de Sílica Oca Obtidas a partir de Esferas de Poliestirenos*. **Dissertação**. Universidade Federal do ABC. Santo André, 2013.

CALIL JÚNIOR, M. A. e CAIADO, K. L. *Otimização do Método de Obtenção de Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro Recobertas Com Espessuras Variadas de Cobertura de Sílica*. **IV Seminário de Iniciação Científica, IFG**, setembro, 2010.

PRADO, A. G. S., FARIA, E. A. e PADILHA, P. *Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia*. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544 -547. 2005.

FLOR, J., DAVOLOS, M. R. e JAFELICCI JÚNIOR, M. *Estudo de Alguns Efeitos na Precipitação de Partículas Esféricas de Sílica Via Microemulsão inversa*. **Eclética Química**, v. 27, n. spe. São Paulo, 2002.

SAKANE, K. K. *et al. Espectros Infravermelhos da Creatina*. **Revista Univap**, São José dos Campos-SP, v. 17, n. 29, ago.2011.

SU Q. *et al. A Reproducible SERS Substrate Based on Electrostatically Assisted APTES-Functionalized Surface-Assembly of Gold Nanostars*. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p. 1873-1879, 2011.

PREMA, P. *Chemical Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and its Potential Antibacterial Application, Progress in Molecular and Environmental Bioengineering*. **InTech**, 2011.

SHAMELI, K. *et al. Synthesis of Silver Nanoparticles in Montmorillonite and their Antibacterial Behavior*. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 581-590, 2011.

MARTINA, I. *et al. Micro-Raman Characterisation Of Silver Corrosion Products: Instrumental Set Up And Reference Database*. **e.Preservationscience. Morana RTD d.o.o.**, v. 9, p.1-8, 2012.

da COSTA, L. A. F. *O Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS) em Eletrodos de Cobre e Prata em Meio de Líquidos Iônicos: Efeito da Água e do Benzotriazol*. **Dissertação**. Universidade de Brasília, Instituto de química. Brasília-DF, 2011.