

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

**AMANDA FIGUEIREDO PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM SÍLICA  
VISANDO A PRODUÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2016**

**AMANDA FIGUEIREDO PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM SÍLICA  
VISANDO A PRODUÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – *Campus* Curitiba, Sede Ecoville, como requisito parcial para a obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica.

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

CURITIBA  
2016

**AMANDA FIGUEIREDO PEREIRA**

**DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM SÍLICA VISANDO A  
PRODUÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS**

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

**Avaliador:** Profa. Dra. Dayane Mey Reis  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

**Avaliador:** Profa. Dra. Renata Danielle Adati  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira

**Orientadora**

Dra. Danielle Caroline Schnitzler

**Coordenadora de Curso**

Curitiba, 28 de novembro de 2016.

Dedico este trabalho aos meus avós maternos – Luzia Pinto Vieira e Alto Vieira Figueiredo – por terem cuidado e educado a minha mãe, pois sem ela eu não teria chegado até aqui.

## AGRADECIMENTOS

Provavelmente os seguintes parágrafos não iram atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase da minha vida, por isso primeiramente gostaria de agradecer a todos de coração.

Referencio a Professora Dr. Marcela Mohallem de Oliveira pela sua dedicação e pela orientação deste trabalho. Além de ser uma Professora inteligente e exemplar na qual eu me espelho.

Agradeço a minha mãe, Rozilene Vieira Figueiredo, por ser uma mãe querida e atenciosa, e por ter me ensinado a batalhar pelos meus sonhos.

Agradeço ao meu pai, Carlos Alberto da Silva Pereira, por me mostrar que às vezes devemos descansar para recarregar as energias.

Agradeço ao Professor Dr. Shankar B. Rananavare e ao Srikar Rao Darmakkolla do Grupo de Nano Interfaces da Portland State University, por terem me recebido de braços abertos para trabalhar com a síntese de nanofios de cobre nos Estados Unidos.

Agradeço a todos os meus amigos por sempre estarem do meu lado tanto nas horas alegres quanto nas horas tristes.

A todos os colegas de trabalho do Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) gostaria de externar minha satisfação de poder conviver com eles durante a realização deste estudo.

Agradeço ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR por disponibilizarem os equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Agradeço a Professora Doutora Dayane Mey Reis e a Professora Doutora Renata Danielle Adati por aceitarem compor a banca avaliadora da defesa do TCC 2.

Agradeço a Capes, a CNPq, a Fundação Araucária, e a UTFPR pelas bolsas concedidas para a GQNano durante a minha graduação. Especialmente a Capes, que

me deu a oportunidade de fazer intercambio nos Estados Unidos da América, pois sem ela não teria realizado um dos meus grandes sonhos.

E por último, e nem por isso menos importante, agradeço a todos da minha família por sempre me apoiar, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

*I believe in intuition and inspiration. Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited, whereas imagination embraces the entire world, stimulating progress, giving birth to evolution. It is, strictly speaking, a real factor in scientific research. (EINSTEIN, Albert, 1929)*

Eu acredito na intuição e na inspiração. Imaginação é mais importante que conhecimento. Pois o conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando origem à evolução. É, estritamente falando, um fator real na pesquisa científica. (EINSTEIN, Albert, 1929)

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Taça De Lycurgus.....	17
FIGURA 02 - Esquema que demonstra a diferença dos métodos (a) <i>top-down</i> e (b) <i>bottom-up</i> utilizando a síntese de nanoestrelas de ouro como exemplo.....	19
FIGURA 03 - Esquema do efeito RPSL.....	20
FIGURA 04 - Espectro de absorbância de nanopartículas esféricas de ouro em diferentes tamanhos.....	21
FIGURA 05 - Fotografia de dispersões de nanorods de ouro e as suas respectivas imagens de microscopia de transmissão.....	22
FIGURA 06 - Imagens das soluções coloidais de (1) prata e de (2) ouro em diferentes concentrações .....	23
FIGURA 07 - Esquema de (1) np de ouro recoberta por um estabilizador e (2) sólido resultante da secagem de uma dispersão de tais nanopartículas.....	24
FIGURA 08 - Representação dos diferentes tipos de core-shell.....	25
FIGURA 09 - Esquema simplificado das componentes do espectrômetro uv-vis.....	28
FIGURA 10 - Difração de raios x em um cristal.....	30
FIGURA 11 - Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão.....	31
FIGURA 12 - Projeção do MET sobre uma amostra.....	32
FIGURA 13 - Imagens do MET de nanopartículas de ouro em uma escala referente a 5 nm.....	33
FIGURA 14 - Modos de vibração.....	33
FIGURA 15 - Etapas da limpeza das lâminas de sílica.....	35
FIGURA 16 - FIGURA 16 - Processo resumido da deposição de nanopartículas metálicas para cada grupo.....	37



FIGURA 17 -	Esquema que representa (1) a funcionalização da sílica com o APTES e (2) a deposição das nanopartículas metálicas sobre a sílica.....	39
FIGURA 18 -	Resultado das amostras depois da última deposição das nanopartículas sobre as lamínulas.....	41
FIGURA 19 -	Resultado das amostras para verificar a reprodutibilidade das rotas .....	43
FIGURA 20 -	Resultado das amostras para verificar a diferença entre os filmes das lamínulas e das laminas.....	44
FIGURA 21 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis Mostrando a banda <i>plasmon</i> (a) das amostras do Grupo Au-Ag e (b) da amostra 5 min.....	48
FIGURA 22 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda <i>plasmon</i> (a) das amostras do Ag-Au e (b) da amostra 5 min.....	49
FIGURA 23 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda <i>plasmon</i> (a) das amostras do grupo AuAg e (b) da amostra 5 min.....	50
FIGURA 24 -	Espectro de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda <i>plasmon</i> das amostras (a) Au-2Ag e Au-Ag, (c) 2Ag-Au e Ag-Au, (e) Au2Ag e AuAg, e das bandas de cada Grupo isoladas da amostra 2 Ag (b,d,f).....	51
FIGURA 25 -	Imagem do (a) espectro do infravermelho do aptes, (b) picos e suas intensidades e (c) estrutura química do APTES.....	52
FIGURA 26 -	Espectro infravermelho de todos os grupos da amostra r1 Ag.....	53
FIGURA 27 -	Difratogramas das amostras (a) Au-Ag, (b) Au-2Ag, (c) 2Ag-Au e (d) AuAg.....	54
FIGURA 28 -	Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra Au-Ag em	56

	escala de 500 nm .....	
FIGURA 29 -	Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em campo claro da amostra AuAg em escala de 200 nm .....	57
FIGURA 30 -	Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra Au-Ag em escala de 100 nm.....	58
FIGURA 31 -	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes localidades da amostra Au-Ag em escala de 10 nm.....	59
FIGURA 32 -	Esquema de uma nanopartícula de ouro recoberta por uma camada de prata.....	60

## LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 - Cores da radiação visível.....	30
TABELA 2 - Regiões espectrais do infravermelho.....	31
TABELA 3 - Identificação das amostras de acordo com a modificação da solução piranha, do solvente do APTES e do tempo das laminulas na solução reduzora.....	42
TABELA 4 - Identificação das amostras de acordo com a modificação das concentrações metálicas e do controle da temperatura da solução de APTES.....	44
TABELA 5 - Relação das caracterizações que foram realizadas nas seguintes amostras.....	47
TABELA 6 - Dados das amostras retirados dos difratogramas para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos teóricos.....	55

## LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Å	Ângstrons
APTES	3-metiltriétoxissilano
Au <sup>0</sup>	Ouro metálico
Ag <sup>0</sup>	Prata metálica
AuNPs	Nanopartículas de ouro
AgNPs	Nanopartículas de prata
cm	Centímetros
DRX	Difração de raios X
g	Gramas
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
GQM	Grupo de Química de Materiais
h	Horas
K	Fator de Scherrer
L	Litros
m	Metros
M <sup>0</sup>	Metal reduzido
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
min	Minutos
mL	Mililitros
n <sup>o</sup>	Número
NPs	Nanopartículas
nm	Nanômetros
rad	Radianos
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visível
°	Graus
°C	Graus Celsius
u.a.	Unidades de área
µL	Microlitros
µm	Micrômetros

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução.....</b>	<b>14</b>
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3 Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>17</b>
3.1 NANOMATERIAIS.....	17
3.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO E PRATA.....	22
3.3 APLICAÇÕES.....	26
3.3.1 Nanopartículas <i>core-shell</i> .....	26
3.3.2 Fibras ópticas.....	27
3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	28
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do uv-visível.....	28
3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	30
3.4.3 Difratomia de raios x de pó.....	32
3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	33
3.5 JUSTIFICATIVA.....	35
<b>4 Metodologia.....</b>	<b>36</b>
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	36
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
4.2.1 Limpeza das lâminas de sílica.....	36
4.2.2 Funcionalização da sílica.....	37
4.2.3 Preparo das soluções de ouro e prata e da solução NaBH <sub>4</sub> .....	37
4.2.4 Caracterização.....	39
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>41</b>
5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	41
5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis.....	48
5.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	52
5.4 ANÁLISE POR DIFRATOMIA DE RAIOS X EM PÓ.....	54
5.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	56

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>62</b>
<b>7. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>64</b>
<b>8 Referencias.....</b>	<b>65</b>

## RESUMO

PEREIRA, Amanda Figueiredo. **Deposição de nanopartículas metálicas em sílica visando à produção de sensores ópticos**. 2016. 72f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

As nanopartículas (NPs) são materiais cujo tamanho se encontra na escala dos nanômetros, e que apresentam propriedades físicas e/ou químicas diferentes das de seu sólido bulk (sólido estendido). Além disso, para que suas propriedades sejam distintas das do seu sólido em tamanho convencional, a partícula deve estar abaixo do tamanho crítico, sendo necessário o controle e a manutenção da sua morfologia para que possamos propor sua aplicação. Para a síntese de NPs existem dois grandes métodos clássicos: o método bottom-up e o método top-down, sendo que o segundo faz uso de reações controladas para que as NPs sejam formadas dentro da escala de tamanhos desejada. Isso permite a obtenção de materiais e dispositivos que possam ter propriedades melhoradas, como por exemplo, a sensibilidade dos sensores. O presente trabalho consistiu em depositar diferentes quantidades de nanopartículas de ouro e prata sobre a sílica, visando um sistema modelo para a aplicação em sensores baseados em fibras ópticas. As amostras foram separadas em três grupos para o estudo dos resultados nas propriedades da mistura entre NPs de ouro e de prata. O primeiro grupo consistiu na deposição de NPs de ouro e na deposição de NPs de prata em etapa posterior. Já o segundo grupo consistiu na deposição de NPs de prata e em seguida na deposição das de ouro. E por fim, o terceiro grupo consistiu na deposição conjunta da mistura dos dois metais. Outras modificações foram realizadas para uma tentativa de aperfeiçoamento do processo de deposição das NPs na sílica, como a redução do tempo na solução do agente redutor. Para a caracterização de todas as amostras foi utilizada fundamentalmente a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para controle da modificação na banda *plasmon*, característica de NPs metálicas, bem como as técnicas convencionais de caracterização de nanomateriais, tais como: difratometria de raios X, espectroscopia na região do Infravermelho, espectroscopia na região do UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As nanopartículas dos três grupos são esféricas e apresentam um tamanho de 5 a 15 nm. As bandas plasmonicas dos grupos divergem entre si, mostrando que as rotas propostas interferem na síntese das nanopartículas. Todos os grupos obtiveram resultados excelentes no que diz respeito à proposta de aplicação. Porém, é necessário um estudo mais aprofundado para a constatação do tipo de nanopartícula bimetalica que foi reproduzida.

**Palavras-chave:** Nanopartículas metálicas. nanopartículas de ouro. nanopartículas de prata. mistura. Absorção *plasmon*. Sensor óptico. core-shell.

## ABSTRACT

PEREIRA, Amanda Figueiredo. **Depositions of metal nanoparticles on silica aim the production of optical sensors**. 2016. 72s. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Nanoparticles (NPs) are nanometer-sized materials that have different physical and / or chemical properties than their solid bulk. In addition, in order for its properties to be different from those of its solid in conventional size, the particle must be below critical size and its size must be controlled and maintained so that we can propose its application. For the synthesis of NPs there are two main classical methods: the bottom-up method and the top-down method. The second makes use of controlled reactions so the NPs are formed within the desired morphology range. This allows obtaining materials and devices that may have improved properties, such as sensor sensitivity. The present work consisted in depositing different amounts of gold and silver nanoparticles on silica, aiming at a model system for the application in optical fiber based sensors. The samples were separated into three groups for the study of the results on the mixing properties between gold and silver NPs. The first group consisted of the deposition of gold NPs and the deposition of silver NPs at a later stage. The second group consisted of the deposition of silver NPs and then the deposition of gold. And finally, the third group consisted of the combined deposition of the mixture of the two metals. Further modifications were made for an attempt to improve the deposition process of NPs on silica, such as reducing the time in the reducing agent solution. For the characterization of all the samples, it was used mainly the absorption spectroscopy in the UV-Vis region to control the modification in the plasmon band, characteristic of metallic NPs, as well as the conventional techniques of characterization of nanomaterials, such as: X-ray diffractometry, vibration spectroscopy in the Infrared region, and transmission electron microscopy (TEM). The nanoparticles of the three groups are spherical and have a size of 5 to 15 nm. The plasmon bands of the groups are different from each other, showing that the proposed routes interfere in them. All groups achieved excellent results with regard to the application proposal. However, a more detailed study is needed to verify the type of bimetallic nanoparticle that was reproduced.

**Keywords** : Metallic nanoparticles. gold nanoparticles. silver nanoparticles. Mixture. plasmon absorption. optical sensor. Core-shell.



## 1 Introdução

A relação entre “materiais”, aqueles que possuem propriedades úteis para determinada função, e “Química”, focando a preparação e compreensão e estudo de reatividade de sólidos e moléculas, é direta e inequívoca (ZARBIN, 2007). É notável o crescente interesse da comunidade científica a respeito da nanociência no que se refere às mudanças nas propriedades físicas e químicas de certos materiais quando as suas dimensões são reduzidas a escala nano (MELO et al., 2012). Esses materiais são chamados de nanomateriais, e o interesse por eles tem aumentado graças as suas propriedades que são específicas, mas que não são típicas do *bulk* (sólido estendido) correspondente (MATSUSHIMA et al., 2011). Assim, fica claro que certas propriedades do material se diferenciam quando estas estão abaixo de um tamanho, chamado de *tamanho crítico* (ZARBIN, 2007).

As nanopartículas (NPs) metálicas possuem uma alta atividade cinética por causa de suas pequenas dimensões, promovendo assim uma maior interação com o substrato. Porém, as NPs são termodinamicamente instáveis quando não são estabilizadas e tendem a se aglomerar (FRANZOI et al., 2011). Para contornar esse problema, foram criados métodos de síntese que possibilitem a obtenção de NPs com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho (CARREÑO et al., 2002), sendo que os métodos químicos são os mais adequados visando tal controle.

As aplicações das NPs de ouro e prata em física, química, biologia e medicina são fortemente relacionadas com a morfologia das partículas (MURAWSKA et al., 2013), uma vez que, além de seu tamanho, sua forma também pode acarretar em modificação nas suas propriedades. “Soluções” com metais, como a prata e o ouro, são sistemas em nanoescala que são extremamente interessantes, por serem facilmente preparadas e modificadas quimicamente (MELO et al., 2012).

Dentre as propriedades de NPs de alguns metais de grande interesse estão as propriedades ópticas advindas da escala reduzida de tamanhos. Assim, a diversidade de cores que são observadas nesses materiais está relacionada às oscilações dos elétrons de condução, que entram em ressonância com a luz incidente, denominada ressonância *plasmon* de superfície (MELO et al., 2012).

As NPs de ouro e prata são usadas em muitas aplicações, tais como em biossensores, bioterapia, células solares orgânicas, e fotocatalisadores, todas as citadas baseadas na propriedade única da absorção *plasmon*, onde fótons incidentes interagem fortemente com os elétrons confinados nas NPs, gerando uma absorção intensa que pode ocorrer na região do espectro visível (DU et al., 2012). O ouro é muitas vezes utilizado para aplicações biomédicas devido à sua alta biocompatibilidade, estabilidade química e fácil modificação de superfície. Enquanto que a prata é mais atrativa para as aplicações em optoeletrônica, fotovoltaica e sensores, devido a um melhoramento plasmônico e eletromagnético na região do visível. Deste modo, os nanocristais de Ag exibem melhorias no sinal de espalhamento Raman, além de possuir uma maior sensibilidade no índice de refração. Ao combinarmos estes dois metais, teremos uma sinergia nas suas propriedades, na qual se torna interessante uma rota de síntese desses nanomateriais (SAMAL et al., 2013).

Simplificadamente, a síntese de nanopartículas desses metais envolve a redução do precursor metálico apropriado na presença de um agente redutor, que muitas vezes é acompanhado pela adição de um surfactante estabilizador (MURAWSKA et al., 2013). Assim, o controle rigoroso sobre os processos de síntese das nanopartículas, tais como concentração das soluções precursoras e características do agente estabilizante levam à produção reprodutível de amostras com um alto grau de homogeneidade tanto de tamanhos quanto de forma (ZARBIN, 2007).

À vista disso, este trabalho tem como foco a deposição da mistura de nanopartículas de prata e de ouro sobre substratos baseados em lamínulas de sílica visando o controle de suas propriedades ópticas em relação às suas formas puras. Métodos de caracterização como espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios-x, e microscopia eletrônica de transmissão foram utilizados para atestar as características e propriedades do nanomaterial obtido.

