

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KARINNA MEINOL

**NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM FILMES DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA FUTURA UTILIZAÇÃO EM
SENSORES ÓPTICOS DE FIBRA ÓPTICA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2019

KARINNA MEINOL

**NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM FILMES DE
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA FUTURA UTILIZAÇÃO EM
SENSORES ÓPTICOS DE FIBRA ÓPTICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M514n Meinol, Karinna
2019 Nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas de ouro para futura utilização em sensores ópticos de fibra óptica / Karinna Meinol.-- 2019.

Disponível via World Wide Web

Texto em português, com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica

Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2019

Bibliografia: p. 121-133

1. Engenharia química - Dissertações. 2. Química inorgânica. Nanopartículas de Ouro 3. Ouro. 4. Materiais nanoestruturados. 5. Detectores ópticos. 6. Nanotubos de carbono. I. Oliveira, Marcela Mohallen, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química, inst. III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 016

A Dissertação de Mestrado intitulada NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA FUTURA UTILIZAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS DE FIBRA ÓPTICA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Karina Meinol**, no dia 21 de fevereiro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração QUÍMICA INORGÂNICA, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Marcela Mohallem Oliveira - Presidente -UTFPR

Prof(a). Dr(a). Lucimara Stolz Roman – UFPR

Prof(a). Dr(a). Márcia Muller - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Renata Danielle Adati - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 28 de fevereiro de 2019.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o amor, carinho, dedicação e paciência na minha criação, educação e incentivo.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis e pelo seu apoio.

À professora Doutora Marcela Mohallem Oliveira pela orientação ao longo do projeto, pela paciência, apoio, incentivo e amizade.

Ao Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da UTFPR por proporcionar o uso da infraestrutura necessária para a realização deste trabalho e companheirismo, bem como os momentos discutindo entre amizade e ciência.

Às professoras Doutoradas Márcia Muller e Renata Adati por aceitarem fazer parte da banca de defesa.

Aos professores Doutores Cristiane Pilissão e Tiago Camargo por aceitarem fazer parte da banca de qualificação

Ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR, em especial ao professor Doutor Aldo J.G. Zarbin por proporcionarem o uso dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR) pela disponibilização do microscópio eletrônico de transmissão.

À colega Laís Cristine Lopes pela realização das termogravimetrias e SEM-EDS e também pelo fato de estar sempre animada e disposta a ajudar na pesquisa e com as demais caracterizações.

Às colegas Samantha Husmann e Camila S. Inagaki pela leitura das lamínulas no difratômetro de raios X e no MEV.

Aos colegas Leandro F. Hostert e Jéssica E. S. Fonsaca pela ajuda oferecida na funcionalização dos nanotubos de carbono.

À colega Rubia C.R. Botinni e ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ-UTFPR) pela ajuda concedida para leituras de espectroscopia no infravermelho e UV-vis.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado fornecida durante a realização do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UTFPR pelo apoio e paciência durante a realização do projeto, em especial aos doutores Fernando Molin e Paula Cristina Rodrigues.

RESUMO

MEINOL, Karinna. **Nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas de ouro para futura utilização em sensores ópticos de fibra óptica**. 2019. 132 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Nanopartículas (NPs) metálicas, como as de Au, apresentam propriedades ópticas interessantes devido ao efeito de ressonância plasmon de elétrons de superfície (RPS) na região visível do espectro e são facilmente detectadas através da espectroscopia UV-Vis. Seus valores de energia são dependentes de quatro fatores: densidade de elétrons, formato e tamanho das NPs e o ambiente dielétrico em que se encontram, tornando-as ótimos nanomateriais para aplicação em sensores ópticos. Nesse trabalho foram sintetizados filmes de nanocompósitos de nanotubos de carbono (NTCs) de paredes múltiplas ancorados em nanopartículas de ouro (AuNPs) sobre um substrato de sílica funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) para futura aplicação em sensores ópticos a fibra óptica. Dois filmes diferentes de AuNPs (AAT e BHT), com diferentes propriedades ópticas foram preparados utilizando dois diferentes agentes redutores (ácido ascórbico e boroidreto de sódio, respectivamente) e tratamento térmico. Os NTCs por sua vez, foram funcionalizados com hidrocloreto *n*-(3-dimetilaminopropil)-*n*'-etilcarbodiimida (EDC) e *n*-hidroxissuccinimida (NHS), e ligados aos filmes de AuNPs com o auxílio de cisteamina. Durante o tratamento térmico foi possível obter deslocamentos para menores comprimentos de onda de até 109 nm da banda plasmônica para uma das amostras contendo apenas o filme de AuNPs. Por outro lado, a ancoragem de NTCs deslocou as bandas plasmônicas para o vermelho em até 63 nm. As modificações realizadas nos filmes de AuNPs nesse trabalho permitem uma fácil modulação da banda plasmônica para diferentes comprimentos de onda, aumentando seu leque de possibilidades em aplicações como sensores.

Palavras-chave: Nanopartículas de Ouro. Nanotubos de Carbono. Ressonância Plasmônica. Nanomateriais. Sensores Ópticos

ABSTRACT

MEINOL, Karinna. **Carbon Nanotubes Anchored on Films of Gold Nanoparticles for Future Applications on Optical Sensors**. 2019. 132 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Metallic nanoparticles (NPs), such as the gold, show interesting optical properties due the surface plasmon resonance (SPR) in the visible region of the spectrum and are easily detected by UV-Vis spectroscopy. Their energies are dependent by four factors: electron density, format and size of the NPs and also the dielectric environment in which they are, making them great nanomaterials to apply in optical sensors devices. In this work, nanocomposites of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) anchored on films of gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized over a silica substrate functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for future application on optical fiber based sensors. Here, two films of AuNPs with different optical properties (AAT and BHT samples) were prepared using different reductor agents (ascorbic acid and sodium borohydride). The MWCNTs were functionalized with *n*-(3-dimethylaminopropyl)-*n'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) and *n*-hydroxysuccinimide (NHS) and attached to the AuNPs film assisted by cysteamine. Plasmon band blue shifts around 109 nm were obtained for samples comprising only of AuNPs after termic treatment and red shifts around 63 nm were obtained after attaching the carbon nanotubes. The shifts were more noticeable for the AAT samples. The result obtained here shows an easy method to modulate the plasmonic band to different wavelenghts, increasing its applications for sensing.

Key-words: Gold Nanoparticles. Carbon Nanotubes. Plasmon Resonance. Nanomaterials. Optical Sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Energias do band-gap como uma função do diâmetro do cristalito para InSb, GaAs, CdS e ZnO, sendo as linhas curtas à direita os band-gaps do material bulk.	21
Figura 2: Aumento da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo.	22
Figura 3: Exemplos da vasta aplicação de nanomateriais.	23
Figura 4: Metodologias <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para síntese de nanopartículas.	24
Figura 5: Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: a) por cargas eletrostáticas e b) por efeito estérico.	25
Figura 6: Representação da origem da banda plasmônica em nanopartículas.	26
Figura 7: Representação da modificação da banda plasmônica com a variação do forma e tamanho.	27
Figura 8: O Cálice de Lycurgus e suas diferentes colorações ao incidir luz refletida ou transmitida.	29
Figura 9: Nanotubos de carbono de parede única e paredes múltiplas.	33
Figura 10: Esquema simplificado de um sensor químico.	36
Figura 11: Exemplo de sensor óptico de fibras ópticas e algumas possibilidades de arranjos de seus componentes e métodos de modulação (transdutor).	38
Figura 12: Reação de silanização na superfície do substrato de lamínulas de sílicas para microscopia óptica com APTES.	40
Figura 13: Estrutura química da cisteamina.	41
Figura 14: Exemplos de funcionalizações possíveis para nanotubos de carbono após a etapa de oxidação química.	41
Figura 15: Mecanismo da reação entre nanotubos de carbono funcionalizados com grupos oxigenados e EDC.	42
Figura 16: Mecanismo de reação do NTC funcionalizado com éster ativo e NHS, para formação de nanotubos funcionalizados com o sistema EDC-NHS.	43
Figura 17: Resumo das etapas de síntese para a preparação dos nanomateriais para a síntese dos nanocompósitos de AuNP/NTC.	45
Figura 18: Nomenclatura das amostras de filmes de AuNPs.	53

Figura 19: Espectros Raman dos nanotubos de carbono: pristino (NTC _P), ativado com H ₂ O ₂ (NTC _A) e funcionalizado com EDC-NHS (NTC _F).	57
Figura 20: Espectros Raman dos nanotubos de carbono pristino (NTC _P) e previamente sonicados antes das etapas de ativação e funcionalização (respectivamente NTCU _A e NTCU _F).	58
Figura 21: Espectros de FTIR dos NTCs em suas diferentes etapas: pristino (NTC _P), ativado (NTC _A e NTCU _A) e funcionalizado com EDC-NHS (NTC _F e NTCU _F).	61
Figura 22: Imagem de met da amostra NTC _F	65
Figura 23: Imagem de met da amostra NTCU _F	66
Figura 24: Amostras dos filmes BH-AuNP: A) BH-Au ₃ AP ₂₀ ; B) BH*-Au ₄ AP ₂₀ ; C) BH-Au ₄ AP ₂₀ ; D) BH*-Au ₂ AP ₂₀ ; E) BH-Au ₂ AP ₂₀ ; F) BH*-Au ₃ AP ₂₀ ; G) BH-Au ₂ AP ₂ ; H) BH-Au ₃ AP ₂ ; I) BH*-Au ₃ AP ₂ ; J) BH*-Au ₂ AP ₂ ; K) BH*-Au ₄ AP ₂ ; L) BH-Au ₄ AP ₂ ; M) BH*-Au ₂ AP ₁₀ ; N) BH*-Au ₃ AP ₁₀ ; O) BH-Au ₂ AP ₂ ; P) BH-Au ₄ AP ₁₀ ; Q) BH-Au ₃ AP ₁₀ e R) BH*-Au ₄ AP ₁₀	68
Figura 25: Amostras dos filmes AA-AuNP: A) AA-Au ₂ AP ₂ ; B) AA*-Au ₂ AP ₂ ; C) AA-Au ₃ AP ₂ ; D) AA*-Au ₃ AP ₂ ; E) AA-Au ₄ AP ₂ ; F) AA*-Au ₄ AP ₂ ; G) AA-Au ₂ AP ₁₀ ; H) AA*-Au ₂ AP ₁₀ ; I) AA-Au ₃ AP ₁₀ ; J) AA*-Au ₃ AP ₁₀ ; K) AA-Au ₄ AP ₁₀ ; L) AA*-Au ₄ AP ₁₀ ; M) AA-Au ₂ AP ₂₀ ; N) AA*-Au ₂ AP ₂₀ ; O) AA-Au ₃ AP ₂₀ ; P) AA*-Au ₃ AP ₂₀ ; Q) AA-Au ₄ AP ₂₀ e R) AA*-Au ₄ AP ₂₀	70
Figura 26: Completo destacamento dos filmes de nanopartículas de ouro das amostras BH-AU ₂ AP ₁₀ (50), BH-AU ₃ AP ₁₀ (50) e BH-AU ₄ AP ₁₀ (50).	71
Figura 27: Algumas das possíveis estruturas formadas durante a silanização do substrato de sílica com o aptes.	72
Figura 28: Amostras BH-Au ₂ AP ₁₀ , BH-Au ₃ AP ₁₀ e BH-Au ₄ AP ₁₀ preparadas com solução de APTES a 40 e 80 °C.	73
Figura 29: Amostras BH-Au ₂ AP ₁₀ (50), BH-Au ₃ AP ₁₀ (50) e BH-Au ₄ AP ₁₀ (50), preparadas com solução de aptes à 50 °c.	73
Figura 30: Amostras AA-Au ₂ AP ₁₀ (50), AA-Au ₃ AP ₁₀ (50) e AA-Au ₄ AP ₁₀ (50), preparadas com solução de aptes à 50 °C.	74
Figura 31: Amostras BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50), BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50) e BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50), AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50), AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50) e AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50), após tratamento térmico a 150 °C por 30 minutos.	75

Figura 32: Difractogramas das amostras BH-AU ₂ AP ₁₀ (50), BH-AU ₃ AP ₁₀ (50), BH-AU ₄ AP ₁₀ (50), AA-AU ₂ AP ₁₀ (50), AA-AU ₃ AP ₁₀ (50) e AA-AU ₄ AP ₁₀ (50), com picos em ~38,2°.....	76
Figura 33: Bandas plasmônicas das amostras BH-AuNP antes e depois do tratamento térmico.....	79
Figura 34: Bandas plasmônicas das amostras AA-Au ₃ AP ₁₀ (50) e AA-Au ₄ AP ₁₀ (50) antes e depois do tratamento térmico.	80
Figura 35: Bandas plasmônicas das amostras AA-Au ₂ AP ₁₀ (50) antes e depois do tratamento térmico (AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)).....	81
Figura 36: Deslocamento da banda plasmônica dos filmes de nanopartículas de ouro antes e durante tratamento térmico de 30 minutos para as amostras BHT-AU ₃ AP ₁₀ (50) E AAT-AU ₃ AP ₁₀ (50).....	82
Figura 37: Interação do filme de nanopartículas de ouro em substrato de sílica com a molécula de cisteamina.	84
Figura 38: Reação entre a cisteamina (ligada aos filmes de nanopartículas de ouro) aos nanotubos de carbono funcionalizados (NTCU _F).	84
Figura 39: Aspecto físico das amostras de compósitos formados de NTCU _F ancorados aos filmes BHT-AuNP e AAT-AuNP.	85
Figura 40: Espectros Raman dos nanocompósitos BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F , BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F , BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F , AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F , AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F e AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F ,	86
Figura 41: Espectro Raman da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	87
Figura 42: Bandas <i>plasmon</i> das amostras BHT-AuNP antes e depois da ancoragem de NTCU _F	88
Figura 43: Bandas <i>plasmon</i> das amostras AAT-AuNP antes e depois da ancoragem de NTCU _F	89
Figura 44: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	91
Figura 45: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	92
Figura 46: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	93
Figura 47: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	94

Figura 48: Imagem de MET de campo claro da amostra AA-Au ₃ AP ₁₀ (50), sem tratamento térmico ou nanotubos de carbono ancorados.	95
Figura 49: Imagem de met de campo claro da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	96
Figura 50: Imagens de MEV da superfície do filme BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	97
Figura 51: Imagens de nanopartículas de ouro no MEV da amostra BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	98
Figura 52: Imagens de MEV de aglomerados de NTCs em torno de AuNPs da amostra BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	99
Figura 53: Mapeamento elementar da amostra BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	100
Figura 54: Imagens de MEV da superfície do filme BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	101
Figura 55: Aglomerados de NTCs da amostra BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F visualizada pelo MEV.	102
Figura 56: Imagens de MEV de NTCs ancorados em filmes de AuNPs DE BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	102
Figura 57: Mapeamento elementar da amostra BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	103
Figura 58: Imagens de MEV de estruturas de ouro da amostra BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	104
Figura 59: Imagens de MEV da superfície rugosa de APTES nas amostras BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	105
Figura 60: imagens de MEV da superfície com nanotubos de carbono ancorados na superfície de BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	105
Figura 61: Imagem de MEV mostrando ouro, NTCs funcionalizados e não funcionalizados na amostra BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	106
Figura 62: Mapa elementar da amostra BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	107
Figura 63: Imagem de MEV da superfície coberta de NTCs na amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	108
Figura 64: Imagem de MEV do padrão de crescimento de AuNPs na amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	109
Figura 65: Imagens de MEV das AuNPs da amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	110
Figura 66: Imagem de MEV de ouro bulk nos filmes de AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	110
Figura 67: Imagem de MEV DE AuNPs e NTCs na amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	111