## 2 Objetivos

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da UTFPR tem por finalidade sintetizar e caracterizar nanomateriais e nanocompósitos visando sempre uma aplicação futura deste nanomaterial. Assim, o objetivo deste trabalho foi à síntese e a caracterização de nanopartículas de ouro e prata depositadas sobre substrato de sílica, e, com controle das variáveis de síntese, comparar as amostras obtidas visando uma aplicação futura em sensoriamento óptico com este sistema.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Funcionalizar as lamínulas de sílica com o 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES);
- 2) Depositar as nanopartículas de ouro e prata na lamínula de sílica variando-se a ordem de deposição dos diferentes metais propostos;
- 3) Aperfeiçoar a metodologia da deposição de nanopartículas, visando obtenção de propriedades ópticas controladas;
- 4) Comparar as metodologias de deposição das nanopartículas de ouro e prata e de sua mistura;
- 5) Testar a reprodutibilidade da amostra com os melhores filmes;
- 6) Caracterizar as amostras com o auxílio de técnicas físico-químicas de análise, tais como difração de raios X, espectroscopias de absorção do UV-Vis e do Infravermelho, e técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 NANOMATERIAIS

A relação entre a Química e os materiais é muito mais antiga do que se acredita, porém o reconhecimento da “Química de Materiais” como uma subdivisão da Química vem recebendo destaque somente nas últimas décadas, principalmente no Brasil (ZARBIN, 2007). O crescente interesse da comunidade científica sobre a nanociência, ramo que se refere às mudanças nas propriedades físicas e à possibilidade de controle sobre os componentes estruturais via controle de tamanhos, influenciam no nosso dia-a-dia, por exemplo, dispositivos em escala de tamanho inferiores do que as convencionais (MELO et al., 2012). A nanociência e nanotecnologia utilizam a escala nanométrica de tamanhos, porém de maneira controlável e reproduzível que não ocorrem em escalas de tamanho convencionais. Assim, a miniaturização de um material não é o suficiente para que o material seja considerado um nanomaterial (SCHULZ, 2005). O exemplo que possivelmente seja a aplicação de nanomateriais mais antiga é a Taça de Lycurgus (Figura 1), onde, mesmo sem o conhecimento, nanopartículas metálicas eram usadas para produzir efeitos coloridos tanto no vidro quanto em cerâmicas. Hoje se sabe que a taça de Lycurgus possui uma combinação de NPs de ouro e de prata, o que faz com que sob luz refletida ela apresente-se esverdeada, porém sob luz transmitida sua coloração seja avermelhada, num fenômeno chamado de dicroísmo (MELO et al., 2012).

Figura 1: Taça de Lycurgus



Fonte: MELO et al. (2012)

Com essas descobertas tão incríveis, e com o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia criou-se um novo mundo, o “mundo nano” (D’AMATO et al., 2013). O crescimento da nanotecnologia tem permitido o desenvolvimento de novos métodos e técnicas com aplicações em diversos processos, como: produção de alimentos, cosméticos, fármacos, tecidos, entre outros (BATISTA, 2010). Essa chamada “revolução nano” (que é comparada com a revolução industrial) promete produtos novos em várias áreas, por exemplo, a de medicina, de energia, segurança, ambiente e indústria (MARTINS, TRINDADE, 2012).

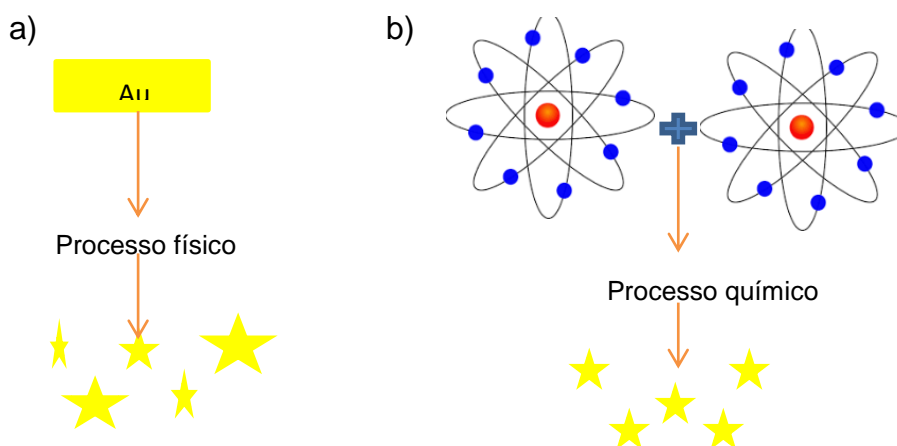
Atualmente, as aplicações com as nanopartículas com tamanho entre 1-100 nm têm recebido uma atenção significativa por causa das suas propriedades e com isso aumentou a área de pesquisa neste assunto (SHIVASTAVA, GUSAN, SHARMA, 2013). Porém nem todo material de escala nanométrica pode ser considerado um nanomaterial, pois para ser assim chamado ele precisa ter uma de suas propriedades diferentes do seu sólido massivo (*bulk*), ou seja, o nanomaterial tem que manifestar essa propriedade a partir de um tamanho crítico (ZARBIN, 2007). Na década passada, foram encontradas evidências que os materiais em nanoescala podem possuir propriedades, como ótica, eletrônica e magnética, que são drasticamente diferentes do que o seu *bulk*. (D’AMATO et al., 2013). Possuir a habilidade de modificar as propriedades físico-químicas, como as propriedades ópticas e as propriedades elétricas, sem a alteração de sua composição é uma das grandes vantagens dos nanomateriais (PYRRHO e SCHRAMM, 2016). Outra vantagem é o aumento da área superficial em relação ao volume destes materiais, tendo como resultado a modificação da reatividade, propriedades mecânicas, óticas e elétricas do material (LOURO et al., 2013).

Existem inúmeras técnicas para a síntese das nanopartículas metálicas que permitem as obtenções em diversos tamanhos e também em diversas formas geométricas (triângulo, bastões e a tradicional forma esférica) (PEREIRA, 2009). Com isso, métodos de síntese foram e ainda devem ser desenvolvidos para obter nanopartículas de tamanho e forma controlada com baixo grau de aglomeração e uma pequena faixa de distribuição de tamanho (CARREÑO et al., 2002).

Graças ao crescimento da nanociência e da nanotecnologia, obteve-se um grande aumento na capacidade de controlar as microestruturas desses materiais através de métodos que possuem uma boa precisão, e como resultado, consegue-se modificar as propriedades desejadas do material (POLUSHKIN et al., 2016). Esses

métodos se classificam em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*. A primeira categoria, também conhecida como “de cima para baixo”, envolve os métodos físicos, porém não há um grande controle no tamanho das partículas. Este método constitui em utilizar o sólido estendido (*bulk*) de um material para em seguida transforma-lo em um nanomaterial. Já a segunda categoria, “de baixo para cima”, envolve métodos químicos, que fazem com que as nanopartículas cresçam de forma mais controlada (SCHULZ, 2005), levando a resultados melhores do que o grupo anterior no que diz respeito à homogeneidade de tamanhos e de formas. Este método se baseia na auto-organização do nanomaterial através dos átomos utilizando um processo químico (MARCONE, 2015). Existem diversos métodos químicos que possibilitam um controle sobre os tamanhos e as formas, resultando em dispersões homogêneas (PEREIRA 2009). Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens quando comparados, geralmente o método *bottom-up* leva um tempo de síntese maior do que o *top-down*, porém ele chega a uma maior homogeneidade quando comparado ao outro (OLIVEIRA et al., 2015). A Figura 2 exemplifica os dois métodos apresentados.

Figura 2: Esquema que demonstra a diferença dos métodos (a) *top-down* e (b) *bottom-up* utilizando a síntese de nanoestrelas de ouro como exemplo



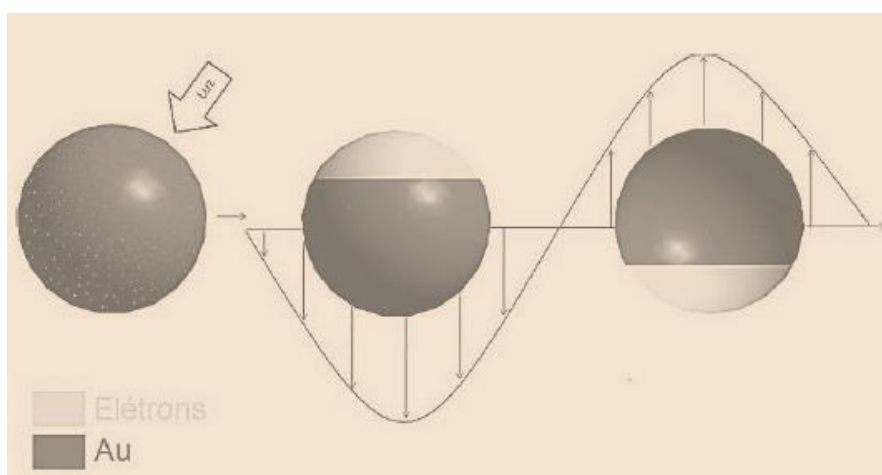
Fonte: Autoria própria

Através destes processos de síntese, podem-se obter diversas morfologias de um mesmo material (CORREIA, 2008). Entre estes, pode-se citar as nanopartículas, nanobastões, nanoprismas, nanoestrelas, nanotubos, nanocompósitos, entre outros (BRITO e PONTES, 2010). Essas formas só são possíveis de serem controladas

empregando certa metodologia para cada substância, e por esse motivo, cada nanomaterial possui uma aplicação específica (RIBEIRO, 2015).

As propriedades ópticas das NPs de ouro, por exemplo, dependem tanto de seu formato quanto do tamanho das partículas. Assim, o ouro metálico parece amarelo em luz refletida, porém em filmes finos sua coloração geralmente encontra-se em tons de magenta. Vale ainda lembrar que ao aumentar o tamanho da partícula a coloração do ouro muda do azul para o laranja ou para outras cores vermelhas (CASANOVA, 2010). O fenômeno desta manifestação é chamado de Ressonância de *Plasmon* de Superfície Localizado (RPSL) que consiste na oscilação coletiva dos elétrons superficiais das NPs ao serem atingidas por uma determinada radiação eletromagnética, criando assim uma densidade de carga na sua superfície (PEREIRA, 2009). A Figura 3 mostra um esquema sobre o efeito RPSL:

Figura 3: Esquema do efeito RPSL

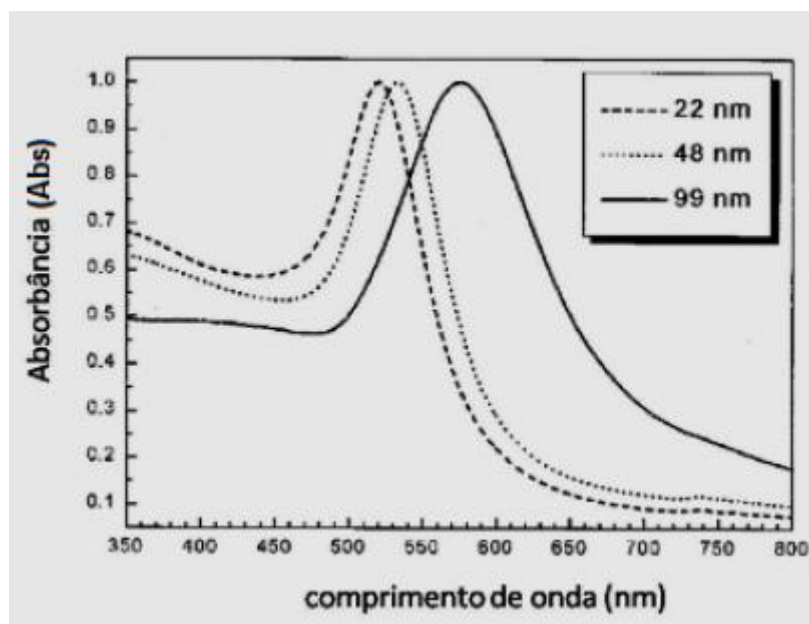


Fonte: Olhar Nano (2016)

As condições de ressonância são dependentes das propriedades dielétricas e da densidade de elétrons livres. Estes elétrons, quando são excitados por um campo externo, oscilam uniformemente pela nanopartícula, fazendo com que a partícula possua uma densidade de carga na sua superfície (PEREIRA, 2009). O ouro e a prata possuem uma frequência de ressonância de RPSL na parte visível do espectro, e é esse um dos motivos de estudo nos efeitos plasmônicos destes metais (MARTINS, TRINDADE, 2012). Como foi descrito anteriormente, o efeito RPSL depende do tamanho das nanopartículas, ou seja, quando a NP tem seu tamanho aumentado, a ressonância ocorre em comprimentos de onda mais elevados (deslocamento para o

vermelho) juntamente com um alargamento na banda de absorção de plasmon (PEREIRA, 2009). A Figura 4 mostra um exemplo de um espectro de absorbância de NPs em relação à modificação de seu tamanho:

Figura 4: Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de ouro em diferentes tamanhos.

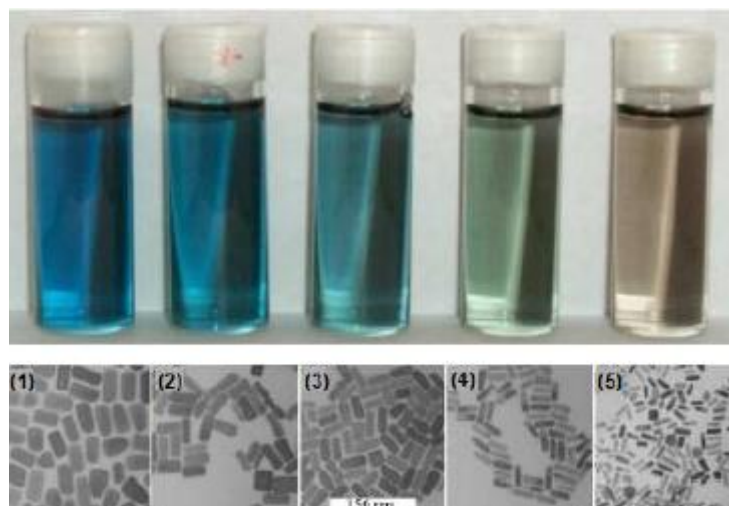


Fonte: PEREIRA (2009)

O efeito RPSL não depende apenas do tamanho das nanopartículas, mas também do tipo do metal utilizado – NPs de prata e ouro que possuem o mesmo tamanho, apresentaram bandas diferentes –, o formato do nanomaterial também interfere em suas propriedades, como também o meio em torno delas (GOUVEA et al., 2011). Por exemplo, em nanopartículas com forma de bastões surgem duas bandas plasmônicas no espectro eletrônico, que estão relacionadas com as oscilações transversal e longitudinal dos elétrons (MARTINS, TRINDADE, 2012). Com isso é possível alterar a posição das ressonâncias alterando a razão entre o comprimento e a largura dos *nanorods*, o que faz com que o desenvolvimento de materiais com controle desses parâmetros seja extremamente importante (PEREIRA, 2009). Essas pequenas mudanças levam a mudanças drásticas nas cores transmitidas (PÉREZ-JUSTE et al., 2005). A Figura 5 mostra essa mudança quando se altera o comprimento e a largura dos nanobastões.



Figura 5: Fotografia de dispersões de nanobastões de ouro e as suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As alterações de cor ocorrem devido a diminuição da razão da largura e altura dos nanobastões.



Fonte: PÉREZ-JUSTE et al. (2005)

### 3.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO E PRATA

Entre as nanopartículas metálicas, as mais utilizadas na nanotecnologia são as nanopartículas de ouro e prata. A solução de ouro puro apresenta uma coloração amarelada, enquanto que na forma coloidal, o ouro apresenta uma coloração avermelhada. O principal motivo dessa variação na absorbância das nanopartículas é o confinamento quântico, pois entre a banda de valência e a banda de condução existe um espaço (*gap*) que é relativamente diferente das bandas do mesmo material em escala macroscópica. Quando as partículas metálicas são diminuídas, a energia necessária para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução se torna maior, sendo assim, os valores de comprimento de onda serão menores (MELO et al, 2012). O comprimento de ondas que são absorvidos pelo ouro é na região de 500 nm a 560 nm, aproximadamente, enquanto que as NPs de prata se encontram na região de 380nm e 435nm (VIEIRA, 2012). Na Figura 6 é possível ver a diferença de coloração das soluções coloidais quanto se diminui o tamanho das nanopartículas.

Figura 6: Imagens das dispersões coloidais de (1) prata e de (2) ouro em diferentes concentrações



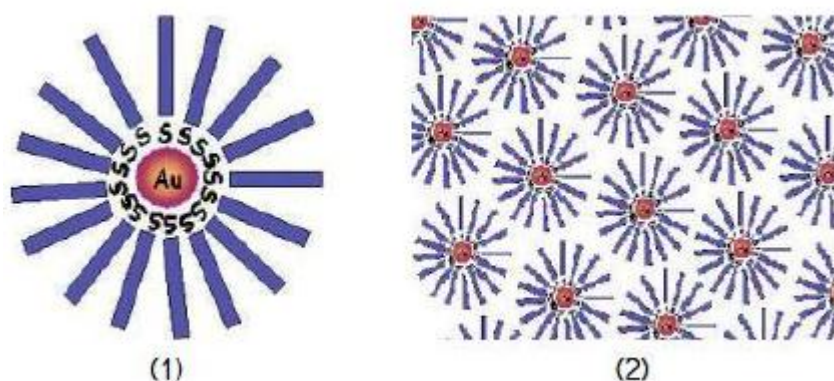
Fonte: MELO et al. (2012)

Por possuir esta propriedade, as NPs de ouro (AuNPs) apresentam diversas características – propriedades calorimétricas e elétricas, além de ser estável, por exemplo – e com isso ela tem sido utilizada em diversas aplicações (PEREIRA et al., 2007). Enquanto a prata possui outras características próprias, como uma boa condutividade elétrica e uma boa atividade catalítica e bactericida, e por esse motivo ela é um excelente nanomaterial para a desinfecção de dispositivos médicos e no tratamento de águas, por exemplo (MIGUEL, 2012).

Pela facilidade de preparação das soluções coloidais da prata e do ouro, eles são considerados sistemas muito interessantes (MELO et al., 2012). As NPs de prata são menos estáveis do que as NPs de ouro, porém as suas características físico-químicas são atrativas, além de serem bem mais baratas do que o ouro, e por isso elas recebem bastante atenção (VIEIRA, 2012). Para a preparação das soluções coloidais é utilizado um sal metálico, chamado de precursor, que sofre uma reação de redução com o uso de um agente redutor. Para finalizar, as NPs precisam ser estabilizadas por um surfactante que se liga nas NPs para evitar aglomerações (PEREIRA, 2009). Por exemplo, as NPs de ouro estabilizadas por materiais denominados de passivantes, podem ser sintetizadas e repetidamente redissolvidas em solventes apropriados sem

que haja agregação ou perda do controle de tamanhos, podendo ser facilmente manipuladas, lembrando que essa técnica de síntese é inspirada no sistema de Faraday de duas fases. (CASANOVA, 2010). Faraday compreendeu que os agentes de nucleação podem atuar como agentes redutores que, por sua vez, formam um polímero misturado com o íon cloro áurico antes que a redução do núcleo tenha ocorrido. Em seu trabalho, Faraday percebeu que estes agentes influenciam no tamanho e no formato da nanopartícula de ouro (TURKEVICH et al., 1951). Um dos materiais mais utilizados para a estabilização destes sistemas é a dos ligantes tióis, que se ligam fortemente ao ouro, evitando assim a agregação das nanopartículas (CASANOVA, 2010). A Figura 7 mostra um esquema da nanopartícula de ouro estabilizada por um tiól.

Figura 7: Esquema de (1) NP de ouro recoberta por um estabilizador e (2) sólido resultante da secagem de uma dispersão de tais nanopartículas

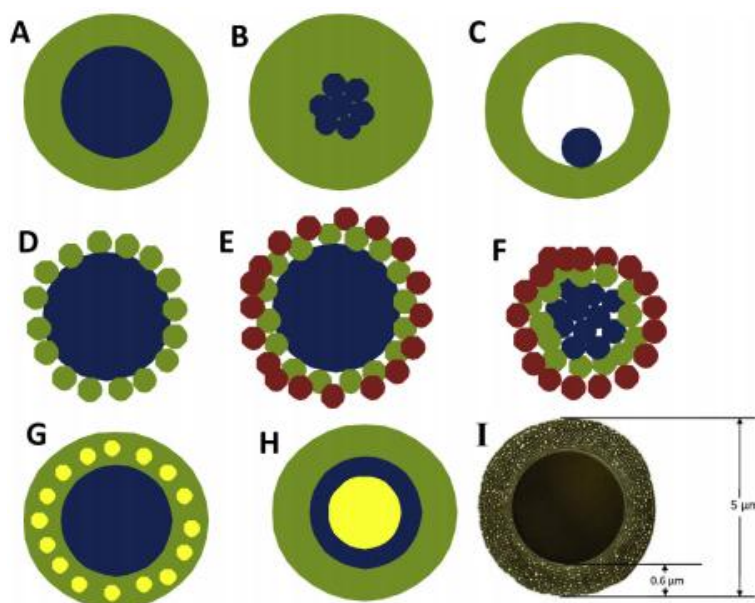


Fonte: CASANOVA (2010).

Neste trabalho a proposta é a mistura de dois metais, ouro e prata, para a obtenção de NPs bimetálicas. As NPs bimetálicas apresentam propriedades físico-químicas diferentes de suas NPs isoladas, e por esse motivo são extremamente interessantes (FERRAZ, 2015). As *core-shell* (núcleo-casca), são NPs que possuem dois metais diferentes, sendo que um deles (núcleo) é revestido pelo outro metal (casca). Este método é uma nova alternativa para modificar as propriedades físicas e químicas destes materiais (VIEIRA, 2012). As NPs *core-shell* da prata e do ouro são encontradas facilmente na literatura, pois geralmente as características desses metais são melhoradas. Um exemplo é o melhoramento da banda plasmônica do ouro pela

mudança dielétrica entre o ouro (núcleo) e a prata (casca) (MIGUEL, 2012). A Figura 8 representa as diferentes morfologias possíveis de NPs *core-shell*. O núcleo e a concha são representados nesta imagem com cores diferentes para um melhor entendimento. A estrutura do invólucro pode ser uma camada contínua (Figura 8A-C). O núcleo pode ser uma única esfera (Figura 8A) ou uma agregação de várias esferas pequenas (Figura 8B). Também é possível ter uma concha oca com uma pequena esfera no seu interior (Figura 8C). A estrutura do invólucro pode ter uma incorporação de esferas menores em uma única esfera de núcleo (Figura 8D e E) ou apresentar esferas de núcleo agregado (Figura 8F). As estruturas complexas do núcleo-casca podem também ser feitas através da incorporação de esferas menores na casca (Figura 8G) ou com cascas múltiplas (Figura 8H). Tanto o núcleo como o invólucro podem ser sólidos não porosos ou apresentar estruturas porosas desejáveis (Figura 8I). As NPs *core-shell* porosas possuem uma grande aplicação em cromatografia, porém tanto o núcleo quanto a casca são feitas do mesmo material (sílica), a diferença é que o seu núcleo é sólido e o seu invólucro é poroso (HAYES, 2014).

Figura 8: Representação dos diferentes tipos de *core-shell*



Fonte: HAYES (2014)

Essas características podem levar esses sistemas à aplicações interessantes como diagnósticos médicos. As NPs *core-shell* podem ser utilizadas, por exemplo, em tratamentos fototérmicos para câncer (CALAGUA, 2015). Além disso, essas NPs

podem apresentar propriedades sinérgicas entre o núcleo e a casca, em outras palavras, ocorre o surgimento de uma nova propriedade. Por apresentar propriedades únicas, a descoberta das NPs *core-shell* tem tido uma grande importância nos dias atuais pela sua grande variedade de aplicações que vão desde bio-sensores até os dispositivos ópticos eletrônicos (GAWANDE, 2015).

### 3.3 APLICAÇÕES

#### 3.3.1 NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL

Por apresentarem propriedades únicas, adaptáveis e úteis, as NPs *core-shell* possuem uma ampla variedade de aplicações tanto na física quanto na química – biotecnologia, sistemas de bio-imagem, materiais de armazenamento de energia, engenharia genética, células de combustível, células solares sensibilizadas por corantes, são alguns dos exemplos de muitos processos importantes (GAWANDE, 2015). Em um trabalho recente, Tiunov e colaboradores sintetizaram NPs *core-shell* de prata e ouro controlando rigorosamente a temperatura durante a síntese das nanopartícula para melhorar o rendimento de NPs não agregadas. Como resultado, ele observou que o controle da temperatura durante a síntese do núcleo e da casca é fundamental para a obtenção de NPs *core-shell* com tamanhos entre 20-160 nm (TIUNOV et al., 2016). Já o principal objetivo do artigo de Chen e colaboradores era a de sintetizar nanopartículas de Janus (uma partícula que possui dois tipos de metais na sua superfície) utilizando as NPs *core-shell* de ouro (núcleo) e prata (concha) como base. Estas NPs foram sintetizadas por deposição química da prata sobre uma “semente” de ouro utilizando o 1-dodecanotiol sobre as nanopartículas. Em seguida, estas NPs foram atacadas apenas em um lado com peróxido de hidrogênio e amônia, resultando nas nanopartículas de Janus (CHEN et al., 2016). Este trabalho mostra que as NPs do tipo *core-shell* podem se tornar uma rota viável para a produção de nanopartículas de Janus.

Xu e colaboradores, por exemplo, descreveram uma nanoestrutura que poderia carregar drogas específicas para o tratamento de câncer (LEE, 2006). Já o trabalho da Moraes explica quais são as melhores rotas para desenvolver NPs supramoleculares de óxido de ferro e NPs de ouro para por fim obter nanoestruturas do tipo núcleo-

satélite, que por sua vez é um tipo de NP Core-Shell (ZAMARION, 2012). O objetivo do trabalho de Miguel foi a de desenvolver e caracterizar NPs *core-shell* utilizando a prata, o ouro e os óxidos de ferro para em seguida investigar a citotoxicidade em diversas culturas celulares. Todo esse trabalho foi para uma futura aplicação na segurança do diagnóstico e na terapia clínica (MIGUEL 2012).

Também existem trabalhos que tentam utilizar a química verde como vantagem para a produção de NPs *core-shell*. Calagua e colaboradores sintetizaram e caracterizaram NPs *core-shell* de Ouro-Prata utilizando citrato de sódio e ácido ascórbico para reduzir e estabilizar as NPs. O resultado foi NPs *core-shell* com 64,3 nm de diâmetro e uma banda de 570,0 nm, na qual difere dos resultados das NPs de ouro puro e assim mostrando que há diferença nas NPs encapadas (CALAGUA, 2015). A proposta de Vieira, assim como o Calagua, é o que se aproxima mais do objetivo deste trabalho, pois a proposta era a de sintetizar NPs de ouro e em seguida recobri-las com NPs de prata (VIEIRA, 2012). A diferença é que Vieira trabalhou com uma solução coloidal, enquanto que este trabalho visa à mobilização das NPs em sílica.

Além desses trabalhos, também existem artigos que possuem estudos muito mais aprofundados sobre as NPs *core-shell*, como o artigo de Gawande e colaboradores, na qual mostra diversos estudos e aplicações de vários tipos de *core-shell* utilizando diferentes materiais (GAWANDE, 2015).

### 3.3.2 FIBRAS ÓPTICAS

As fibras ópticas são aplicadas em diversas áreas como nas indústrias bioquímicas, médicas, petroquímicas, telecomunicações, entre outras. O motivo principal dessa ampla aplicação é pelas suas vantagens que vão desde a sua flexibilidade até a sua capacidade de não sofrer interferência eletromagnética do meio externo (GOUVEA et al., 2011). Outra vantagem é o confinamento da luz, a qual mantém a intensidade óptica ao longo do material (OLIVEIRA, 2014).

As fibras ópticas são fabricadas através de diversos tipos de materiais, porém o material que mais se destaca é a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), pois ela apresenta boas propriedades ópticas comparado aos outros. Ao adicionarmos nanopartículas na sílica da fibra, podemos intensificar o sinal recebido, aumentando assim a sensibilidade do sensor. Atualmente, existem vários estudos sobre a deposição de nanopartículas metálicas nas

fibras, porém devido às altas temperaturas utilizadas na fabricação, acaba se tornando uma barreira na deposição das NPs (OLIVEIRA, 2014).

Como apresentado anteriormente, a vasta possibilidade de aplicação dos nanomateriais torna-se possível graças as suas excepcionais propriedades físicas e químicas. Um exemplo já citado previamente é a propriedade óptica dos nanomateriais que possuem o efeito RPSL (Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado) (ver item 3.1). A aplicação desse fenômeno em sensores ópticos é extremamente promissora, pois, entre outros fatores, tal efeito é fortemente dependente do meio em que as NPs se encontram (CAMARA, 2010).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

Após a síntese das nanopartículas é necessário a investigação do material obtido e, para isso, é necessário utilizar métodos de caracterização. Estes métodos têm como o objetivo verificar a morfologia (tamanho e forma), a composição e até mesmo as irregularidades presentes na amostra, permitindo uma associação do método de síntese com o material final obtido. Este tópico será dividido em quatro partes, as quais remetem-se aos métodos de caracterização das NPs que foram utilizados neste trabalho.

#### 3.4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Visível

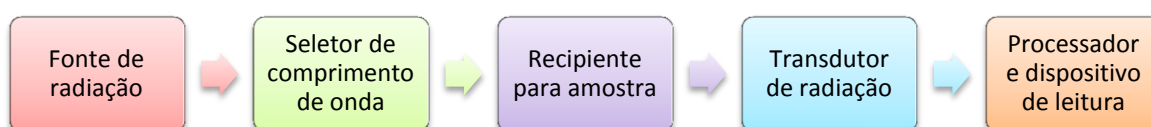
Diante do exposto frente à modificação da coloração das dispersões de NPs quanto da modificação de sua forma e de seu tamanho médio, temos que um dos principais métodos de caracterização para estes nanomateriais é a espectroscopia de absorção no Ultravioleta-visível (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível compreende a faixa de 100-800 nm no espectro de luz onde normalmente é associada à excitação dos elétrons, onde eles passam de um estado eletrônico de baixa energia para um de alta energia (MARTINHO, 1994). A espectroscopia pode ser utilizada para investigar as propriedades eletrônicas das NPs de ouro e prata, por apresentarem uma banda *plasmon* quando estão na escala nanométrica. Como já citado no item 3.1, as NPs possuem uma ressonância *plasmon* na região do UV-Vis, porém nem todos os metais apresentam tal fenômeno. As NPs de ouro, prata e cobre possuem elétrons de

condução livre, fazendo com que apresentem uma banda na região do visível, enquanto que outros metais não a possuem (KLABUNDE, 2001).

Existem diversos instrumentos para medir a absorção das substâncias nas regiões ultravioleta e visível, porém todas elas apresentam alguns componentes em comum (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). A Figura 9 mostra um esquema simplificado das componentes de um espectrômetro UV-Vis.

Figura 9: Esquema simplificado das componentes do espectrômetro UV-Vis



Fonte: Autoria própria

O funcionamento do espectrômetro é simples; um feixe de luz branca (fonte da radiação) passa sobre a amostra (recipiente para amostra) em uma determinada faixa de comprimento de onda (seletor). A radiação que saiu será menos intensa que a incidente, pois a amostra terá absorvido a energia radiante (EWING, 1998). A energia absorvida transfere um elétron de um estado de energia fundamental ou de menor energia (HOMO) para um excitado ou de maior energia (LUMO). (PAVIA et al., 2010). A Lei de Beer (Equação 1) relaciona a absorbância (A) de um analito com a potência incidente na amostra ( $P_0$ ), a potência transmitida pela amostra (P), a transmitância (T), a absortividade molar ( $\epsilon$ ), o caminho óptico da amostra (b) e a concentração do analito (c).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

A Tabela 1 mostra as cores da radiação em certos comprimentos de onda juntamente com seus complementos (EWING, 1998). Por exemplo, uma amostra que absorve em um comprimento de onda de 500 nm, estará absorvendo a cor verde e por consequência a amostra terá uma coloração vermelho-púrpura.



Tabela 1: Cores da radiação visível

<b>Intervalo aproximado de comprimento de onda (nm)</b>	<b>Cor</b>	<b>Complemento</b>
400-465	Violeta	Verde-amarelo
465-482	Azul	Amarelo
482-487	Azul-esverdeado	Alaranjado
487-493	Turquesa	Vermelho-alaranjado
493-498	Verde-azulado	Vermelho
498-530	Verde	Vermelho-púrpura
530-559	Verde-amarelado	Púrpura-avermelhado
559-571	Amarelo-verde	Púrpura
571-576	Amarelo-esverdeado	Violeta
576-580	Amarelo	Azul
580-587	Laranja-amarelado	Azul
587-597	Alaranjado	Azul-esverdeado
597-617	Laranja-avermelhado	Turquesa
617-780	Vermelho	Turquesa

Fonte: ERWING, 1998

### 3.4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REAGIÃO DO INFRAVERMELHO

A absorção no infravermelho (IR) envolve a interação ressonante entre fótons na região do infravermelho e os auto-estados vibracionais da molécula (ANDO, 2005). Essa espectroscopia é uma ferramenta versátil que é aplicada às determinações qualitativas e quantitativas de espécies moleculares de vários tipos, sendo extremamente útil na determinação dos diferentes grupos funcionais existentes no material a ser analisado (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). O infravermelho possui como região espectral a faixa de  $12.800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ , na qual pode ser dividida em três regiões: a região IV próxima, a região IV média e a região IV distante (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). A Tabela 2 mostra a comparação dessas regiões.

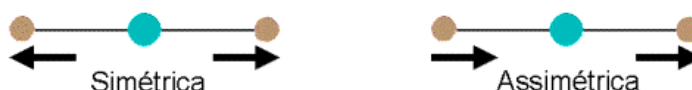
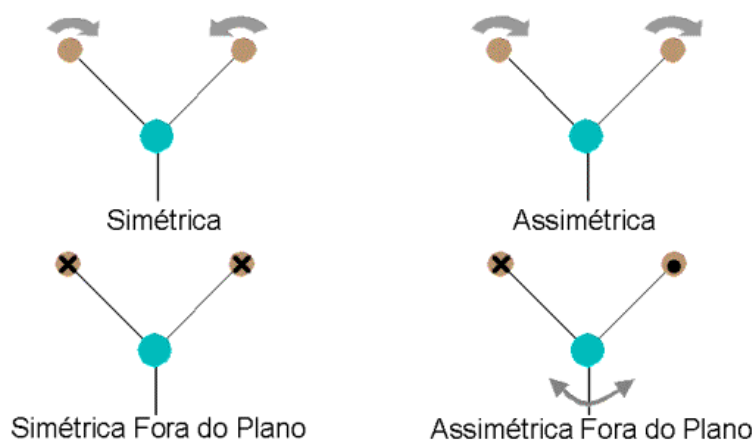
Tabela 2: Regiões espectrais do infravermelho

Região	Intervalo de número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Região em comprimento de onda ( $\lambda$ ), nm	Região de frequência ( $\nu$ ), Hz
Próximo (NIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4.000 a 200	2.500 a 5.000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	200 a 10	5.000 a 100.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: adaptado de HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009

A região mais usada é a que compreende o número de onda de 4000 a 670  $\text{cm}^{-1}$ . Essa técnica depende do aumento da energia de vibração ou da rotação que são associados a ligações covalentes da amostra (EWING, 1998). As ligações de uma substância podem vibrar de seis modos (Figura 10). Comprimentos de onda mais curtos (4,0 a 0,7  $\mu$ ) geralmente estão relacionados às vibrações de estiramento das ligações, enquanto que as regiões mais distantes são encontradas as distorções e as flexões das ligações (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). E é através desses dados que é possível a constatação de certos grupos funcionais na amostra.

Figura 10: Modos de vibração

**Deformações Axiais****Deformações Angulares**

Fonte: UNESP (2016)

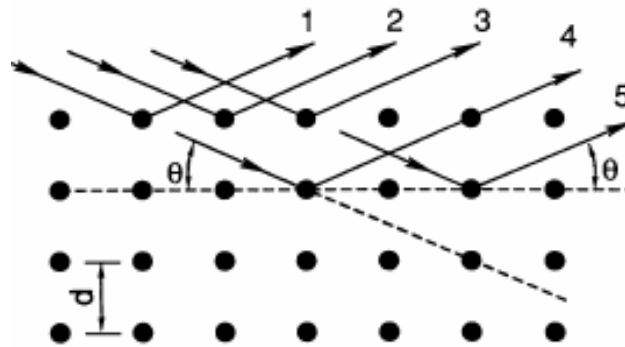
### 3.4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE PÓ

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas para caracterizar materiais cristalinos. Assim como a luz, os raios X são ondas eletromagnéticas que conseguem sofrer o fenômeno de difração (ERWING, 1998). Quando passam pela amostra, os raios X podem ser espalhados elasticamente, ou seja, o fóton do raio após colidir com o elétron da amostra mantém a sua energia, mas muda sua trajetória. Os materiais cristalinos apresentam um espalhamento arranjado, na qual o efeito dos raios X pode ser observado em vários ângulos (HALLIDAY, 2007).