Figura 68: Mapas dos elementos Au, S, N, C e O da amostra AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	112
Figura 69: Imagens de MEV de estruturas de ouro bulk em AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	113
Figura 70: Imagem de MEV de NTCs ancorados nos filmes de AuNPs da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	113
Figura 71: Imagens de MEV de aglomerados de NTCs ancorados em filmes de AuNPs da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	114
Figura 72: Imagens de MEV de NTCs ancorados em filmes de AuNPs da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	115
Figura 73: Mapas dos elementos Au, S, N, C e O da amostra AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras de nanotubos de carbono (NTC_P , NTC_A , NTC_F , $NTCU_P$, $NTCU_A$, e $NTCU_F$) e as técnicas de caracterização neles utilizada.....	51
Tabela 2: Amostras de filmes de nanopartículas de ouro reduzidas por boroidreto de sódio e sem tratamento térmico.	53
Tabela 3: Amostras de filmes de nanopartículas de ouro reduzidas por ácido ascórbico e sem tratamento térmico.....	54
Tabela 4: Amostras de filmes de nanopartículas metálicas após tratamento térmico.	55
Tabela 5: Amostras de filmes de nanocompósitos de nanopartículas de ouro com nanotubos de carbono.....	55
Tabela 6: Bandas D, G, D' ,G' e D+D' das amostras NTC_P , NTC_A , NTC_F , $NTCU_A$ e $NTCU_F$ e valores encontrados na literatura.....	59
Tabela 7: Intensidades das bandas d e g, respectivamente I_D e I_G , de nanotubos de carbono e sua razão I_D/ I_G	60
Tabela 8: Atribuição das principais bandas encontradas nos espectros IV.....	63
Tabela 9: Estimativa da média do tamanho dos cristalitos das nanopartículas nos filmes AA-AuNP e BH-AuNP, calculados pela Lei de Scherrer.	78
Tabela 10: Bandas plasmônicas dos filmes de AuNPs antes e após o tratamento térmico.....	81
Tabela 11: Deslocamento das bandas plasmônicas das amostras BH-Au ₃ AP ₁₀ (50) e AA-Au ₃ AP ₁₀ (50) durante o tratamento térmico em um período de 30 minutos.	83
Tabela 12: Bandas plasmônicas dos filmes de AuNPs antes do tratamento térmico, após o tratamento térmico e após ancoragem de NTCs.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Ascórbico
AA-AuAP	Nanopartícula de Ouro Reduzidas por Ácido Ascórbico
AAT-AuNP	Nanopartícula de Ouro Reduzidas por Ácido Ascórbico após tratamento térmico
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
AuNP	Nanopartícula de Ouro
AuNR	Nanobastões de Ouro
BH	Boroídreto
BH-AuAP	Nanopartícula de Ouro Reduzidas com Boroidreto de Sódio
BHT-AuNP	Nanopartícula de Ouro Reduzidas por Boroidreto de Sódio após Tratamento Térmico
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de raios X
EDC	Hidrocloreto de n-(3- dimetilaminopropil)-n'-etilcarbodiimida
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FO	Fibra Óptica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>)
GQM	Grupo de Química de Materiais
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
IBM	<i>International Business Machines</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LEDs	Diodos Emissores de Luz (<i>Light Emitting Diodes</i>)
LPG	Redes de Longo Período (<i>Long Period Gratings</i>)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NHS	N-hidroxissuccinimida
NIR	Região do Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared</i>)

NNI	Iniciativa Nacional em Nanotecnologia (<i>National Nanotechnology Initiative</i>)
NP	Nanopartícula
NTC	Nanotubo de Carbono
NTC _A	Nanotubo de Carbono Ativado
NTC _F	Nanotubo de Carbono Funcionalizado
NTC _P	Nanotubo de Carbono Pristino
NTCCM	Nanotubo de Carbono de Camadas Múltiplas
NTCCU	Nanotubo de carbono de Camada Única
NTCU _A	Nanotubo de Carbono Pré-Sonicado Ativado
NTCU _F	Nanotubo de Carbono Pré-Sonicado Funcionalizado
NTCU _P	Nanotubo de Carbono Pristino Sonicado
RPS	Ressonância de <i>Plasmons</i> dos Elétrons de Superfície
SERS	Intensificação do Sinal de Espalhamento Raman pela Superfície (<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>)
STM	Microscopia de Tunelamento com Varredura (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Média do tamanho do cristalito
D_S	Média do tamanho do cristalito de Scherrer
D_L	Média do tamanho do cristalito de von Laue
E°_{red}	Potencial de redução padrão
h,k,l	Índices de Miller
K	Fator numérico relacionado ao tamanho do cristalito
°C	Graus Celsius
β_L	Razão da área pela intensidade
β_S	Largura meia altura
λ	Comprimento de onda
σ	Desvio padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS	19
2.1.1	Propriedades dos nanomateriais	21
2.1.2	Síntese de nanomateriais	23
2.2	RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DOS ELÉTRONS DE SUPERFÍCIE (RPS)	25
2.3	NANOCOMPÓSITOS	28
2.3.1	Nanopartículas de Ouro (AuNPS)	28
2.3.2	Nanotubos de Carbono (NTCS)	33
2.4	SENSORES QUÍMICOS ÓPTICOS	35
	2.4.1 Nanocompósito Proposto para Futura Aplicação em Sensores de Fibra Óptica	39
3	OBJETIVOS	44
3.1	OBJETIVO GERAL	44
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAIS	45
4.2	LIMPEZA DO SUBSTRATO	46
4.3	FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA	46
4.4	PREPARO DAS LAMÍNULAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO	47
4.5	ATIVAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	47
4.6	SÍNTESE DE NTCS+NPS METÁLICAS	48
4.7	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	48
4.7.1	Espectroscopia UV-vis	49
4.7.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
4.7.3	Espectroscopia Raman	49
4.7.4	Difração de Raios X (DRX)	50

4.7.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	50
4.7.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	50
4.8	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1	NANOTUBOS DE CARBONO NC7000 (NTCPMs).....	56
5.1.1	Espectroscopia Raman	57
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho	61
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	64
5.2	FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO (AuNPs).....	67
5.2.1	Filmes de AuNPs reduzidas com boroidreto de sódio (BH-AuNP).....	67
5.2.2	Filmes de AuNPs reduzidas com ácido ascórbico (AA-AuNP)	69
5.2.3	Destacamento dos filmes de AuNPs e Tratamento térmico (annealing) dos filmes de AuNPs	71
5.2.4	Difração de raios X (DRX).....	75
5.2.5	Espectroscopia UV-visível (UV-vis).....	78
5.3	NANOCOMPÓSITOS DE BHT-AUNP/ NTCU _F E AAT-AUNP/NTCU _F	83
5.3.1	Ancoragem de nanotubos de carbono NTCU _F nos filmes de nanopartículas de ouro BHT-AUNPs e AAT-AUNP	85
5.3.2	Espectroscopia Raman	86
5.3.3	Espectroscopia UV-vis	87
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	90
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	97
6	CONCLUSÕES	118
7	PROPOSTAS DE CONTINUIDADE	120
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

Zarbin em seu artigo da Química dos (Nano)Materiais mencionou que “Toda matéria é um material em potencial” (ZARBIN, 2007, p. 1469). Essa frase ganha um significado diferente e especialmente verdadeiro ao se referir aos nanomateriais e nanotecnologia.

A Nanotecnologia pode ser definida de modo simplificado como a pesquisa e desenvolvimento de estruturas que possuem propriedades singulares devido ao seu tamanho pequeno, numa escala de aproximadamente 1 a 100 nanômetros (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2006).