Resumindo, este aparelho tem como objetivo determinar em quais ângulos ocorre difração em uma amostra. A lei de Bragg (Equação 1) determina que as variáveis da difração são a diferença do caminho percorrido ( $d$ ) pelos raios que incidem em um determinado ângulo ( $\theta$ ) e o seu comprimento de onda ( $\lambda$ ) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A Figura 11 esquematiza o efeito da difração em um analito.

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (1)$$

Figura 11: Difração de raios X em um cristal



Fonte: adaptado de EWING 1998)

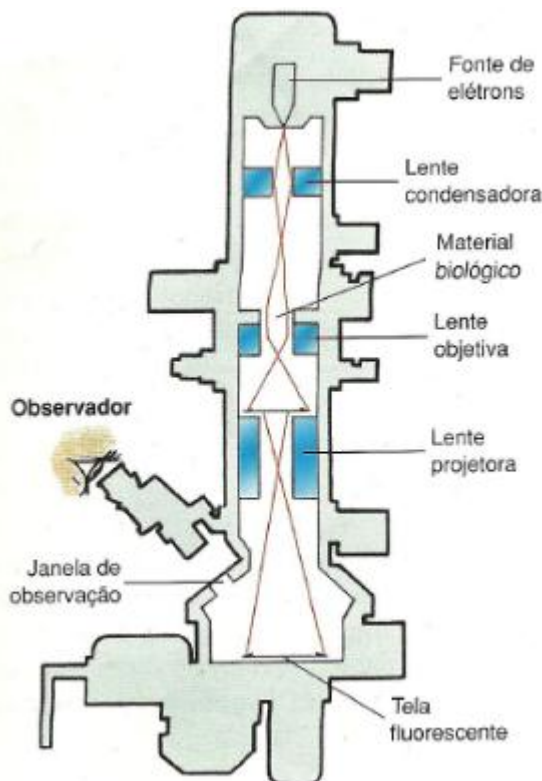
A caracterização da amostra é feita através de um difratograma característico que pode ser comparado à uma base de dados ao final desse processo. Além disso, a difração de raios X pode ser utilizada para realização de uma estimativa do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer (BEDÊ, 2010), que será utilizada mais adiante para determinar o tamanho médio das NPs, utilizando os dados da difração de raios X (ver item 6.3).

### 3.4.4 MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO

Outro método de caracterização muito importante é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A MET permite a análise de defeitos e a verificação das fases internas dos materiais, ou seja, ela mostra a parte interna do material em estudo através da formação de uma imagem bidimensional com o feixe que atravessa a amostra (PADILHA, 2011).

A MET é um excelente método de caracterização para a obtenção de imagens das NPs, pois através dela pode-se determinar o tamanho e o formato dos nanomateriais, além de terminar os defeitos internos que não são possíveis de serem visualizados na microscopia óptica e na microscopia de varredura. O microscópio irradia a amostra com um feixe de elétrons que é gerado por um canhão de elétrons. Outra componente que é necessária no equipamento são as lentes eletromagnéticas que são utilizadas para focalizar o feixe de elétrons (KLABUNDE, 2001). A Figura 12 esquematiza as componentes e o funcionamento do microscópio.

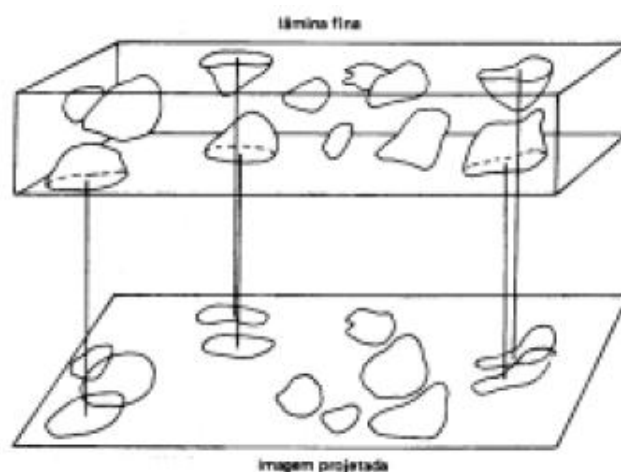
Figura 12: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de transmissão



Fonte: FIGUEIREDO (2016)

A parte mais importante do microscópio é a coluna, pois é nela que ocorre a passagem do feixe de elétrons. A coluna possui diversas componentes como: o filamento, anodo, lente condensadora, lente objetiva, lente protetora e tela (RAMOS, 2013). A imagem resultante da MET é a projeção de uma determinada espessura do material. A Figura 13 ilustra como se forma a projeção da amostra na imagem da microscopia.

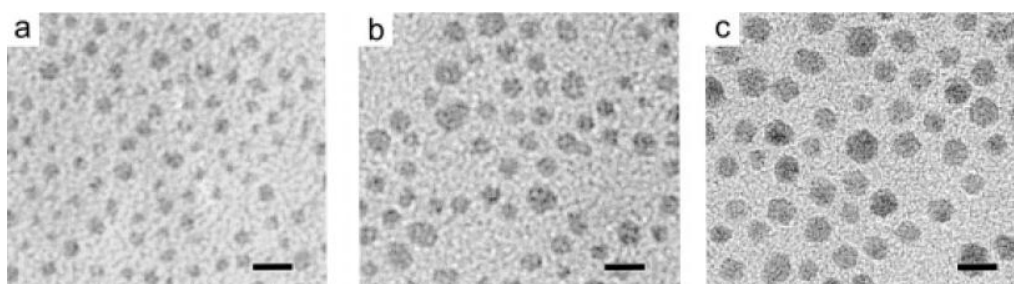
Figura 13: Projeção da imagem da MET sobre uma amostra.



Fonte: RAMOS, 2013

Consegue-se observar que algumas partículas da amostra da Figura 11 ficam sobrepostas umas as outras quando estão em planos diferentes. Muitas áreas, como química e biologia, utilizam a MET para fazer saber como é a estrutura interna do analito (RAMOS, 2013). A Figura 14 ilustra o resultado final da MET de uma imagem de NPs de ouro.

Figura 14: Imagens da MET de nanopartículas de ouro em uma escala referente a 5 nm



Fonte: ZANCHET et al. (2000)

### 3.5 JUSTIFICATIVA

Diante do exposto até o momento, temos que a proposta deste trabalho se encaixa dentro de um objetivo importante na ciência, bem como em diversos ramos do conhecimento. O presente trabalho tem como um dos objetivos o aperfeiçoamento da técnica de deposição das NPs metálicas sobre a sílica que podem futuramente ser utilizados como sistemas modelo para a produção de sensores ópticos, entre eles a fibra óptica. As amostras produzidas também serão caracterizadas para o estudo de sua morfologia e suas propriedades, pensando no seu potencial para aplicação.

## 4 Metodologia

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

As lâminas e as lamínulas utilizadas neste trabalho são da marca Kasvi, possuindo uma área de 26 x 76 mm e 22 x 22 mm, respectivamente. Para a lavagem das lâminas foi utilizado ácido nítrico 65% PA (Qhemis). Para a 1ª etapa da funcionalização da sílica das lâminas foi utilizado uma solução piranha contendo ácido sulfúrico PA (Neon) e peróxido de hidrogênio (Neon). Para a 2ª etapa foi utilizada uma concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de (3-Aminopropil)triétoxissilano (>98% Sigma-Aldrich) em tolueno P.A. (Dinâmica – Química Contemporânea Ltda.). As soluções metálicas foram preparadas usando ácido cloro auríco (>49% de ouro Sigma-Aldrich) e nitrato de prata PA (Alphatec) em água. Para a solução redutora foi utilizada uma pastilha de boridreto de sódio.

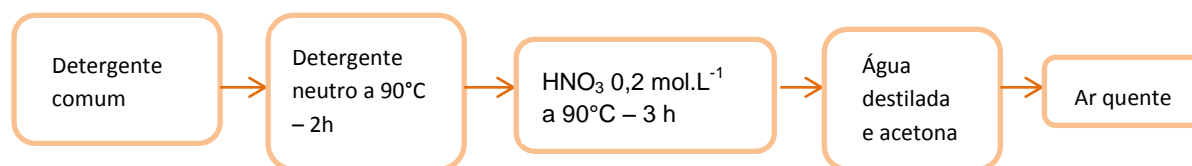
### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As etapas de limpeza (item 4.2.1), funcionalização (item 4.2.2) e deposição das nanopartículas de ouro (item 4.2.3) foram exaustivamente estudadas por Pereira (2013). Já a etapa de deposição das nanopartículas de prata (item 4.2.3) foi estudada por Teixeira (2013). Ambos os trabalhos foram produzidos pelo Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano). Estes trabalhos serviram como apoio na produção deste experimento.

#### 4.2.1 Limpeza das lâminas de sílica

Primeiramente as lâminas foram lavadas com detergente comum e em seguida deixadas em molho com EXTRAN (10%) a uma temperatura entre 90 °C e 100 °C durante duas horas. Depois desse procedimento, as lâminas foram lavadas com HNO<sub>3</sub> 0,2 mol.L<sup>-1</sup> durante três horas em uma temperatura de 90 °C. Após a lavagem, as lâminas foram armazenadas em HNO<sub>3</sub> 0,2 mol.L<sup>-1</sup>. Antes do uso as lâminas foram lavadas com água deionizada e acetona, e em seguida secas com ar quente. A Figura 15 demonstra as etapas da limpeza das lâminas.

Figura 15: Etapas da limpeza das lâminas de sílica



Fonte: Autoria Própria

#### 4.2.2 Funcionalização da sílica

Após a secagem, as lâminas foram mergulhadas em solução piranha 2:1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e peróxido de hidrogênio, respectivamente) em volume por 30 minutos. Elas foram novamente enxaguadas com água deionizada e depois colocadas em cadinhos, para serem levadas à estufa a 250 °C num período de 24 horas.

Para a funcionalização da sílica foi utilizado o APTES, usando como solvente o tolueno. Foi feita apenas uma solução de APTES, tendo uma concentração de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. As lâminas foram mergulhadas na solução durante uma hora a aproximadamente 40 °C em banho-maria, e em seguida foram lavadas com tolueno para a retirada do excesso de APTES.

#### 4.2.3 Preparo das soluções de ouro e prata e da solução de NaBH<sub>4</sub>

Durante a etapa de funcionalização das lâminas, foram preparadas três soluções metálicas: 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> de HAuCl<sub>4</sub>, 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> e 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>. Para a solução de ouro foi utilizado 1,00 g de HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O diluído em 5,08 mL de água deionizada para uma solução de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, em seguida foi feita a sua diluição para chegar a uma concentração de 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Já para as soluções de prata foi utilizado 0,0236g de AgNO<sub>3</sub> para resultar em uma solução de concentração de 1,389.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, em seguida deve ser feita a sua diluição para chegar a uma concentração de 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

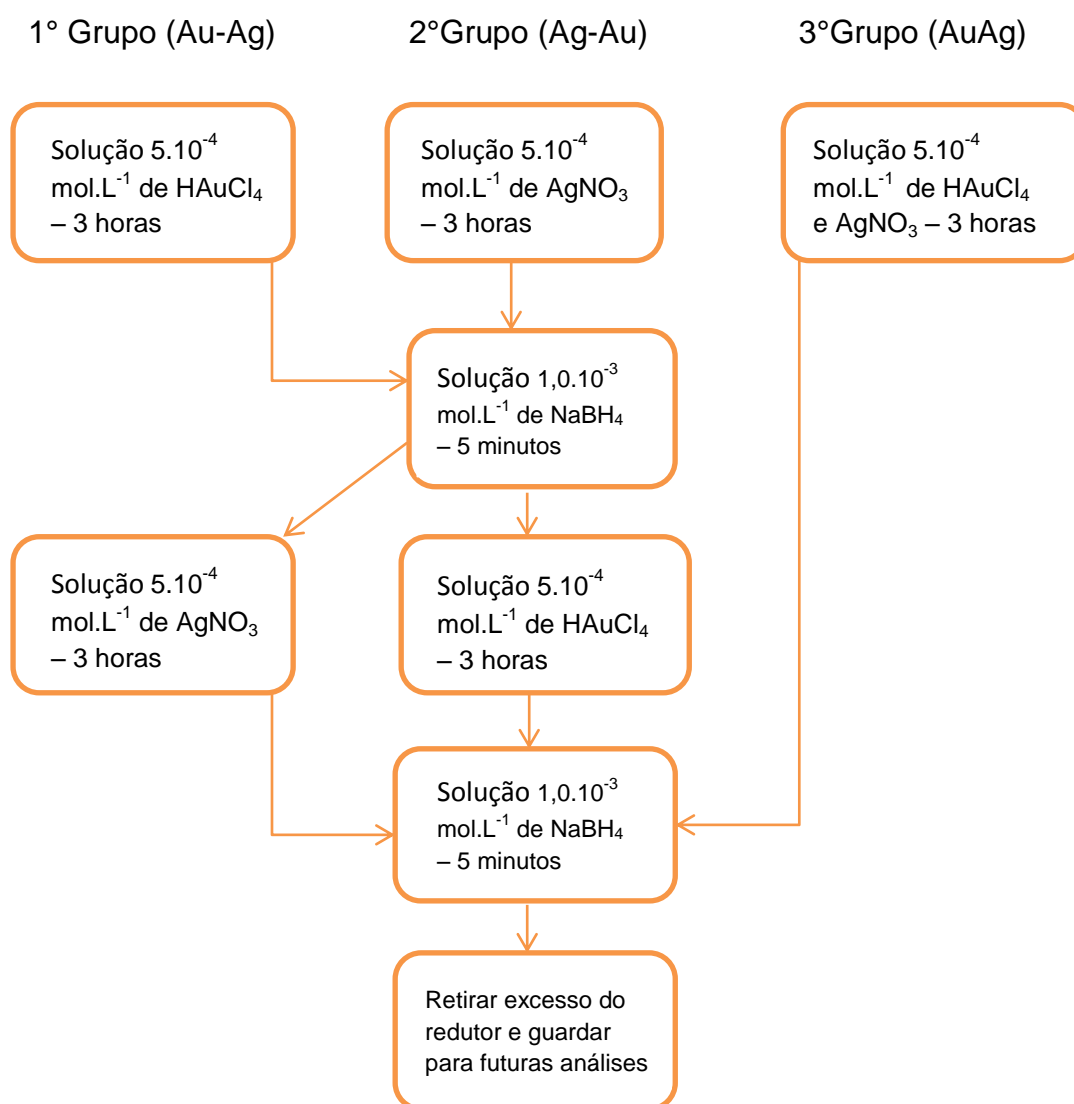
Após a preparação das soluções metálicas e da funcionalização das lâminas, estas foram separadas em três grupos. As lâminas do primeiro grupo (Au/Ag) foram levadas primeiramente a solução de ouro durante 3 horas, e em seguida foram levadas para a solução 1,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub> durante 5 minutos. Após a solução redutora, as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e levadas novamente a uma solução metálica, porém dessa vez elas foram levadas a uma das soluções de pratas –



Au/Ag para  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> – durante 3 horas. Novamente as lâminas foram levadas a solução redutora durante 5 minutos e enxaguadas com água deionizada.

As lâminas do segundo grupo (Ag/Au) passam pelo processo inverso do primeiro grupo – primeiro elas foram levadas para as soluções de prata e depois deixadas na solução de ouro. Já as lâminas do terceiro e último grupo (AuAg) foram levadas a uma solução que contém a mistura de ouro e prata – AuAg para  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de ouro e prata – durante 3 horas, em seguida levadas à solução redutora durante 5 minutos e enxaguadas para retirar o excesso do NaBH<sub>4</sub>. A Figura 16 exemplifica o processo realizado nas concentrações  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de HAuCl<sub>4</sub> e  $5.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub>.

Figura 16: Processo resumido da deposição de nanopartículas metálicas para cada grupo proposto neste trabalho.



Fonte: Autoria Própria

#### 4.2.4 Caracterização

As amostras que obtiveram os melhores resultados com filmes visualmente mais homogêneos e estáveis foram caracterizadas pelas técnicas descritas a seguir.

##### - Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Esta técnica foi utilizada para a constatação das bandas de ressonância plasmonica das amostras (ver itens 3.1 e 3.4.1). Todas as amostras passaram por esta técnica, porém as amostras escolhidas foram as lamínulas que visaram o aperfeiçoamento da rota. Para esta técnica foi utilizado uma lamínula que foi até a etapa da mufla como branco para remover a banda de absorção da sílica da lamínula, pois essa banda poderia interferir no espectro das amostras. O equipamento utilizado para a realização desta técnica foi o espectrômetro de varredura *Varian Carry 50Conc*, na região de 400 a 800 nm, da UTFPR. Os resultados se encontram no item 5.2.

##### - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Esta técnica teve como o objetivo a verificação da presença dos grupos funcionais do APTES na sílica da lamínula através da interação ressoante entre fótons na região do infravermelho e os auto-estados vibracionais da molécula (ver item 3.4.2). As amostras escolhidas para este método de caracterização foram as amostras de reprodutibilidade, pois foram as que apresentaram um filme mais homogêneo e estável dentre todas as outras. O equipamento utilizado para as análises na região do Infravermelho foi um *Varian 640-IR* da UTFPR. O intervalo utilizado para a análise foi de número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , por modo de transmitância direta, com 64 *scans* efetuados para cada amostra.

##### - Difractometria de Raios X de Pó

A técnica de difratometria de raios x foi utilizada para caracterizar os materiais cristalinos (ver item 3.4.3) das amostras que apresentavam ter uma aparência mais homogênea e estável. Para esta análise foram utilizadas apenas as laminas das amostras sem a necessidade de ter um branco. O equipamento utilizado para se obter

os difratogramas das amostras foi o *Shimadzu XRD-6000* da UFPR. Com radiação incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ) e o acessório de ângulo rasante utilizado foi o THA 1101.