Por um longo período, a ciência dos materiais esteve relacionada apenas às propriedades e aspectos macroscópicos dos materiais. Porém, a busca constante pela síntese de novos materiais de composições, estruturas e principalmente de propriedades inéditas alavancou as pesquisas de materiais em uma escala tão pequena (nanométrica) que proporcionava propriedades diferentes daquelas encontradas nos sólidos estendidos: os nanomateriais (OLIVEIRA, 2000; ZARBIN, 2007).

A química, quando relacionada aos nanomateriais, oferece meios de manipulá-los para sintetizar ou alterar sua estrutura (ZARBIN, 2007). Os métodos químicos de síntese de nanopartículas (NPs) permitem por exemplo, construir e moldar a partícula com um controle fino de átomo por átomo ou molécula por molécula, a fim de obter as propriedades desejadas (OLIVEIRA, 2005). Dois exemplos de nanomateriais de extrema importância tecnológica são as nanopartículas de ouro (AuNPs) e os nanotubos de carbono (NTCs). O primeiro apresenta propriedades ópticas fantásticas na região do visível devido à ressonância plasmônica (oscilação coletiva dos elétrons de superfície quando incidida radiação eletromagnética) e o último sendo mencionado como um super material de alta resistência mecânica e extraordinário transporte de elétrons entre outras características.

A síntese de nanocompósitos é outra maneira de serem obtidas propriedades diferentes, ainda na escala nanométrica, onde dois ou mais componentes combinados apresentam propriedades únicas e inexistentes em seus componentes individuais (desde que ao menos um dos componentes mantenha suas propriedades

nano) (OLIVEIRA, 2000). Sendo assim, nanocompósitos de AuNPs e NTCs podem apresentar além de suas propriedades individuais, uma nova propriedade como por exemplo a modificação da banda plasmônica do ouro que poderiam vir a melhorar a sensibilidade de sensores (GAO et al., 2012; OZHUKANDATHIL; BADILESCU; PACKIRISAMY, 2015; ZHANG et al., 2015).

Nesse contexto, com o objetivo de aproveitar as qualidades destes dois nanomateriais, foi proposta a síntese de nanocompósitos constituídos por nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas de ouro para futura utilização em sensores ópticos. Para isso, os NTCs foram previamente funcionalizados com n-(3-dimetilaminopropil)-n'-etilcarbodiimida (EDC) e n-hidroxisuccinimida (NHS) para serem posteriormente ancorados no filme de AuNPs sintetizadas sobre o substrato de sílica por intermédio de moléculas de cisteamina. Além disso, foram sintetizados dois filmes de AuNPs que apresentaram bandas de ressonância plasmônica em diferentes regiões do espectro eletromagnético visando uma futura aplicação em sensoriamento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

A busca pela síntese de novos materiais, de composição, estrutura e propriedades inéditas, permitiu o desenvolvimento e crescimento da Nanotecnologia. A Iniciativa Nacional em Nanotecnologia (em inglês *National Nanotechnology Initiative*, *NNI*) dos Estados Unidos definiu nanotecnologia como algo compreendendo “a pesquisa e desenvolvimento em nível atômico, molecular ou macromolecular, na escala de aproximadamente 1 a 100 nanômetros”, “a criação e uso de estruturas, dispositivos e sistemas que possuem propriedades e funções novas devido ao seu tamanho pequeno e/ou intermediário, no nível de átomos e moléculas” e “a habilidade para controle ou manipulação da escala atômica” (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 2006, p. 16).

A Nanotecnologia teve sua origem em 1959 após a apresentação de Richard Feynman sob o título de “*There is plenty of room at the bottom*” (Tem muito espaço lá embaixo), que introduziu e se tornou o ponto de partida de uma visão inédita e de inúmeras possibilidades, uma vez que fosse possível o controle e a manipulação da matéria em uma escala de tamanho tão reduzido. Entretanto, com os equipamentos da época, ainda não era possível provar tais considerações e foi apenas declarada a sua possibilidade de acordo com as leis regidas pela física (FEYNMAN, 1960; TOUMEY, 2009).

O estudo da nanotecnologia ganhou importância significativa somente no final do século XX, com o advento de novas técnicas de análise e caracterização, em especial ao surgimento das microscopias de tunelamento com varredura (do inglês *scanning tunneling microscopy*, STM) e de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM) na década de 80, que permitiram acesso ao mundo de escala nanométrica (TOUMEY, 2009; ZARBIN, 2007).

Desde então, não somente foi possível observar estruturas nessa escala de tamanho, como foi possível o seu manuseio. Em 1989, os pesquisadores Eigler e Schweizer conseguiram arrastar 35 átomos de xenônio sobre uma superfície de monocristais de níquel (110), utilizando a STM, arranjando-os no formato da sigla

da empresa *International Business Machines* (IBM) (SCHWEIZER; EIGLER, 1990). A partir daí esse resultado tornou-se uma imagem icônica para a nanotecnologia e conseguiu convencer a comunidade científica de que a nanociência era real e possível (TOUMEY, 2010).

O conceito de miniaturização inserido por Feynman, pode ser facilmente observado hoje em dia na tendência de reduzir a escala de tamanho de produtos, e como consequência os materiais que os compõem, sobretudo em eletrônicos (OLIVEIRA, 2000). Um exemplo é a famosa Lei de Moore que previa o dobro da performance de microprocessadores a cada 2 anos. Essa performance só tornou-se possível devido a redução da escala de tamanho de transistores para que mais deles pudessem ser adicionados em um único *chip*. Tal lei, de Moore, tornou-se extremamente famosa ao acertar o crescimento exponencial dessas performances nas últimas décadas, desde sua menção em 1965 até recentemente, em que os mais refinados microprocessadores atuais possuem circuitos com cerca de 14 nanômetros (MOORE, 2006; WALDROP, 2016). A capacidade atual dessas supermáquinas, existentes hoje em dia, só foi possível com o avanço da nanotecnologia.

O alicerce da Nanociência e Nanotecnologia está no fato de que as propriedades dos nanomateriais são fortemente dependentes do tamanho e formato de suas nanopartículas, permitindo a sua modulação sem a necessidade de alterar sua composição química e/ou estrutura. Essas propriedades diferenciadas são manifestadas a partir de um determinado tamanho, geralmente na faixa entre 1 e 100 nm, chamado de tamanho crítico. Ou seja, quando os materiais estão abaixo desse tamanho, suas propriedades tornam-se diferenciadas das do sólido estendido (“*bulk*”) e para um mesmo material, pode haver diferentes tamanhos críticos que lhe confirmam propriedades diferentes. Portanto, para um material ser designado como “nano” é necessário que ao menos uma de suas propriedades diferenciadas provenientes do tamanho reduzido receba uma aplicação específica (HUANG; EL-SAYED, 2010; OLIVEIRA, 2000; ZARBIN, 2007).

2.1.1 Propriedades dos nanomateriais

Nanomateriais apresentam propriedades diferenciadas provindo principalmente dos efeitos quânticos, devido ao confinamento do movimento dos elétrons, que leva a níveis discretos de energia dependendo do tamanho da partícula.

O efeito quântico de tamanho é obtido quando o comprimento de onda de Broglie dos elétrons de valência, relacionado ao efeito dual onda-partícula, é da mesma ordem que o tamanho da partícula. Um exemplo, é a possibilidade de existência da distância entre a banda de valência e a de condução em nanopartículas metálicas, diferentemente dos metais *bulk*, se a partícula for pequena o suficiente para o aparecimento deste efeito.

O efeito é mais pronunciado em nanopartículas semicondutoras, em que é possível explorar o aumento do *band gap* com a diminuição do tamanho da partícula, resultando em transições entre bandas deslocadas para maiores frequências. O artigo de Brus (1984) exemplifica a variação do *band-gap* com a variação do diâmetro dos cristalitos de InSb, GaAs, CdS e ZnO, como é possível observar na Figura 1.