- Microscopia eletrônica de transmissão

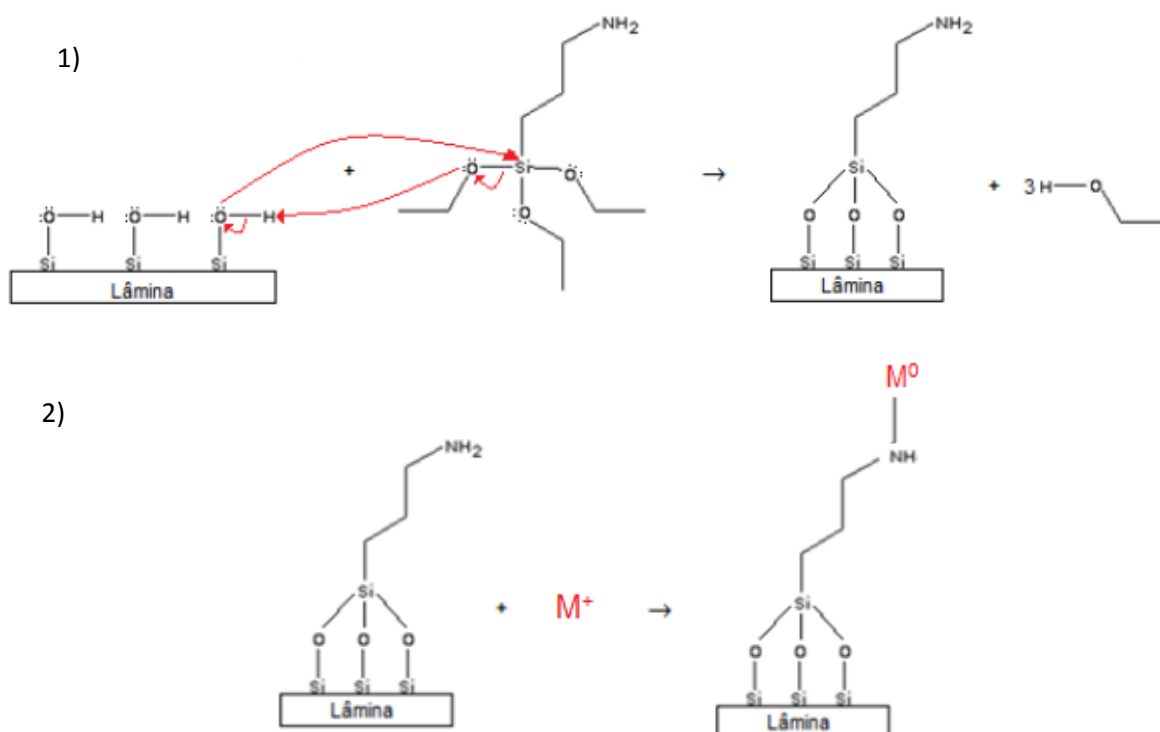
A MET foi utilizada para determinar o tamanho e o formato das nanopartículas da amostra (ver item 3.4.4). Nesta análise as amostras escolhidas foram as amostras do grupo Au-Ag e AuAg que apresentaram filmes mais homogêneos e estáveis. Para a preparação das amostras foi retirado um pedaço do centro do filme contendo as NPs de uma lamina previamente quebrada. Em seguida esse pedaço foi triturado e disperso em acetona PA. Após a dispersão, a amostra foi pingada em uma grade de cobre recoberta com um filme fino de carbono. Para finalizar a etapa de preparo da amostra, esperou-se um dia para que todo o solvente evaporasse para análise. O equipamento utilizado para a obtenção das imagens das amostras foi o microscópio eletrônico de transmissão *JEOL JEM 1200* da UFPR, com voltagem de 80 kV.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

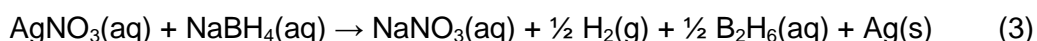
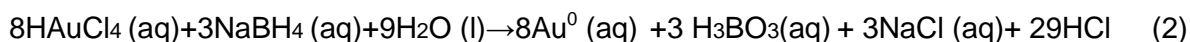
As NPs metálicas não se aderem sozinhas sobre a sílica das lamínulas, por consequência, é necessária uma etapa de tratamento da sílica para que ocorra a deposição dessas nanopartículas. Para contornar este problema, foi utilizada uma etapa de funcionalização da sílica com o APTES, sendo que as NPs ligam-se à extremidade com o grupo  $-NH_2$  do composto. Porém, é necessário primeiro expor a lamínula à solução piranha e ao aquecimento para aumentar a quantidade de grupos silanóis, para que estes se liguem ao APTES. O processo de funcionalização da sílica e da deposição das nanopartículas pode ser representado pela Figura 17.

Figura 17: Esquema que representa (1) a funcionalização da sílica com o APTES e (2) a deposição das nanopartículas metálicas sobre a sílica



Fonte: Autoria Própria

Após da deposição dos metais sobre a sílica, o ouro e a prata são reduzidos pela solução do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) para a formação das nanopartículas dos respectivos metais, como é representação pelas equações (2 e 3) a seguir:

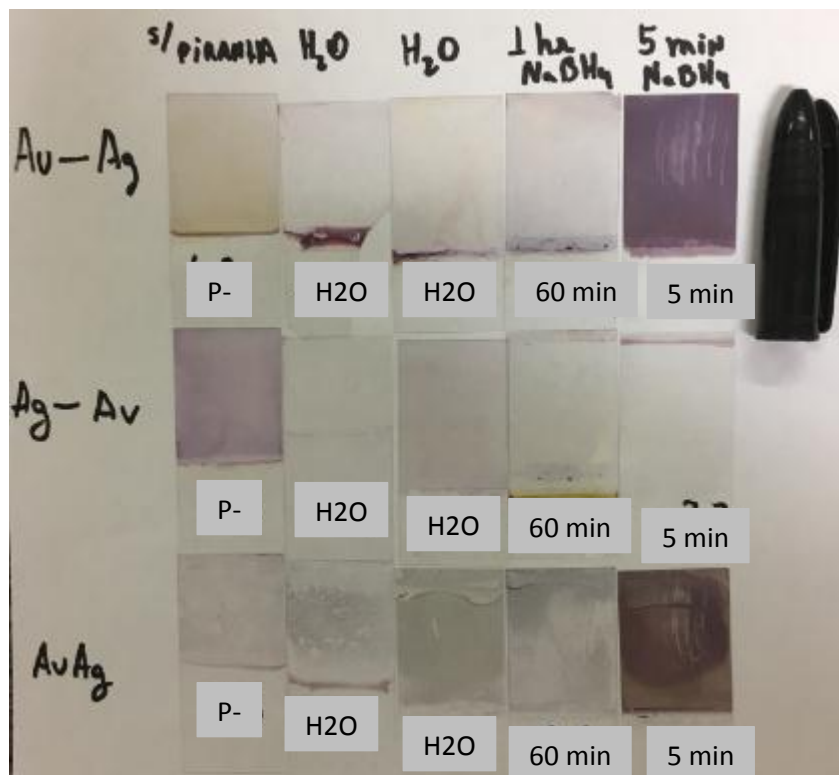


Estas rotas de deposição das NPs de ouro e prata sobre as lâminas de sílica já foram profundamente estudadas por Pereira (2013) e Teixeira (2013), respectivamente, no grupo GQNano. A Tabela 3 identifica as amostras feitas para determinar a melhor rota para um estudo mais aprofundado da mesma, além de apresentar os resultados visuais dos filmes nas lamínulas. As fotografias de cada amostra estão presentes na Figura 18.

Tabela 3: Identificação das amostras de acordo com a modificação da solução piranha, do solvente do APTES e do tempo das lamínulas na solução redutora.

<b>Grupo</b>	<b>Amostra</b>	<b>Com solução piranha</b>	<b>Solvente do APTES</b>	<b>Tempo no <math>\text{NaBH}_4</math> (min)</b>	<b>Resultado visual</b>
Au-Ag (1)	P-	Não	Tolueno	60	Filme amarelado claro
	H <sub>2</sub> O	Sim	Água	60	Filme roseado claro
	60min	Sim	Tolueno	60	Filme roseado claro
	5 min	Sim	Tolueno	5	Filme roseado escuro
Ag-Au (2)	P-	Não	Tolueno	60	Filme roseado escuro
	H <sub>2</sub> O	Sim	Água	60	Filme roseado claro
	60min	Sim	Tolueno	60	Filme roseado claro
	5 min	Sim	Tolueno	5	Filme roseado claro
AuAg (3)	P-	Não	Tolueno	60	Filme marrom claro
	H <sub>2</sub> O	Sim	Água	60	Filme marrom claro
	60min	Sim	Tolueno	60	Filme marrom claro
	5min	Sim	Tolueno	5	Filme marrom escuro

Figura 18: Imagem dos filmes das amostras após última deposição das NPs sobre as lamínulas



Fonte: Autoria Própria

Uma característica relevante na análise inicial de cada um dos filmes obtidos, além da coloração foi a intensidade da coloração bem como a homogeneidade e a estabilidade dos filmes. Assim, para a otimização da rota foram modificados certas variáveis de síntese já utilizadas em trabalhos anteriores.

As amostras P- foram obtidas sem a utilização da solução piranha no pré-tratamento, e como resultados as lamínulas apresentaram um filme extremamente claro, que aparentava ter sofrido rapidamente processos de oxidação quando expostas durante um tempo ao ar em função da mudança de coloração (no momento em que foi retirada, a amostra Au-Ag/P- possuía uma coloração roseada, porém com o passar dos dias sua coloração foi ficando cada vez mais amarelada). Já a variável modificada nas amostras H<sub>2</sub>O foi o solvente do APTES que passou a ser água ao invés do tolueno, como descrito nos trabalhos de Pagani (2012) e Camilo e colaboradores (2008). O resultado dessas amostras foram filmes roseados bem claros para os grupos Au-Ag e Ag-Au, além de apresentarem filmes amarronzados e não homogêneos no grupo 3 (AuAg).

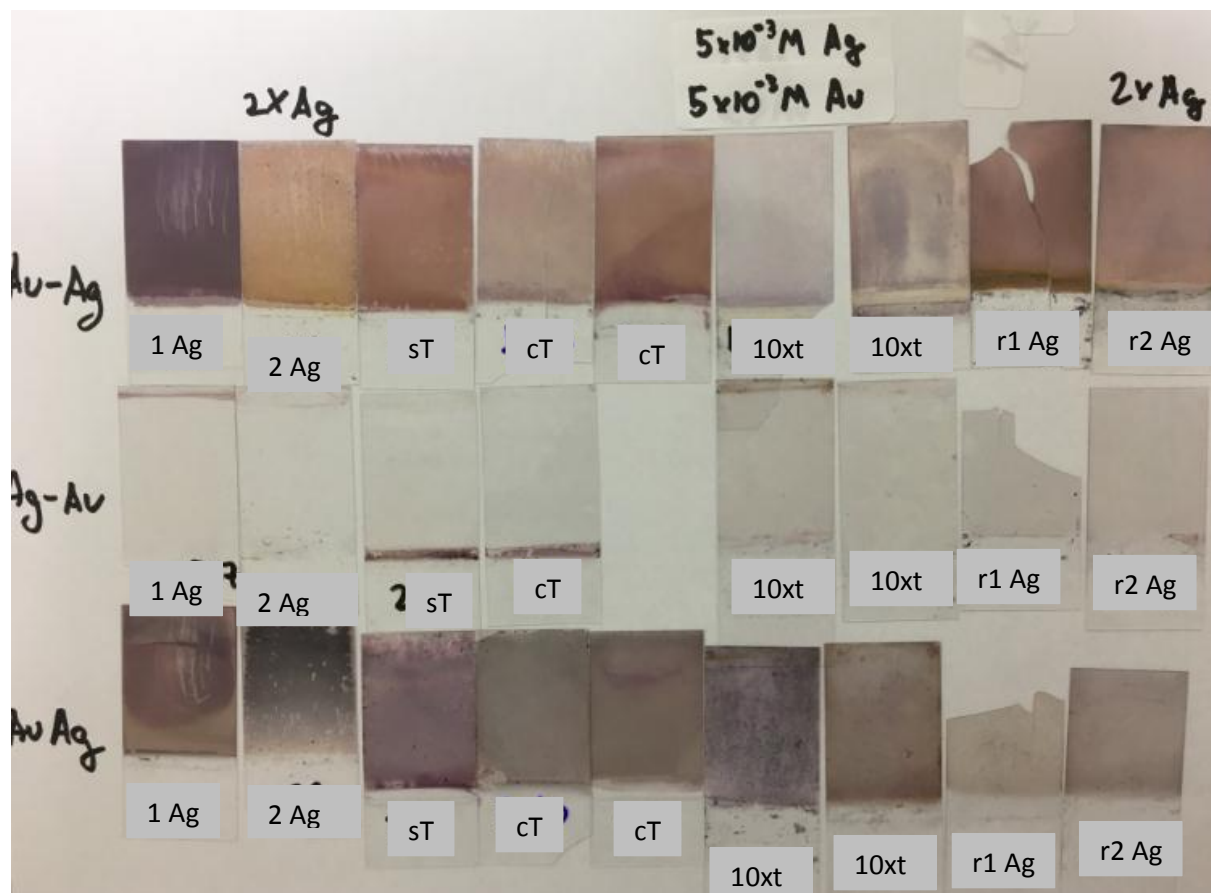
Ao fazer as amostras 60min, percebeu-se que o filme de NPs nas lamínulas era formado rapidamente quando colocadas na solução redutora, porém ao passar de alguns minutos o filme perdia intensidade na coloração ou até mesmo descolava do substrato. Para contornar este problema foram realizados vários testes para descobrir o tempo adequado para a obtenção de um filme mecanicamente estável, sendo que o melhor resultado foi o tempo de 5 minutos, representados pelas amostras de 5min.

A partir destes resultados visuais foram realizados outros testes para verificar a reprodutibilidade das amostras e verificar se as concentrações das soluções metálicas interfeririam no resultado. A Tabela 4 identifica as amostras realizadas nessa segunda etapa e a Figura 19 mostra os filmes resultantes desses testes.

Tabela 4: Identificação das amostras de acordo com a modificação das concentrações metálicas e do controle da temperatura da solução de APTES

<b>Amostra</b>	<b>[Ag] = <math>5 \cdot 10^{-4}</math> mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>[Au] = <math>5 \cdot 10^{-4}</math> mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>[Ag]e[Au]= <math>5 \cdot 10^{-3}</math> mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>[Ag] = <math>1 \cdot 10^{-3}</math> mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>Controle da Temperatura</b>
1 Ag ou 5min	x	x			
2 Ag sT	x	x		x	
cT	x	x			x
10xt			x		x
r1 Ag	x	x			x
r2 Ag		x		x	x

Figura 19: Resultado das amostras para verificar a reprodutibilidade das rotas



Fonte: Autoria Própria

A amostra 2 Ag foi realizada na tentativa de melhorar o filme do grupo Ag-Au modificando a concentração da prata. A concentração da prata foi dobrada (de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  para  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e como resultado o filme do grupo Au-Ag apresentou uma cor alaranjada, provavelmente devido ao aumento da quantidade ou do tamanho das NPs de prata. Já a lamínula do grupo AuAg apresentou um filme heterogêneo com tom esverdeado. Porém, a lamínula do grupo Ag-Au não apresentou nenhuma melhora na intensidade da coloração do filme.

Para testar a reprodutibilidade da amostra 1 Ag, foram realizadas as amostras sT (sem controle de temperatura) e cT (com controle de temperatura). A amostra sT formou filmes um pouco heterogêneos, além de apresentar uma tonalidade rosa/alaranjada no grupo Au-Ag e uma tonalidade rosada mais clara para o grupo AuAg. Para verificar a influência da temperatura nos filmes das lamínulas foi realizado o controle da temperatura na deposição da solução de APTES (aproximadamente  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Como resultado, as amostras cT apresentaram um filme mais homogêneo que a

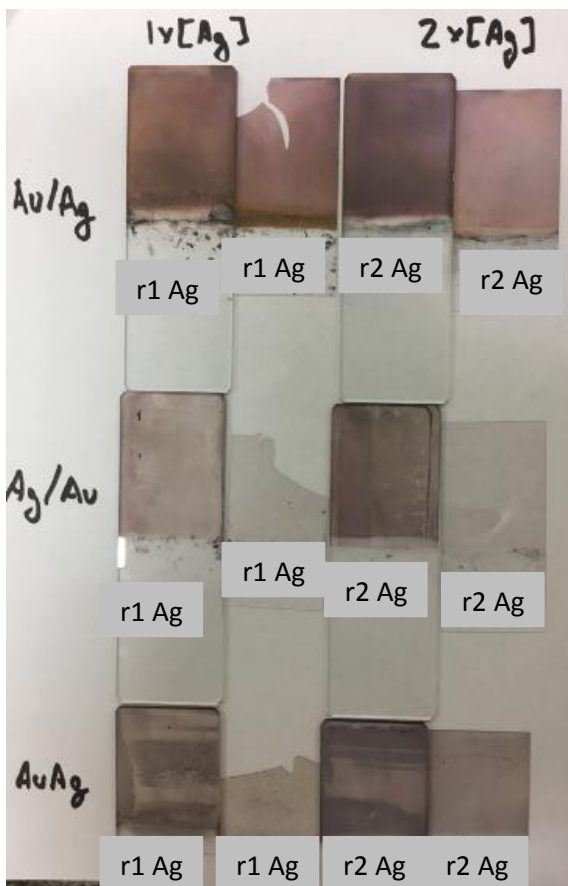


amostra sT, comprovando que a temperatura influencia na funcionalização das lamínulas.

As amostras 10xt (10 vezes a concentração dos metais) foram realizadas para verificar se há alguma alteração no resultado dos filmes ao modificarmos a concentração dos metais (de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  passou para  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) tanto do ouro quanto da prata. Como resultado, os filmes das lamínulas ficaram mais claros ao aumentarmos a concentração dos metais, além de apresentarem um filme heterogêneo para o grupo AuAg e como resultado o filme começou a descolar do substrato.

Para finalizar, as amostras r1 Ag e r2 Ag foram realizadas para verificar novamente a reprodutibilidade das amostras 1 Ag e 2 Ag, controlando a temperatura da solução de APTES. Também foi realizado um teste para verificar se existe diferença ao trocarmos as lamínulas para lâminas de microscópio. A Figura 20 mostra a comparação entre os filmes das lamínulas e das laminas. É possível observar que existe sim uma diferença ao trocarmos o suporte das nanopartículas. O resultado é bem mais aparente nas laminas do grupo Ag-Au, onde o filme possui uma tonalidade mais escura do que as observadas nas lamínulas. Porém, é necessário um estudo mais aprofundado sobre este assunto, para entendermos a diferença na superfície dos substratos e sua implicação nos resultados, o qual será realizado futuramente.

Figura 20: Resultado das amostras para verificar a diferença entre os filmes das lamínulas e das lâminas.



Fonte: Autoria própria

Ao finalizar a análise visual, as amostras com os melhores resultados foram devidamente caracterizadas, como representado pela Tabela 5.

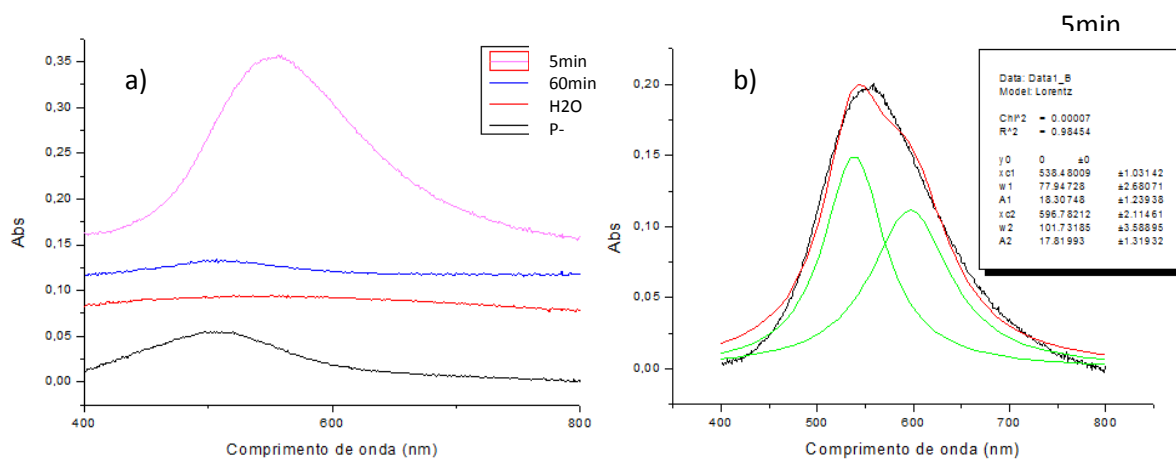
Tabela 5: Relação das caracterizações que foram realizadas nas seguintes amostras

Análise	Finalidade	Amostras
UV-Vis	Verificar a banda <i>plasmon</i>	P-, H <sub>2</sub> O, 60min, 5min, 2 Ag
DRX	Verificar a mistura metálica do ouro e da prata	5min e 2 Ag
Infravermelho	Verificar funcionalização da lâmina com o APTES	r1 Ag
MET	Verificar o formato e o tamanho das NPs	r1 Ag

## 5.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi utilizada para a visualização das absorções *plasmon* na região do espectro visível, e o resultado para as amostras descritas na Tabela 4 estão presentes nos gráficos abaixo.

Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda *plasmon* (a) das amostras do Grupo Au-Ag e (b) da amostra 5min



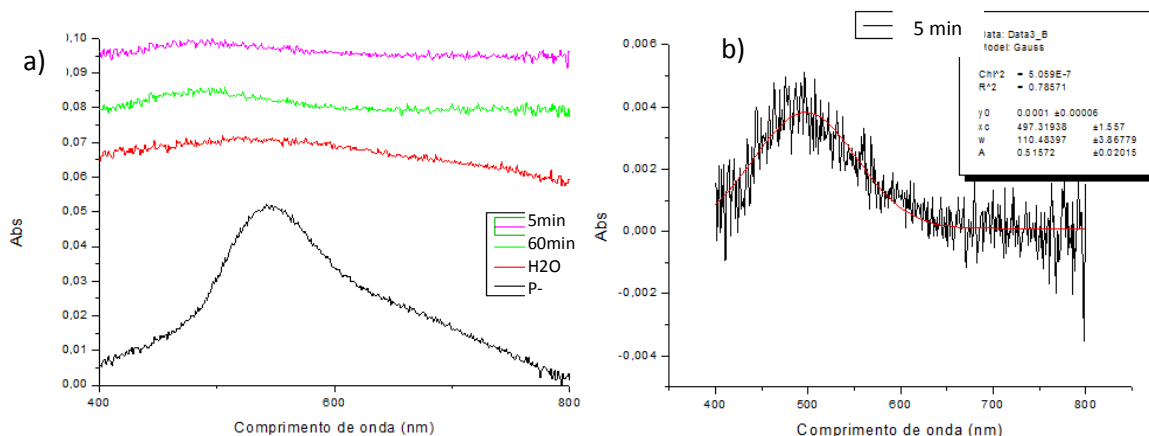
Fonte: Autoria própria

A Figura 21 mostra o espectro de absorção das lamínulas do Grupo Au-Ag, onde a amostra 5min possui uma maior intensidade de absorção do que as outras, como o esperado, pois ela apresentou um filme mais escuro do que as outras. O espectro da lamínula 5min foi utilizado para realização de uma deconvolução de sinais, com o uso de um programa gráfico, mostrando a possível existência de duas bandas, uma centrada em 538,5 nm e outra em 596,8 nm, evidenciando a deposição das AuNPs e AgNPs. O motivo desta afirmação é que a banda não seria uma Gaussiana com sinal simétrico, evidenciando uma possível sobreposição de bandas. Todos os espectros que possuem uma Gaussiana assimétrica a seguir foram tratados por um programa gráfico para a realização da deconvolução dos sinais, para a demonstração das possíveis bandas plasmonicas das AuNPs e das AgNPs.

Já a Figura 22 mostra o espectro de absorção das lamínulas do Grupo Ag-Au, onde a amostra P- apresentou uma banda de maior intensidade do que as outras, porém como o filme sofreu um provável processo de oxidação, o resultado foi descartado e a amostra que apresentou o segundo melhor resultado foi a amostra

5min. O espectro da amostra 5min apresenta uma banda centrada em 497,4 nm relacionado com o plasmon de superfície das espécies obtidas.

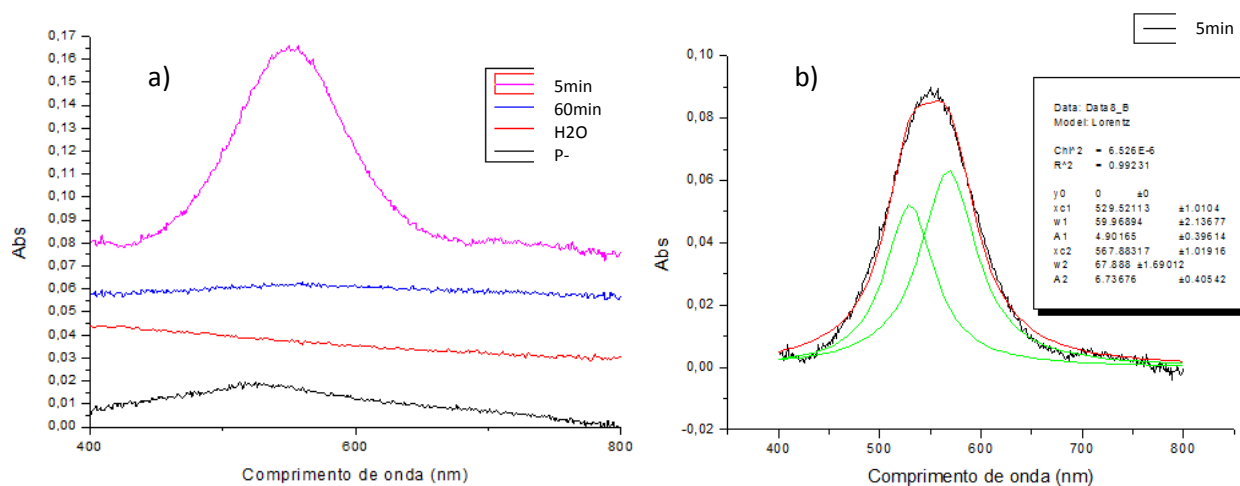
Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda *plasmon* (a) das amostras do Grupo Ag-Au e (b) da amostra 5min



Fonte: Autoria própria

Por ultimo, o Figura 23 mostra o espectro de absorção das lamínulas do Grupo 3 (AuAg), onde a amostra 5min apresentou novamente uma banda de maior intensidade como o esperado, pois o seu filme era o mais homogêneo e estável. Esta amostra, assim como a amostra Au-Ag, possui um forte indício de que tem apresenta apenas uma banda plasmonica, mas sim duas bandas, pois a banda de ressonância plasmonica novamente não aparenta ser uma Gaussiana simétrica. Assim como a amostra Au-Ag, o espectro sofreu uma deconvolução de sinais para demonstrar uma possibilidade de duas bandas plasmonicas. As regiões dessas bandas seriam 529,5 nm e 567,9 nm. Ao compararmos as Figuras 21 e 22, percebemos que as bandas do grupo 3 (AuAg) estão deslocadas para regiões de maior energia, corroborando que houve uma maior formação de AgNPs do que as do grupo Au-Ag. Um motivo plausível seria a diferença das rotas, onde o grupo AuAg deposita juntamente ambas as espécies, enquanto que no grupo Au-Ag as AgNPs foram depositadas numa segunda etapa de síntese.

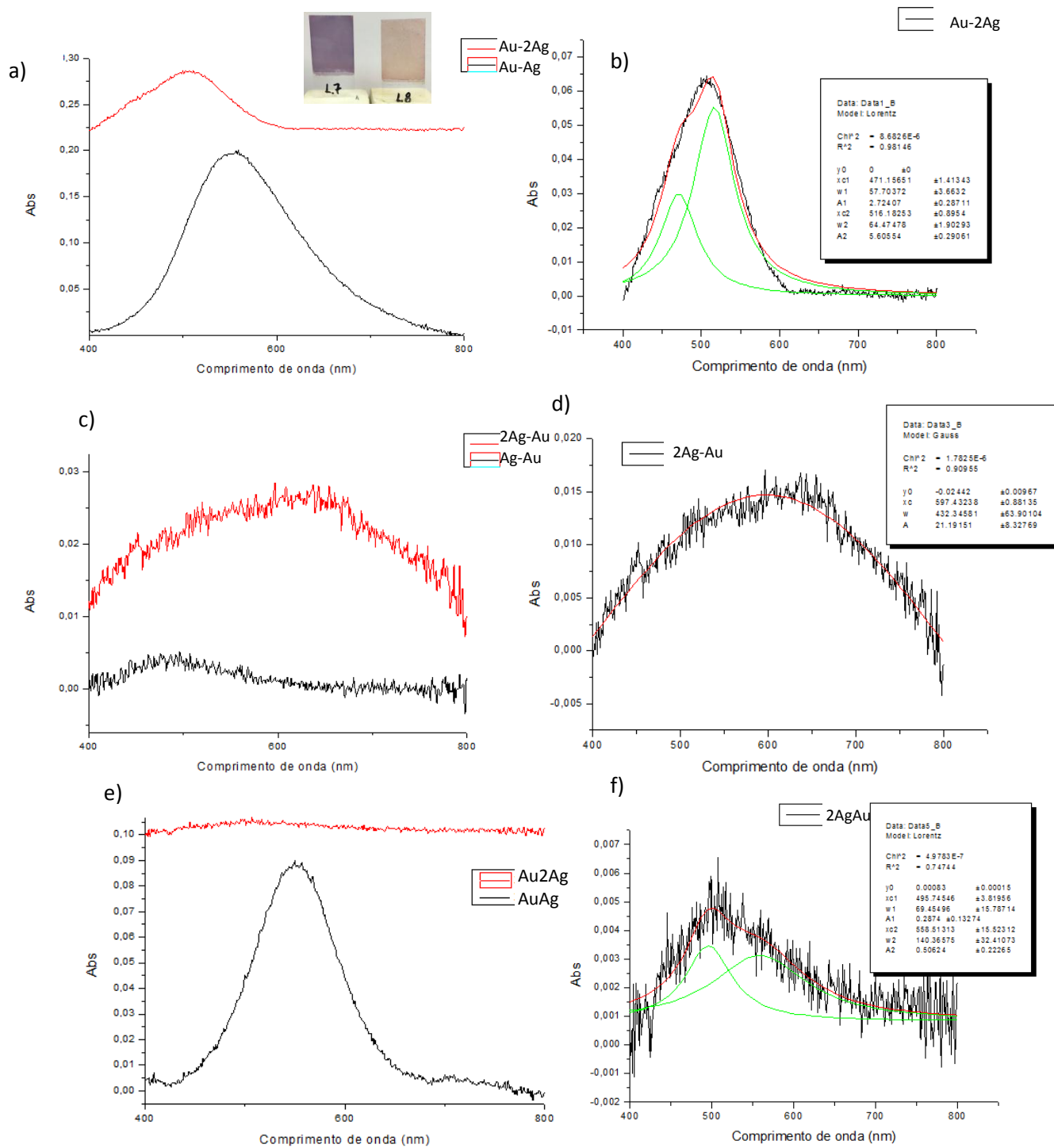
Figura 23: Espectro de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda *plasmon* (a) das amostras do Grupo AuAg e (b) da amostra 5min



Fonte: Autoria própria

Após verificar que a amostra 5min (ou 1 Ag) apresentou os melhores resultados com relação à intensidade de absorção e estabilidade e homogeneidade dos filmes até então, foi feita uma comparação entre as amostras 1 Ag e 2 Ag, que podem ser visualizadas no Figura 24. O espectro da amostra Au-2Ag também passou por tratamento de deconvolução para a obtenção de duas prováveis bandas, uma centrada em 471,2 nm e outra em 516,2 nm, mostrando que houve um deslocamento da banda *plasmon* do ouro (500-600 nm) para a banda *plasmon* da prata (380nm – 435nm), segundo Santos et al. (2016) e Vieira (2012), o que já era esperado, pois a concentração da prata é dobrada nas amostras 2 Ag (Figura 24-b). Já o espectro da amostra 2Ag-Au, apresentou uma banda em 597,4 nm (Figura 24-d), porém este espectro apresentou muito ruído, sendo necessário uma análise mais aprofundada nos próximos trabalhos. E por último o espectro da amostra Au2Ag apresentou uma banda plasmonica larga, evidenciando novamente duas prováveis bandas, uma em 495,7 nm e outra em 558,5 nm, mostrando novamente o deslocamento da banda comparado a amostra 1 Ag (Figura 24-f).

Figura 24: Espectros de absorção na região do UV-Vis mostrando a banda *plasmon* das amostras (a) Au-2Ag e Au-Ag, (c) 2Ag-Au e Ag-Au, (e) Au<sub>2</sub>Ag e AuAg, e das bandas de cada Grupo isoladas da amostra 2 Ag (b, d, f)

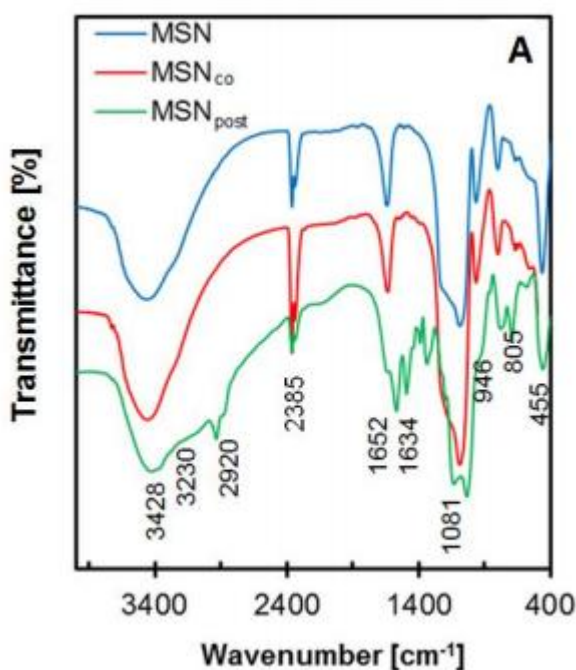


Fonte: Autoria própria

### 5.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Com o auxílio da espectroscopia de absorção na região do IV pudemos verificar a presença dos grupos funcionais do (3-aminopropil)-trietoxissilano (APTES) que está ligado à sílica e as NPs, como visto na Figura 17-2. O espectro do APTES na sílica esta representado pela Figura 25, que foi retirado do artigo do KAMARUDIN (2013) que tinha como objetivo a deposição do APTES sobre a sílica para a distribuição do ibuprofeno.

Figura 25: Espectro de absorção na região do infravermelho do APTES ligado a sílica

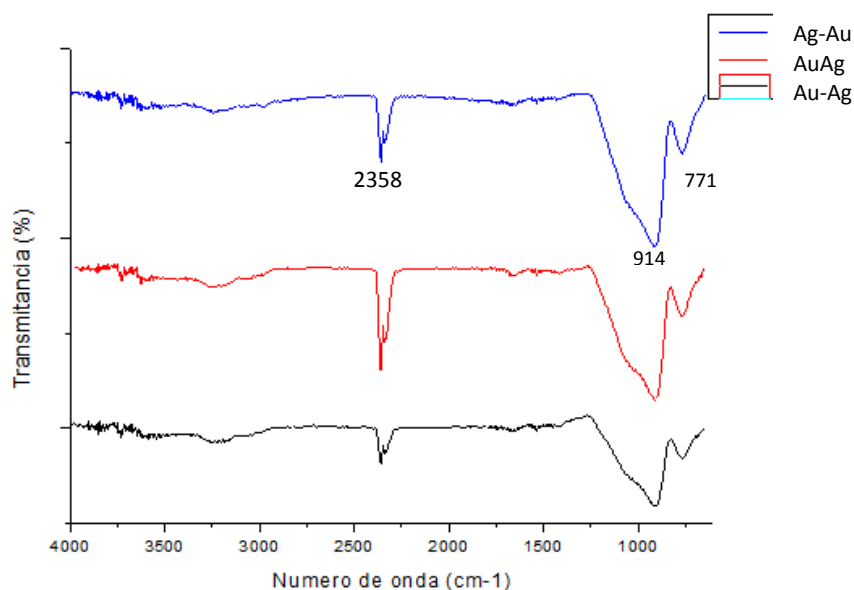


Fonte: KAMARUDIN (2013)

Os sinais do espectro da Figura 25 em  $455\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$ , são referentes a ligação Si-O-Si, ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e ao estiramento assimétrico Si-O-Si, respectivamente. Já os picos em  $946\text{ cm}^{-1}$ ,  $1652\text{ cm}^{-1}$ ,  $3428\text{ cm}^{-1}$  são referentes as ligações Si-OH que não se ligaram ao APTES, as moléculas de água sobre a sílica e ao estiramento -OH, respectivamente. Por último, o pico em  $1634\text{ cm}^{-1}$  se refere ao grupo amina ( $\text{NH}_3^+$ ) do APTES. Este espectro será utilizado como comparação para os espectros obtidos das amostras deste trabalho.