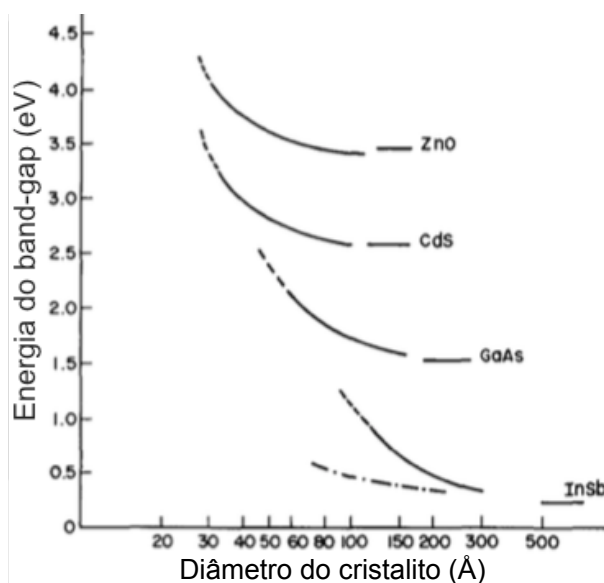


Figura 1: Energias do band-gap como uma função do diâmetro do cristalito para InSb, GaAs, CdS e ZnO, sendo as linhas curtas à direita os band-gaps do material bulk.

Fonte: Adaptado de Brus, J. Chem. Phys., 80 (9), 1984.

Para os nanomateriais, as propriedades ópticas dependem fortemente do tamanho e formato da partícula, distância entre as partículas, natureza química e do ambiente em que se encontram. Elétrons livres de superfície podem apresentar uma frequência de oscilação coletiva da ressonância plasmon, originando a bandas de ressonância plasmon, como será novamente abordado mais adiante (DANIEL; ASTRUC, 2004). Além disso, as nanopartículas possuem áreas superficiais por unidade de volume extremamente superiores aos dos mesmos materiais em *bulk*, e isso pode ser exemplificado com um cubo sólido com arestas de 1 cm e área superficial total de 6 cm^2 sendo dividido em cubos menores de arestas de 1 nm que passa a ter área superficial total de 6000 m^2 . A representação deste exemplo pode ser observada na Figura 2. Essa propriedade de alta área superficial é fundamental em processos que ocorrem na interface das nanopartículas (FISSAN et al., 2012). Um exemplo, é uma maior reatividade em materiais nanoestruturados, o que é desejável em catalisadores por exemplo. Uma maior área superficial também é benéfica à funcionalização de superfícies de materiais nanoestruturados como em aplicações de drug delivery, por exemplo.

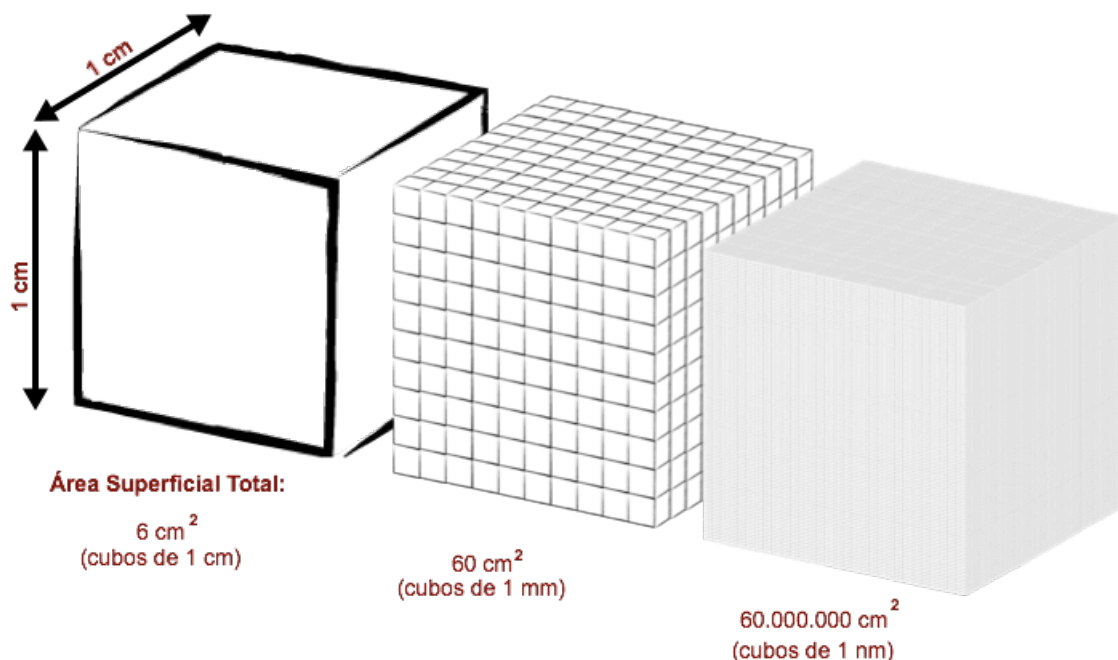


Figura 2: Aumento da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo.
Fonte: Autoria própria (2019).

Dentre seus muitos aspectos interessantes para a química de nanomateriais, os nanomateriais apresentam propriedades com potenciais tecnológicos nas áreas

da óptica, eletrônica, magnética, catalítica e biomédica como pode ser observada na Figura 3 alguns exemplos de aplicações (DANIEL; ASTRUC, 2004; GHOSH; PAL, 2007).

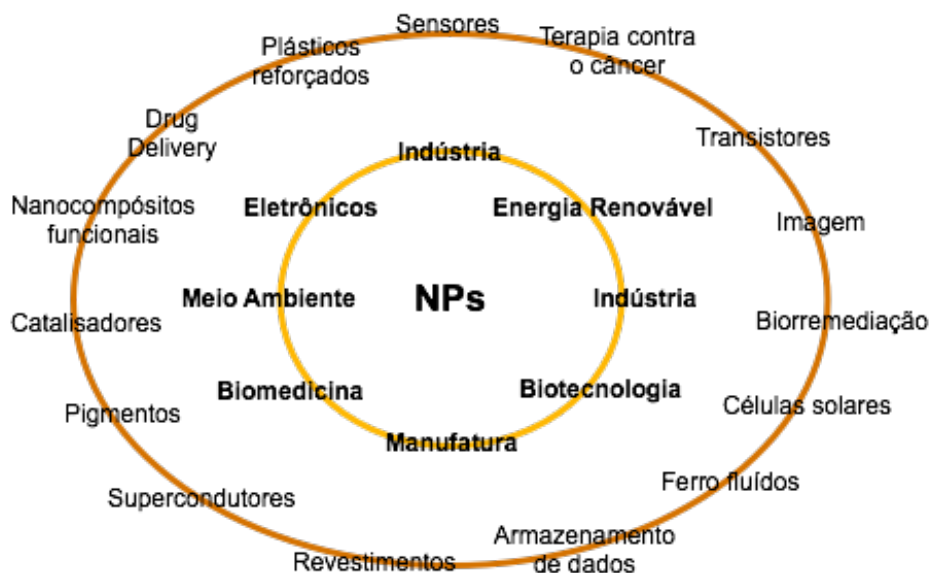


Figura 3: Exemplos da vasta aplicação de nanomateriais.
Fonte: Autoria própria (2019).

Um dos pontos chave para a nanotecnologia é a obtenção de materiais em escala nanométrica, que sejam estáveis e reprodutíveis, e assim a síntese de nanopartículas é um tema de grande importância na área.