As amostras de número r1 Ag foram selecionadas para serem analisada no infravermelho em um intervalo de número de onda de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ , por modo de transmitância direta, com 64 *scans* efetuados para cada amostra. O Figura 26 mostra o espectro Infravermelho das amostras.

Figura 26: Espectro Infravermelho de todos os grupos da amostra r1 Ag



Fonte: Autoria própria

Todas as amostras apresentaram no espectro o mesmo perfil. Comparando os valores encontrados com os da literatura (KAMARUDIN, 2013), pode-se inferir que as bandas em 914  $\text{cm}^{-1}$  e 771  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Si-O-Si, respectivamente, entre o APTES e a sílica da lâmina como apresentado na Figura 17. Já a banda em 2358  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento assimétrico do  $\text{CO}_2$  originado do ambiente onde estava ocorrendo à análise. Assim, em função da quantidade extremamente baixa de APTES nas amostras analisadas, não foi possível até o momento obter detalhes da interação entre a superfície de sílica, o APTES e as NPs, mas medidas feitas com auxílio de um acessório de reflectância serão fundamentais para este estudo.

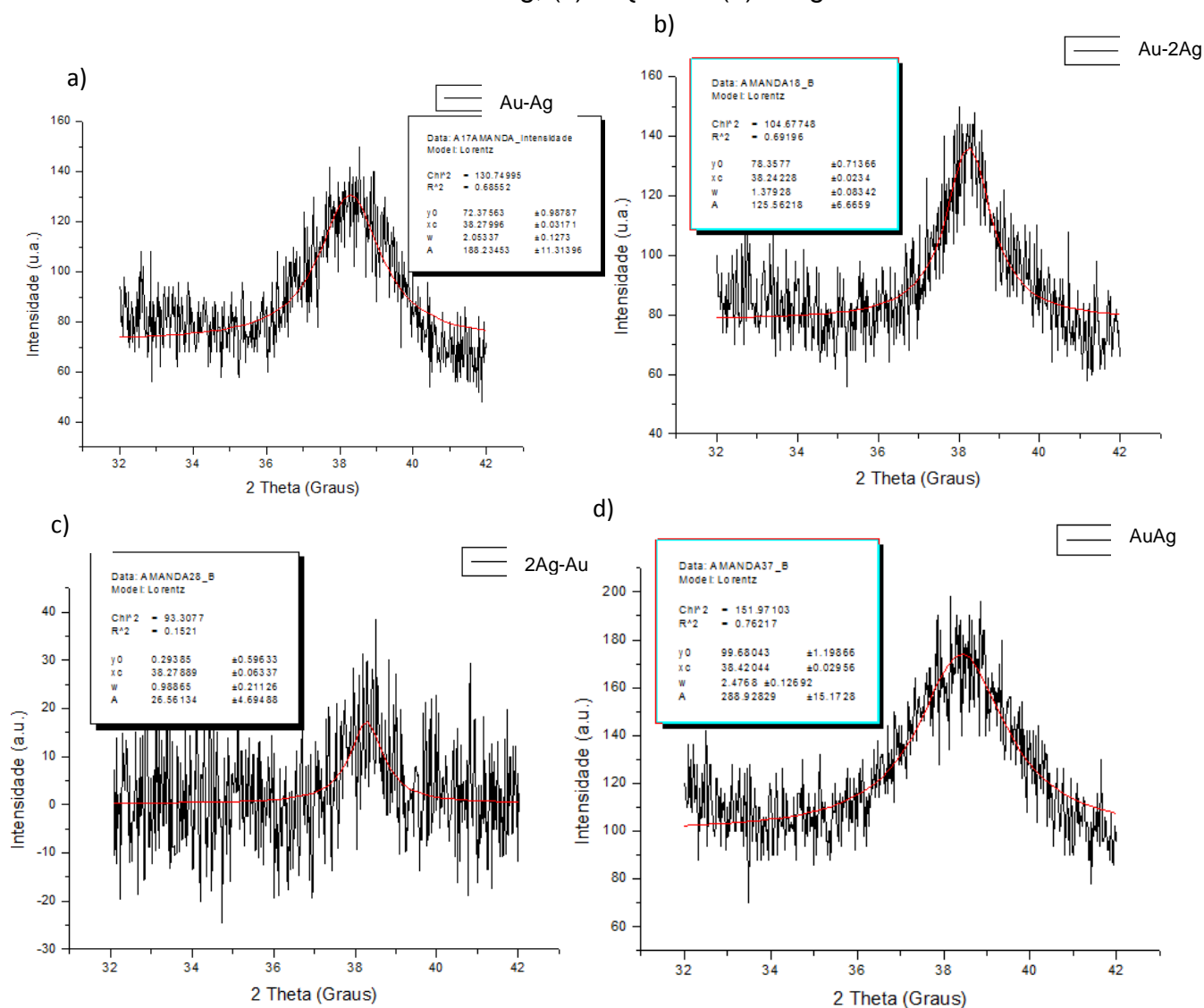
#### 5.4 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ

A técnica de DRX foi utilizada para verificar a formação da NPs de ouro e prata, sendo que a técnica consiste em incidir um feixe de raios X no filme, que acaba



interagindo com os átomos presentes da amostra, originando, assim, o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2012). O Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X das amostras Au-Ag, Au-2Ag, 2Ag-Au e AuAg.

Figura 27: Difratogramas de raios X de pó registrados para as amostras (a) Au-Ag, (b) Au-2Ag, (c) 2Ag-Au e (d) AuAg.



Fonte: Autoria própria

Em função das amostras serem compostas por um filme fino, a dificuldade na obtenção de difratogramas é grande e, sendo assim, foi utilizado um acessório para medidas em ângulo rasante que permite a obtenção dos difratogramas desse tipo de amostra, porém o tempo de medida fica extremamente aumentado. De tal modo, a análise foi feita apenas na região do pico 100% de cada uma das espécies, uma vez

que em trabalhos anteriores no grupo, sabe-se que tanto as NPs de ouro quanto as de prata estão presentes nestes sistemas na fase cúbica de face centrada. Do mesmo modo, os máximos desse pico, relacionado com difração da face (111) dos metais cfc, estão centrados em valores em torno de 38,2 graus em  $2\theta$ . Assim, em todos os difratogramas foram confirmadas as reduções das espécies presentes, resultando em amostras de NPs. Como os máximos da prata e do ouro metálicos cfc são muito próximos para tal pico, não foi possível de se diferenciar as quantidades de cada espécie em cada amostra.

A Equação 4 relaciona o tamanho da partícula com a largura a meia altura do pico ( $\beta$ ) dos difratogramas. O fator de forma de Scherrer (K) geralmente é 0,9 (inferindo partículas esféricas), o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) foi de 0,15418 nm, enquanto que o valor em grau ( $\theta$ ) de cada pico depende de cada amostra (MACHADO, 2011).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

A Tabela 6 apresenta os máximos dos picos, a largura a meia altura, e o tamanho do cristalito, aplicando a Equação 4.

Tabela 6: Dados das amostras obtidos através dos difratogramas de raios X para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos estimados.

<b>Amostra</b>	<b><math>2\theta</math> (Graus)</b>	<b><math>\theta</math> (rad)</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>Tamanho (nm)</b>
Au-Ag	38,28	0,3340	0,01797	7,7
Au-2Ag	38,24	0,3337	0,01204	11,5
2Ag-Au	38,28	0,3340	0,00873	15,9
AuAg	38,42	0,3352	0,02146	6,5

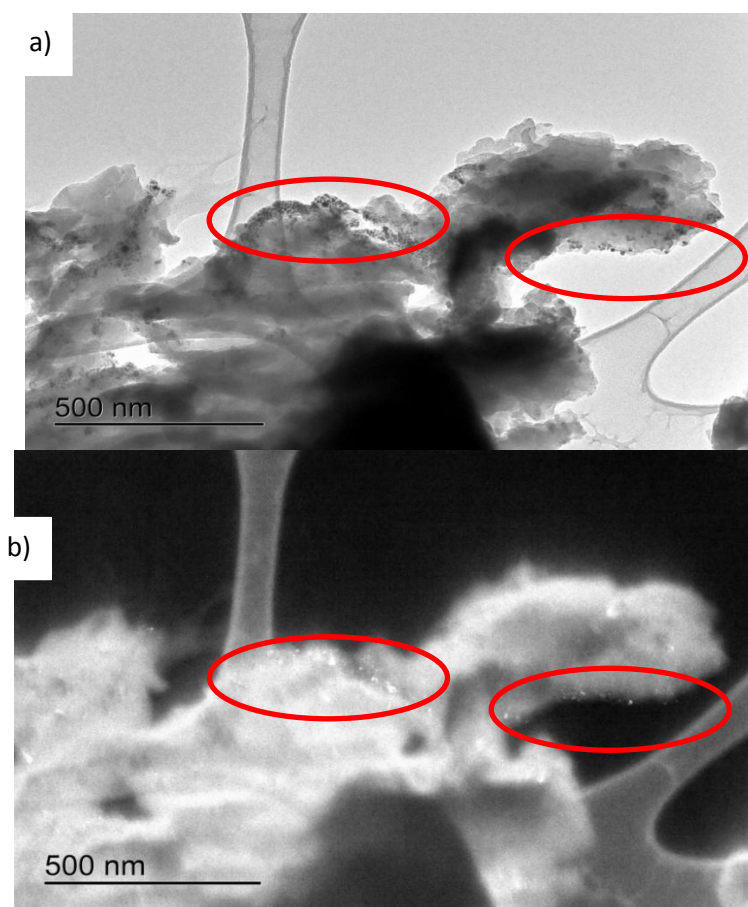
Sabe-se pela literatura que quanto maior a largura a meia altura dos picos ( $\beta$ ), menor será o tamanho do cristalito (KALINGE e ZARBIN, 2014). Através dessa informação, percebemos que as amostras Au-Ag e AuAg possuem um  $\beta$  maior e por consequência o tamanho de seus cristalitos são menores do que o das outras amostras. Como este resultado é um valor estimado, é necessário fazer outras análises como complemento.

## 5.5 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para uma visualização mais detalhada do formato e tamanho médio das NPs metálicas obtidas neste trabalho, foram feitas imagens de MET. As amostras utilizadas neste método foram a Au-Ag e a AuAg, pois foram as amostras que apresentaram um filme aparente e homogêneo do que as demais. As Figuras 28 e 29 mostram as imagens obtidas pelo MET das amostras Au-Ag e a AuAg, respectivamente.

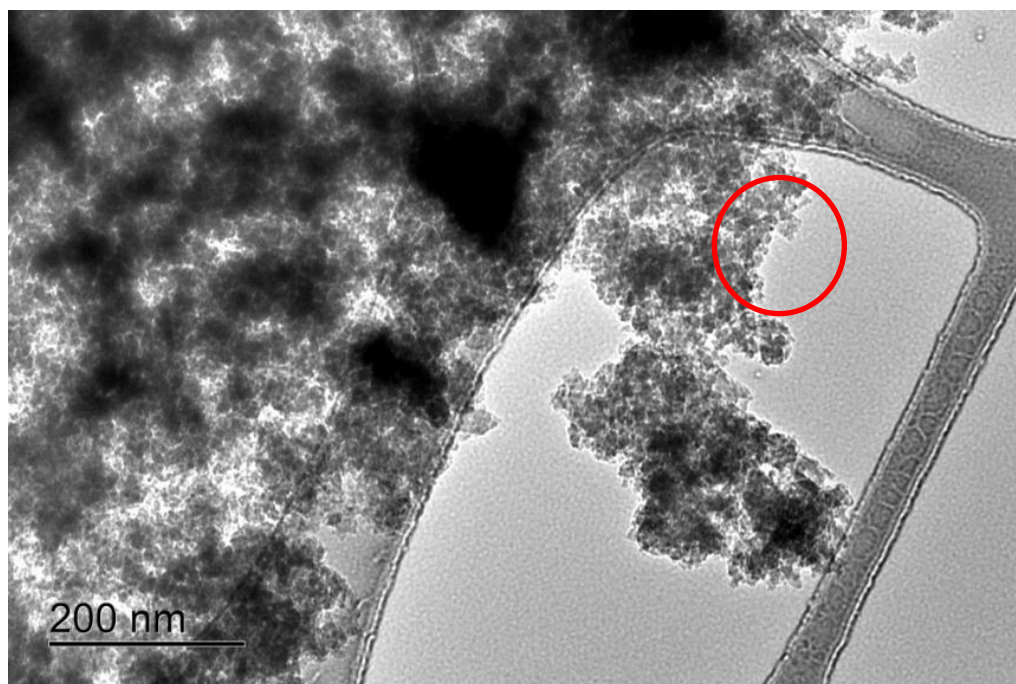
A análise de MET permite a obtenção de imagens em duas situações: na primeira, a imagem é obtida com o feixe transmitido (campo claro), deixando clara a morfologia, tamanho e ocorrência de partículas e demais fases presentes na amostra. Na segunda situação, pode-se obter imagens com feixe difratado (campo escuro), revelando apenas as porções cristalinas da amostra, e complementando os dados obtidos com as imagens de campo claro.

Figura 28: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra Au-Ag em escala de 500 nm



Fonte: Autoria própria

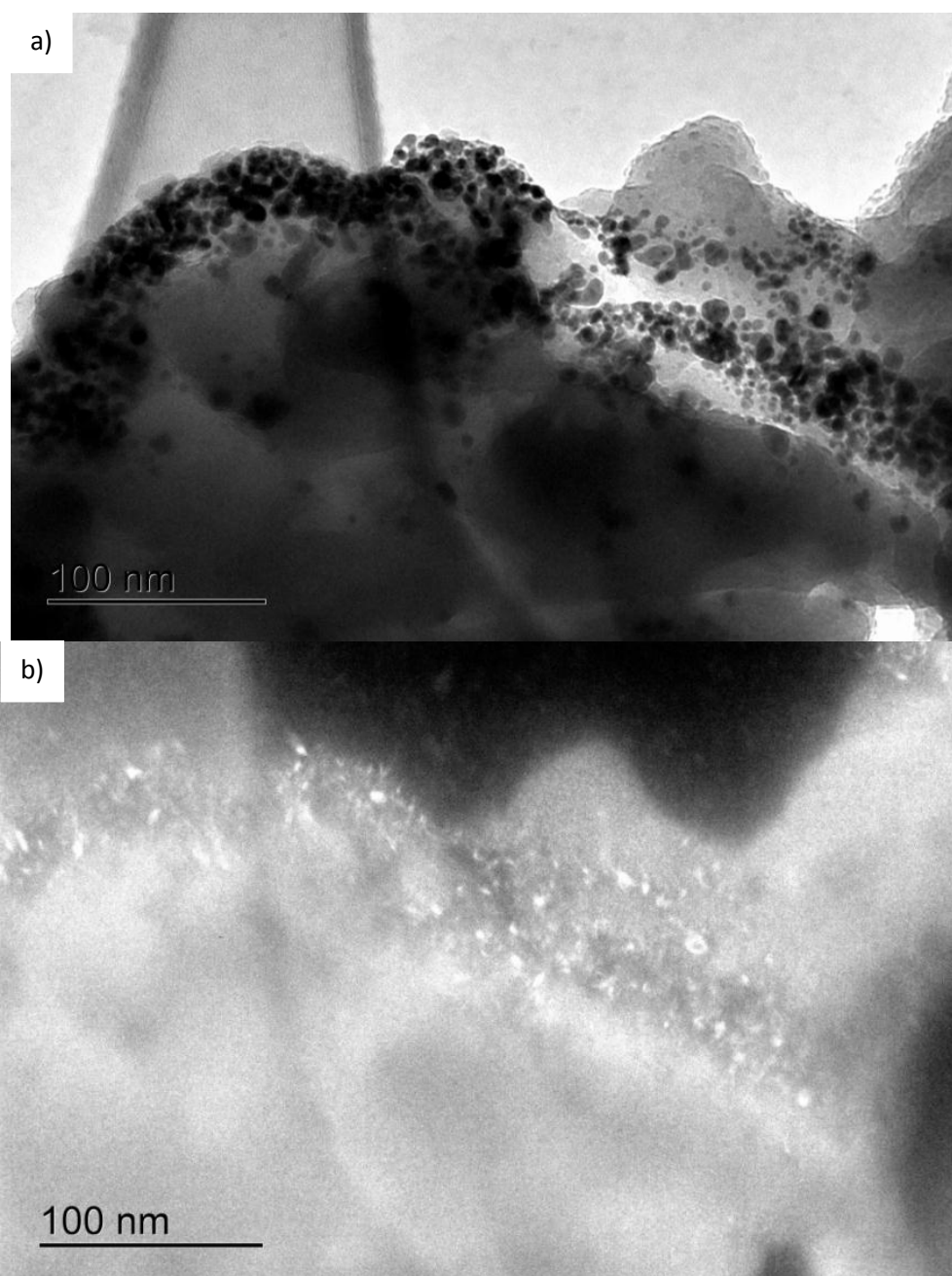
Figura 29: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em campo claro da amostra AuAg em escala de 200 nm



Fonte: Autoria própria

Nas imagens vê-se claramente a formação de maior contraste constituída por NPs esféricas aderidas a um meio de menor contraste, constituído por sílica e APTES. Com base nessas imagens, é possível verificar a morfologia das nanopartículas, que apresentam uma forma esférica tanto na amostra do grupo Au-Ag quanto na amostra do grupo AuAg, além de tornar possível a visualização do tamanho dessas nanopartículas. A Figura 28 apresenta nanopartículas com tamanhos entre 6 e 8 nm de diâmetro, aproximadamente. Já a Figura 29 apresenta nanopartículas com tamanhos entre 3 e 7 nm de diâmetro. Esses valores já eram esperados para cada grupo, como foi apresentado na análise dos difratogramas de raios X (ver item 5.4).