2.1.2 Síntese de nanomateriais

Para nanomateriais, a síntese é comumente dividida em dois métodos: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima), representados na Figura 4. Na abordagem *top-down* ou métodos físicos, o sólido *bulk* tem suas dimensões reduzidas até a escala desejada através de métodos físicos como a ablação a laser e a moagem. Para os métodos *bottom-up* ou métodos químicos, há o crescimento controlado de pequenas unidades como átomos ou moléculas até obter o tamanho pretendido, com o interrompimento controlado da reação. Enquanto o primeiro método oferece a possibilidade de produção em larga escala, o segundo

permite um domínio minucioso durante todas as etapas de síntese (OLIVEIRA, 2005; SHRIVER et al., 2014; ZARBIN, 2007).

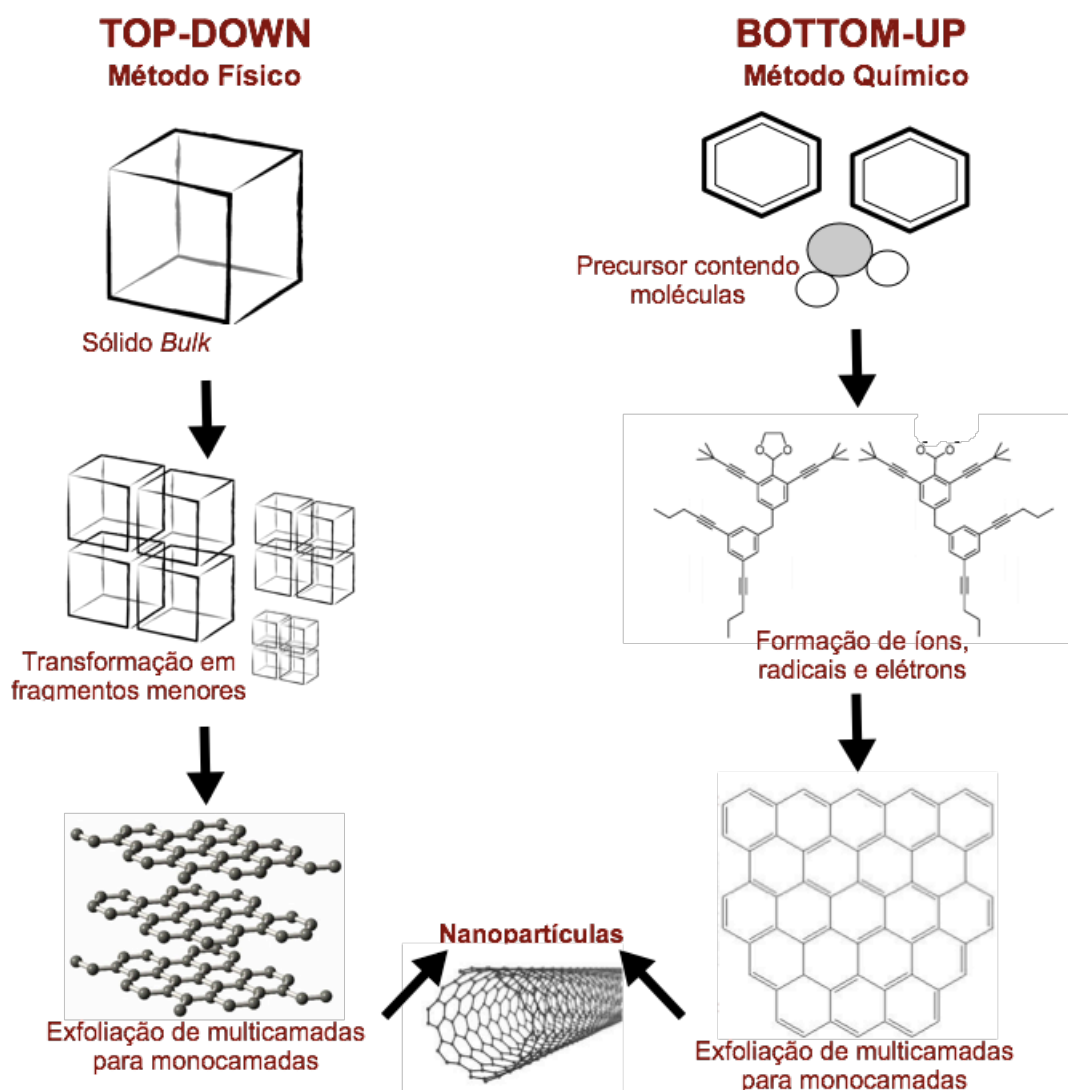


Figura 4: Metodologias *top-down* e *bottom-up* para síntese de nanopartículas.

Fonte: Autoria própria (2019).

A possibilidade do controle sobre a matéria em cada etapa de síntese torna os métodos químicos tão interessantes. Processos de nucleação e crescimento governam o tamanho e morfologia nas sínteses de nanopartículas. Durante a nucleação, inúmeros núcleos são inicialmente formados e têm seu crescimento ocorrendo em sequência (OLIVEIRA, 2005). Uma terceira etapa, a *ripening* de Ostwald, descreve o fenômeno em que partículas menores são consumidas por partículas maiores durante a etapa de crescimento. Isso ocorre pois as nanopartículas são termodinamicamente instáveis devido a sua grande área

superficial, e possuem uma tendência natural de se agregarem e crescerem. Se o tempo tendesse ao infinito, toda a população de partículas se tornaria uma única grande partícula esférica para minimizar a tensão superficial. Logo, na síntese química de nanopartículas, o ideal seria uma etapa de nucleação rápida e de crescimento relativamente lento e controlado (OLIVEIRA, 2005; ZARBIN, 2007).

Para evitar essa aglomeração natural e indesejável são frequentemente utilizados agentes estabilizantes no processo de síntese. Existem dois mecanismos básicos de estabilização para dispersões coloidais: a repulsão por superfícies eletricamente carregadas (Figura 5A) e por efeito estérico (Figura 5B), em que partículas neutras são encobertas por uma camada protetora (OLIVEIRA, 2005; SARDAR et al., 2009).

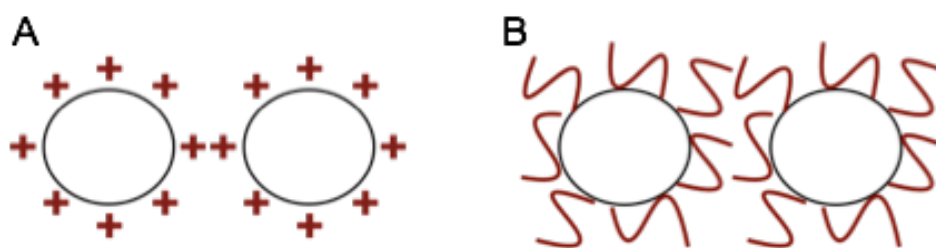


Figura 5: Exemplos de mecanismos de estabilização de nanopartículas: a) por cargas eletrostáticas e b) por efeito estérico.

Fonte: Autoria própria (2019).

Essa camada protetora é formada por um agente denominado de passivante e sua estrutura depende basicamente da composição das nanopartículas e das propriedades desejadas. As vantagens desse mecanismo são inúmeras e entre elas, destaca-se a possibilidade de funcionalização, aumento da estabilidade e controle da solubilidade das partículas (OLIVEIRA, 2005).

2.2 RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DOS ELÉTRONS DE SUPERFÍCIE (RPS)

A ressonância de *plasmons* dos elétrons superfície (RPS) é encontrada em materiais sólidos e é obtida a partir do fenômeno de oscilação coletiva da nuvem de elétrons, se propagando na superfície quando excitada por radiação eletromagnética em uma interface metal-dielétrico. (ATWATER, 2007; STEWART et al., 2008). A representação da formação da oscilação plasmônica está presente na Figura 6,

mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução de uma nanopartícula metálica. O campo elétrico da radiação incidente induz à formação de um dipolo no metal. Essa condição, entretanto, é energeticamente desfavorável, devido à redução da entropia, e uma força de restauração na partícula tenta compensar a formação do dipolo, resultando em uma ressonância de comprimento de onda (λ) único (OLIVEIRA, 2005). Sob certas circunstâncias, é induzida uma interação ressonante entre as ondas e a nuvem eletrônica na superfície do metal, ou seja, a oscilação de elétrons se assemelha aos do campo eletromagnético fora do metal (ATWATER, 2007).