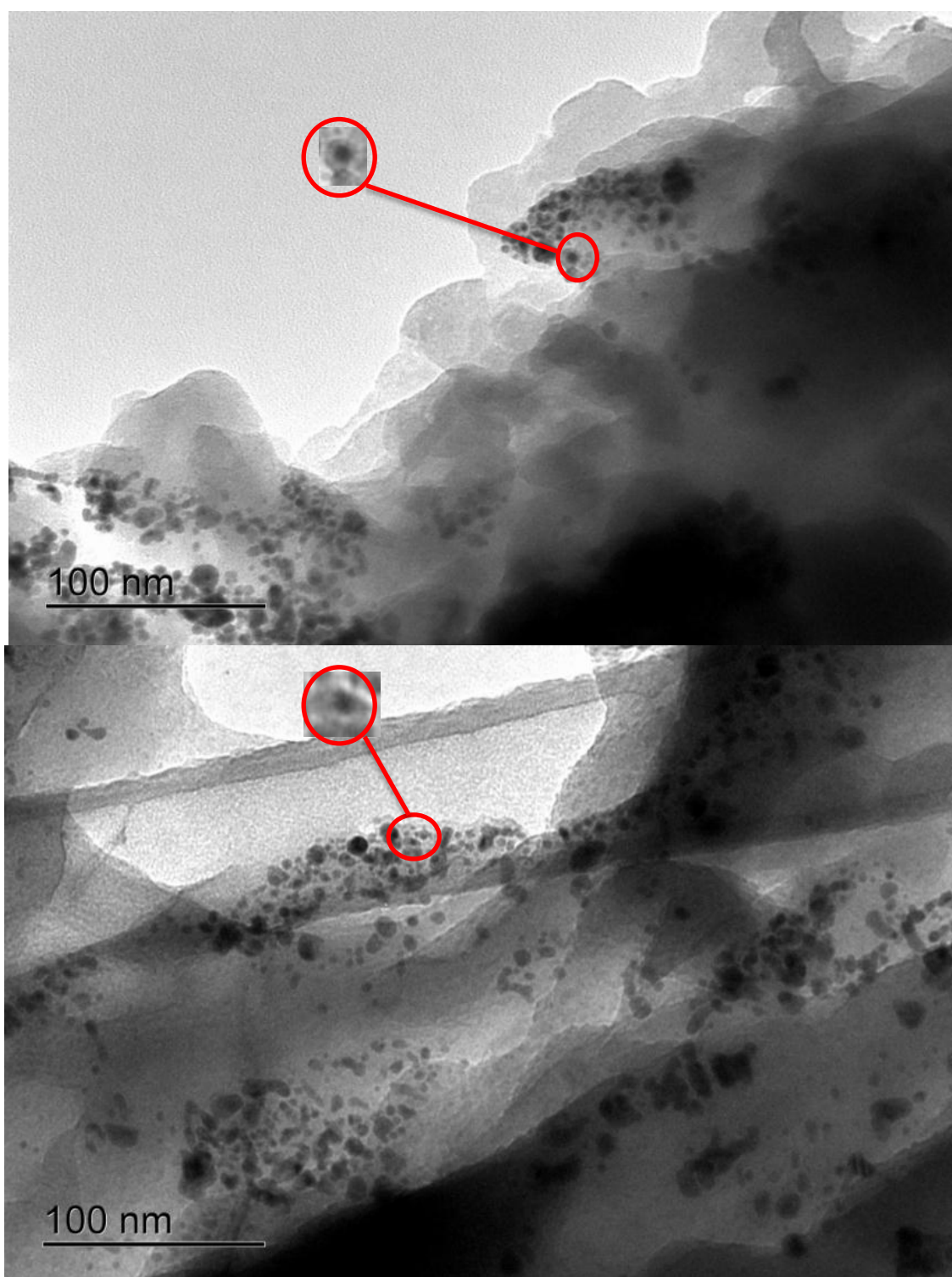
Figura 30: Imagem da microscopia eletrônica de transmissão em (a) campo claro e (b) campo escuro da amostra Au-Ag em escala de 100 nm



Fonte: Autoria própria

As Figuras 28 e 30 mostram imagens em campo escuro e em campo claro, da amostra Au-Ag. Estas imagens provam que o composto que está sendo observado são nanopartículas metálicas e não sílica, pois as NPs são cristalinas (altamente brilhantes) enquanto que a sílica é amorfa.

Figura 31: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes localidades da amostra Au-Ag em escala de 100 nm.

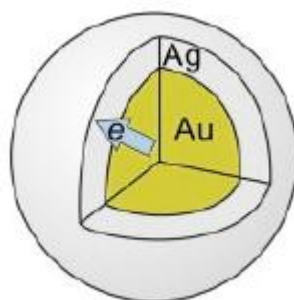


Fonte: Autoria própria

Na Figura 31 podemos observar que as nanopartículas possuem uma casca, dando a elas uma aparência de um “ovo” na amostra Au-Ag.

Uma vez que primeiramente foram sintetizadas as NPs de ouro, o crescimento das NPs de prata pode se dar de duas maneiras: a primeira seria o surgimento de novos núcleos de prata, e a segunda seria o crescimento da prata sobre os núcleos já formados. Em função de alguns indícios, como os espectros UV-Vis e os difratogramas dessas amostras, nossa sugestão aqui é da ocorrência do segundo mecanismo, na formação de partículas do tipo *core-shell*. Entretanto, nossos primeiros dados para a caracterização das amostras ainda são inconclusivos para tal afirmação. Uma análise de tamanhos antes e após o crescimento do segundo metal, através de medidas de MET, poderá auxiliar na conclusão desse mecanismo. Medidas de FEG (*Field Emission Gain*) com espectroscopia EDS também serão fundamentais para tais conclusões, e estão em fase de obtenção. A Figura 32 mostra um esquema que representa essa interação entre as nanopartículas de ouro e prata.

Figura 32: Esquema de uma nanopartícula de ouro recoberta por uma camada de prata



Fonte: Autoria própria

Infelizmente, como as amostras foram preparadas por trituração das lamínulas, as imagens da amostra AuAg possuíam poucas nanopartículas e muitos pedaços de sílica com APTES, como mostra a Figura 29. E por esse motivo não foi possível a constatação das NPs Core-Shell nestas amostras.

## 5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Até o momento, com os resultados iniciais de cada técnica de caracterização já utilizada, foi possível verificarmos a eficácia do nosso método proposto para a obtenção de NPs bimetálicas depositadas em substrato de sílica. Vale lembrar que este é o estudo inicial de tais obtenções, e os resultados são preliminares, porém bem

satisfatórios sobre os resultados obtidos até o momento. Técnicas mais refinadas são necessárias para a descrição completa de cada uma das amostras e da modificação de sua estrutura com as modificações na síntese. Entretanto os dados de espectroscopia UV-Vis mostram claramente que tais sistemas são de imenso potencial para a sua utilização em sensores baseados em fibras ópticas. Além de uma caracterização mais detalhada, dados adicionais de estabilidade frente ao tempo e ao aquecimento são também fundamentais, sendo parte da proposta de continuidade deste trabalho.



## 6. Conclusões

As rotas apresentadas neste trabalho para a síntese e deposição da mistura das NPs de ouro e de prata sobre a sílica das lamínulas mostraram-se excelentes, sendo que estas são dependentes de vários fatores. Um deles é a própria concentração das soluções metálicas, pois quando aumentamos a ordem de grandeza de  $10^{-4}$  para  $10^{-3}$  da concentração das soluções de prata e de ouro, o filme da lamínula desprende-se entrar em contato com a solução redutora, indicando que há um aumento na quantidade de NPs sobre o filme e que acarreta na aglomeração destes. Outro fator que interfere fortemente na formação dos filmes de prata e de ouro é a temperatura da solução do APTES. Ao realizar os experimentos em dias frios, observou-se que o APTES não fixava na sílica e por consequência o filme ficava heterogêneo. Para não ocorrência desse problema novamente, foi estabelecido um controle de temperatura de aproximadamente  $45^{\circ}\text{C}$  no meio sintético. O último fator observado que interfere na formação do filme das nanopartículas sob a sílica das lamínulas foi o tempo da reação de oxi-redução na solução de  $\text{NaBH}_4$ . O problema foi observado quando as laminas que ficavam durante 60 minutos na solução redutora apresentavam um filme mais claro do que as laminas que passavam apenas 5 minutos no meio.

Ao estabelecer o aperfeiçoamento do método de deposição das NPs para a formação de um filme visível, finalmente foram realizados os testes para comparação das rotas de deposição das misturas das NPs de ouro e prata. A primeira rota ou Grupo Au-Ag, consistiu em depositar primeiramente as nanopartículas de ouro para que depois seja realizada a deposição das nanopartículas de prata. Os filmes em todas as amostras apresentaram uma cor roseada advinda das nanopartículas de ouro, além de apresentar duas bandas de absorção no UV-Vis observadas pela deconvolução da banda registrada, uma em 538,5 nm e outra em 596,8 nm. Obtivemos pelo DRX e pelo MET que as nanopartículas apresentam um tamanho entre 6 e 8 nm de diâmetro. Com o MET foi possível deduzir a morfologia das nanopartículas, na qual podem apresentar uma forma núcleo-casca (ouro-prata). Ao todo, os resultados para este grupo mostraram-se satisfatórios.

Já as lamínulas do Grupo Ag-Au apresentaram um filme pouco visível. A banda desse grupo se encontra em 497,4 nm no espectro do UV-Vis, sendo que esta se encontra entre a banda das NPs de ouro (500 a 560 nm) e das NPs de prata (380 a

435 nm), como descrito na literatura (VIEIRA, 2012 e SANTOS et al.,2016), porém não foi observada uma segunda banda que evidencie a formação das duas NPs. O tamanho das nanopartículas é de aproximadamente 15,9 nm, segundo a equação de Scherrer. Por último, a rota do Grupo AuAg apresentou filmes visíveis, porém um pouco heterogêneos. As bandas encontradas no espectro de absorção na região do UV-Vis após a deconvolução foram de 495,7 nm e 558,5 nm, evidenciando novamente a formação das duas NPs. Enquanto que o tamanho de suas nanopartículas esta entre 3 e 7 nm de diâmetro, utilizando as análises do DRX e da microscopia eletrônica de transmissão.

Segundo o que foi proposto neste projeto, o objetivo do trabalho foi alcançado ao comparar os métodos de deposição da mistura de nanopartículas de ouro e prata, além do aperfeiçoamento da técnica de deposição das nanopartículas modificando as variáveis de crescimento. Com os resultados aqui apresentados é possível afirmar que o objetivo foi alcançado, pois além de apresentarem resultados satisfatórios para as rotas do Grupo Au-Ag e AuAg, foi possível reproduzir as amostras sem nenhuma alteração nas propriedades físico-química das mesmas. Porém, é aconselhável realizar mais testes de caracterização, principalmente nas amostras do Grupo Ag-Au.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

Através desse trabalho, realizado na GQNano, foi aberto um leque para várias propostas de pesquisas relacionados a este, como:

- Caracterização de todas as amostras utilizando as análises por de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, Difração de Raios X de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e MET;
- Utilizar outros métodos de caracterização como microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, com a finalidade de apresentar resultados mais elaborados e aprofundados;
- Fazer análises para verificar o motivo da formação de um filme visível na lamina para o Grupo 2, pois não foi muito explorado neste trabalho;
- Modificar o suporte das nanopartículas para uma provável adaptação da rota;
- Modificar a fibra óptica depositando nanopartículas de ouro e prata para ter um melhoramento no sinal.

## 8 Referências

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, [s.l.], v. 48, n. 305, p.34-37, mar. 2002.

ANDO, R. A. **Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados**. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

BATISTA, R. S. et al. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciênc. Educ. (bauru)**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.479-490, maio 2010.

BEDÊ, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas**. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em ciências dos materiais. Instituto militar de engenharia. Rio de Janeiro, 2010.

BRITO, A C F; PONTES, D de L. **A indústria na era dos nanomateriais: Programa Universidade a Distancia UNIDS**. Rio Grande do Norte: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

CALAGUA, A. et al. Synthesis and Characterization of Bimetallic Gold-Silver Core-Shell Nanoparticles: A Green Approach. **Advances In Nanoparticles**, [s.l.], v. 04, n. 04, p.116-121, set. 2015.

CALLISTER Jr, W D; RETHWISH, D G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

CAMARA, A. de R. **Nanopartículas metálicas para sensoriamento químico a fibra óptica**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Física. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

CAMILO, R L. et al. Caracterização de nanopartículas de CoFe 2 o 4 recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano obtidas via processo sol-gel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18<sup>o</sup>., 2008, São Paulo. **Anais...** . Porto de Galinhas: CBECiMat, 2008. p. 4420 – 4431.

CARREÑO, N. L. V. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.935-942, nov. 2002.

CASANOVA, M. C. R., **Síntese, caracterização e estudo de estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

CHEN, L. et al. Gold core@silver semishell Janus nanoparticles prepared by interfacial etching. **Nanoscale**, [s.l.], v. 8, n. 30, p.14565-14572, jan. 2016.

CORREIA, G. B. **Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel para óptica não linear**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Ciências dos materiais. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

D'AMATO, R. et al. Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 104, p.461-469, nov. 2013.

DU, L. et al. Ultrafast plasmon induced electron injection mechanism in gold–TiO<sub>2</sub> nanoparticle system. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 15, n. 6, p.21-30, jun. 2013.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. v. 1. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 1998.

FERREIRA, M; O JUNIOR,; RÓZ, A L da. **Grandes Áreas da Nanociência: Princípios e Aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

FIGUEIREDO, R. **Referencia e noticia em arte contemporânea**. Disponível em: <<http://arteref.com/fotografia-1/9-imagens-assustadoras-de-coisas-que-nao-podemos-ver/>>. Acesso em: 15 nov. 2016. BATISTA, R. S. *Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente*. Ciência&Educação, 2010.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 6, p.1042-1050, mar. 2011.

GAWANDE, B. M. et al. **Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis**. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44, 7540.

GOUVÊA, Paula M. P. et al. Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers. **J. Appl. Phys.**, [s.l.], v. 109, n. 10, p.103114-103120, maio 2011.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna**. v. 4. 7. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2007.

HAYES, R. et al. Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. **Journal Of Chromatography A**, [s.l.], v. 1357, n. 6, p.36-52, ago. 2014.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G.. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.1289-1296, jul. 2014.

KAMARUDIN, N.H.N. et al. Role of 3-aminopropyltriethoxysilane in the preparation of mesoporous silica nanoparticles for ibuprofen delivery: Effect on physicochemical properties. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 180, n. 8, p.235-241, nov. 2013.

KLABUNDE, K. J.. **Nanoscale Materials in Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

LEE, J. H. et al. Dual-Mode Nanoparticle Probes for High-Performance Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging of Neuroblastoma. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 45, n. 48, p.8160-8162, 11 dez. 2006.

LOURO, H.; BORGES, T.; SILVA, M. J. **Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública**. Revista Portuguesa de Saúde Pública. Volume 31, Issue 2, pgs 188–200, 2013.

MACHADO, A S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios X**. 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MARCONE, G P de S. Nanotecnologia e nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do brasil. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.377-401, fev. 2015.

MARTINHO, J. M. G. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível**, Química, v. 52, p. 44-48, 1994.

MARTINS, M A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1434-1446, jun. 2012.

MATSUSHIMA, J T et al. Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.11-16, jul. 2012.

MELO, 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**, [s.l.], v. 35, n. 9, p.1872-1878, jul. 2012.

MIGUEL, C. S. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas FeO/Au/Ag em multicamada Núcleo-concha**. 2012. 169 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Bioquímica aplicada. Universidade da Madeira. Funchal-Portugal, 2012.

OLHARNANO. **Ressonância plasmonica e as cores das nanoparticulas**. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/4001/21001/Ressonancia-plasmonica-e-as-cores-das-nanoparticulas>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

OLIVEIRA, R. E. P. **Fabricação e caracterização de fibras ópticas contendo nanopartículas de ouro e conversão de frequências em microrressonadores em anel**. 2014. 96 f. Tese (Doutorado). Curso de doutorado em Engenharia Elétrica. Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2014.

PADILHA, A F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Disponível em: <[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_3\\_MET\\_PMI-2201.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf)>. Acesso em: 16 nov. 2016.

PAGANI, P. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica**. 2012. 197 f. Tese (Doutorado). Curso de doutorado em Ciências na área de Tecnologia nuclear – materiais. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

PAIVA, M da C. **Espectroscopia de IV**. Disponível em: <<http://www.dep.uminho.pt/mcpaiva/pdfs/CCP/0607F07.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, J. de C. **Crescimento de nanopartículas de ouro em substrato de sílica para futura aplicação em sensores ópticos**. 2013. 96 f. Trabalho de Conclusão de

Curso. Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

PEREIRA, M. C. et al. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 4, p.925-929, ago. 2007.

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

PEREZ-JUSTE, J et al. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 249, n. 17-18, p.1870-1901, set. 2005.

POLUSHKIN, N. I. et al. Electrical switching of magnetization in a layer of  $\alpha$ -Fe with a naturally hydroxidized surface. **J. Mater. Chem. C**, [s.l.], v. 4, n. 33, p.7751-7755, jul. 2016.

PYRRHO, M; SCHRAMM, F R. **Nanotecnociência e Humanidade**. São Paulo: Annablume, 2016.

RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica e microscopia confocal como ferramentas para análise de amostras biológicas**. 2013. 49 f. Trabalho de conclusão de curso. Curso de bacharelado em Ciências Biológicas. Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

RIBEIRO, E. M. de C. **Desenvolvimento de sistema de diagnóstico de dengue utilizando nanopartículas de ouro**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado). Curso de mestrado em Ciências Biológicas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2015.

SAMAL, A. K. et al. Size Tunable Au@Ag Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. **Langmuir**, [s.l.], v. 29, n. 48, p.15076-15082, 3 dez. 2013.

SANTOS, J. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, [s.l.], v. 39, n. 9, p.1098-1111, 15 jul. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

SCHULZ, P A B. O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia. **Física na Escola**, [s.i.], v. 6, n. 1, p.58-62, maio 2005.



SDBSWEB. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology**. Disponível em: <<http://sdfs.db.aist.go.jp>>. Acesso em: 7 nov. 2016.

TEIXEIRA, R. R. **Crescimento de nanopartículas de prata em substrato de sílica para futura aplicação em sensores ópticos**. 2013. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

TIUNOV, I. A. et al. Synthesis of large uniform gold and core–shell gold–silver nanoparticles: Effect of temperature control. **Russian Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 90, n. 1, p.152-157, 12 jan. 2016.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. **Discussions of the Faraday Society: A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold**. Aberdeen: The Aberdeen University Press Ltda, 1951.

UNESP, GQM de Sorocaba. **Espectroscopia de Absorção no Infravermelho**. Disponível em: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm>>. Acesso em: 14 nov. 2016.

VIEIRA, L. de S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro encapadas com prata**. 2012. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo da Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2012.

ZAMARION, V. de M. **Funcionalização de nanopartículas plasmonicas para o desenvolvimento de sensores SERS**. 2012. 252 f. Tese (Doutorado). Curso de doutorado em Ciências – Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ZARBIN, Aldo J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.1469-1479, dez. 2007.