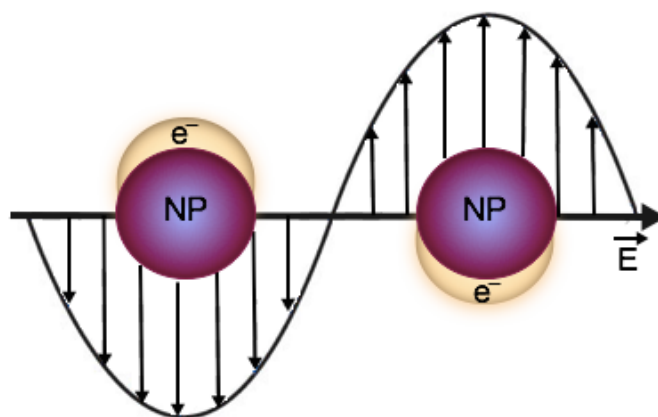


Figura 6: Representação da origem da banda plasmônica em nanopartículas.
Fonte: Autoria própria (2019).

O ponto máximo da banda de absorção *plasmon* é dependente de 4 fatores, sendo eles a densidade de elétrons, o formato e tamanho médio das nanopartículas e, principalmente, o meio em que elas se encontram, o que as torna materiais fantásticos para aplicação em sensores (GHOSH; PAL, 2007; OLIVEIRA, 2005). Um modo interessante de modificar as bandas plasmônicas é com a alteração do formato das nanopartículas. Estruturas com formatos não esféricos, com interior oco (ou nanocascas) possuem propriedades anisotrópicas e no caso das AuNPs, as bandas plasmônicas tendem a ocorrer entre a região do espectro visível e da região do infravermelho próximo (NIR), sempre em comprimentos de onda superiores aos das nanopartículas esféricas de tamanho similar, frequentemente observado aproximadamente em 530 nm (MAYER; HAFNER; ANTIGEN, 2011). Na região do NIR, as bandas *plasmon* do ouro são especialmente sensíveis ao formato e meio em que se encontram as nanopartículas, tornando-as ainda mais interessantes para

aplicações em sensores (LI, ZHAO e ASTRUC, 2014). Um exemplo simples da alteração da banda plasmônica está representado pela Figura 7, em que nanopartículas esféricas possuem apenas uma banda associada à oscilação transversal e para nanobastões de ouro (AuNRs) aparece uma banda transversal de menor intensidade semelhante à de nanopartículas esféricas e uma banda de oscilação longitudinal intensa na região do NIR. É também possível observar, na Figura 7, o deslocamento da banda plasmônica com o aumento de suas dimensões. Por este motivo, a espectroscopia UV-Vis é, até hoje, uma técnica simples e eficiente de observar qualitativamente a ocorrência, tamanho médio e a distribuição de tamanhos das nanopartículas metálicas, por meio de valores de máximo e de largura à meia altura da banda plasmon .

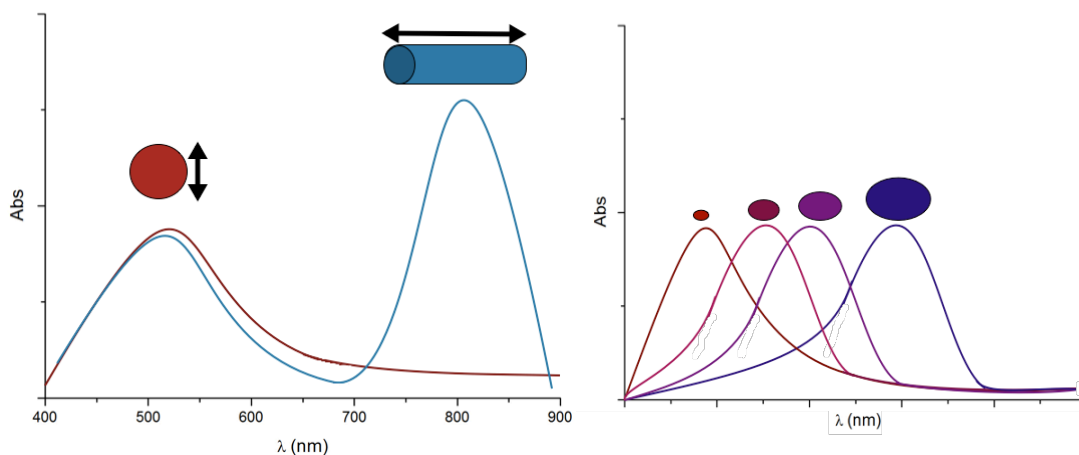


Figura 7: Representação da modificação da banda plasmônica com a variação do forma e tamanho.

Fonte: Autoria própria (2019).

Devido à diversas aplicações em dispositivos ópticos, sensores, circuitos fotônicos e diagnósticos médicos e terapêuticos, as estruturas plasmônicas tem atraído a atenção de pesquisadores (STEWART et al., 2008). É possível o uso de componentes plasmônicos em uma grande variedade de instrumentos para melhorar a resolução de microscópios, eficiência de LEDs e a sensibilidade de detectores biológicos e químicos, além de aplicações na medicina (ATWATER, 2007).

Não somente materiais como nanopartículas metálicas possuem oscilações plasmônicas. Em 1994, foi reportado por Bursill e col. (1994), que nanoestruturas de carbono com os nanotubos de carbono também apresentam esse efeito. No artigo de Upton *et al.* (2009), foram observadas duas bandas de energias de característica plasmônica em 9 e 20 eV, referentes ao plasmon π e ao plasmon $\pi + \sigma$,

respectivamente, dependentes do número de paredes. Transformando essas energias em comprimentos de onda, obteve-se 137,9 nm (9 eV) e 62,0 nm (20 eV). Esses dois nanomateriais: nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas, de ouro, serão melhor discutidos na próxima subseção.

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Os compósitos são uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias são combinadas para a obtenção de propriedades únicas e sinérgicas, não encontradas em seus componentes individuais ou ainda na sua mistura mecânica simples.

Para ser considerado um nanocompósito, é necessário que ao menos uma de suas fases constituintes possua dimensões em escala nanométrica (OLIVEIRA, 2000; ZARBIN, 2007). Trabalhos para melhorar o sinal da ressonância da superfície *plasmon* de nanocompósitos de NTCs e AuNPs são encontrados na literatura, como os realizados por Lee *et al.* (2011) e Ozhikandathil e col. (2015). Nesses trabalhos há efeitos sinérgicos das propriedades ópticas destes dois nanomateriais e que são vantajosos para o seu uso em sensores, aumentando por exemplo a sua sensibilidade e como um material para sensoriamento de gases, devido a alta razão da área superficial/volume, pela banda plasmônica e a alta mobilidade de elétrons dos NTCs.

Um exemplo de efeito sinérgico é que os nanotubos podem disponibilizar sua superfície para que o efeito de ressonância plasmônica das AuNPs ocorra, resultando em deslocamentos na banda (OZHİKANDATHIL; BADILESCU; PACKIRISAMY, 2015). Esses dois nanomateriais serão melhor abordados a seguir.

2.3.1 Nanopartículas de Ouro (AuNPS)

O ouro foi historicamente o mais valioso dos metais e além de seu uso em ornamentos, foi também utilizado como pigmento de vidros e cerâmicas por muitos séculos (SHRIVER *et al.*, 2014). O cálice de *Lycurgus* (Figura 8) é um exemplo

famoso de como nanopartículas de ouro e prata já eram utilizados desde a Roma antiga, e apresentavam colorações esverdeadas ou avermelhadas dependendo de sua interação com a luz ser refletida ou transmitida, respectivamente. Entretanto, o estudo sistemático dos sistemas de ouro coloidal somente começou em 1857, após o trabalho pioneiro de Faraday, do qual já se sabia que a variação do tamanho das nanopartículas era relacionado às mudanças em sua coloração (FARADAY, 1857; LIZ-MARZÁN, 2004).



Figura 8: O Cálice de Lycurgus e suas diferentes colorações ao incidir luz refletida ou transmitida.

Fonte: Adaptado de O Museu Britânico ("The Lycurgus Cup," 2017).

Apesar das nanopartículas de ouro serem uma das mais estáveis entre as nanopartículas metálicas, ainda é um desafio mantê-las estáveis sem perder suas características (OLIVEIRA, 2005). Portanto, ainda há espaço para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas e otimização de metodologias já existentes (GIMENO, 2009).

Dentre as abordagens químicas, as mais utilizadas são os métodos baseados em soluções, que resultam em NPs com alta monodispersividade em função da velocidade de difusão, e que permitem um controle fino sobre o processo de cristalização e maior uniformidade das partículas (SHRIVER et al., 2014). Para a obtenção de nanopartículas utilizando os métodos baseados em solução, a síntese por precipitação é uma das opções. A precipitação pode ser induzida por reações químicas de oxidação, redução, hidrólise etc, e durante o seu processo, há a

ocorrência simultânea das etapas de nucleação, crescimento e aglomeração. Para evitar a etapa de aglomeração e estabilizar as nanopartículas de ouro, muitas rotas sintéticas fazem uso de agentes passivantes contendo grupo terminais como -SH, -CN, -NH₂ etc, por exemplo o citrato trissódico dihidratado, moléculas com ligantes sulfurados, surfactantes, polímeros e outras macromoléculas (OLIVEIRA, 2005; SARDAR et al., 2009; ZHAO; LI; ASTRUC, 2013).

O método de Turkevich e col. é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de nanopartículas de ouro. Nesta rota, o ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) é fervido e agitado vigorosamente para então adicionar uma pequena concentração de citrato trissódico dihidratado, agindo ambos como agentes redutor e passivante. A reação ocorre lentamente e é possível observar a variação da cor da suspensão coloidal de cinza azulado até a cor final, vermelho vinho (TURKEVICH; COOPER; HILLIER, 1951). O citrato também pode agir apenas como passivante, uma vez que é um agente redutor fraco e precisa de altas temperaturas para reduzir o cátion à nanopartículas. Um exemplo é o experimento realizado por Brown e col., onde o reagente foi adicionado a uma solução de boroidreto de sódio (NaBH₄). O resultado foi a obtenção de partículas de 6 nm estáveis e de tamanhos inferiores aos do método de Turkevich (BROWN; FOX; NATAN, 1996; GRABAR et al., 1995).

Outro método bastante conhecido é o de Brust-Schiffrin, em que a síntese ocorre em um sistema bifásico e é capaz de passivar a nanopartícula com alquil-tióis. O precursor metálico HAuCl₄ é transferido de uma solução aquosa para a fase orgânica (tolueno), com o auxílio do agente de transferência de fase brometo tetraoctilamonio e reduzido pelo NaBH₄, na presença de dodecanotiol. Durante a reação, ocorre a mudança de cor do laranja para marrom escuro, indicando a formação das nanopartículas (BRUST et al., 1994). A importância desse método se deve à possibilidade da síntese ser feita em condições ambientes e não somente em meio aquoso como a de Turkevich, estabilidades ao ar e térmicas relativamente altas das AuNPs, possibilidade de isolamento e redissolução das AuNPs sem agregação ou decomposição, controle do tamanho, pequena dispersão de tamanhos (2-5 nm) e possibilidade de funcionalização e modificação das nanopartículas relativamente fácil através da substituição dos ligantes (ZHAO; LI; ASTRUC, 2013).

As nanopartículas podem também ser imobilizadas em substratos sólidos, tornando-as atraentes para dispositivos eletrônicos e sensores. Nesse caso, muitas metodologias são voltadas para a formação das AuNPs em solução e posterior

deposição ao substrato como em trabalhos de Haddada *et al.* (2013) e Kyaw e col. (2015), em que ambos optaram por nanopartículas de ouro estabilizadas com citrato. Embora métodos sintéticos para a formação de nanopartículas diretamente imobilizadas no substrato, como no trabalho de Heidemann *et al.* (2015), sejam mais práticos e possuam menos etapas, estes são menos explorados, sendo um dos objetivos do presente trabalho.

As metodologias utilizadas para a síntese influenciam nas propriedades que o nanomaterial irá apresentar. Uma propriedade bastante explorada de nanopartículas metálicas, como as de ouro, são as absorções de *plasmon* em regiões distintas do espectro visível. O ouro *bulk* exibe coloração amarelada devido a redução na refletividade da luz no fim do espectro. Com a redução do tamanho de suas partículas para a escala nanométrica, seu raio torna-se menor do que o comprimento de onda da luz e a ocorrência da excitação do plasmon é a responsável pela variação de suas propriedades ópticas. Soluções de ouro de 5 nm podem exibir coloração vermelho rubi, devido a forte absorção em 520 nm, e abaixo desse tamanho, as nanopartículas podem apresentar tons de marrom. Dependendo principalmente do tamanho médio e da forma de suas partículas, o máximo da absorção de plasmon pode ocorrer em toda a região do espectro visível.

A alteração da banda do *plasmon* como resposta a pequenas variações no índice de refração atraiu cientistas para o desenvolvimento de sensores químicos altamente sensíveis. A adição de biomacromoléculas específicas, pode tornar o sensor mais seletivo e adequado para análises biológicas e outras bioaplicações (DANIEL; ASTRUC, 2004; GHOSH; PAL, 2007; OLIVEIRA, 2005). Um exemplo interessante é o de Lin e col. (2016), em que o sensor tem sua coloração alterada (devido a oxidação dos nanobastões de ouro), dependendo da concentração de 0 a 0,9 mM de glucose e pode ser observável a olho nu. Heidemann *et al.* (2015), utilizou uma plataforma de fibra óptica e uma rede de longo período (LPG, do inglês *long period grating*), recobertas com nanopartículas de ouro e observou que a sensibilidade da LPG aumenta para as bandas de atenuação em ressonância com a banda de *plasmon* das nanopartículas.

Nanopartículas de ouro também apresentam propriedades interessantes como catalisadores, em especial, para a oxidação de monóxido de carbono. Em 1987, Haruta e col. obtiveram resultados inspiradores para a oxidação de CO com AuNPs depositadas em óxidos de metais de transição (Fe, Co e Ni) em

temperaturas baixas (HARUTA et al., 1987). A oxidação de álcoois foi descoberta possível e conversões de etanol para acetaldeído, ácido acético e etilacetato foram reportadas (JØRGENSEN et al., 2007; LIU et al., 2009; PRATI; ROSSI, 1998). Outras reações que podem ser catalisadas incluem a hidrogenação de carbonilas insaturadas e redução dos grupos nitro, ativação de alquinos, e oxidação de ciclohexanos, toluenos e alquenos. Seo *et al.* (2017) utilizaram AuNPs para a redução catalítica do 4-nitrofenol para 4-aminofenol, reagente este utilizado para a manufatura de herbicidas e inseticidas. Shi *et al.* (2015), de modo semelhante, usaram AuNPs como catalisador da reação de 4-nitroanilina para p-fenilenodiamina.

Outras aplicações frequentemente atribuídas às nanopartículas de ouro são voltadas para sistemas biológicos, devido a natureza química relativamente inerte do ouro, a facilidade para sua funcionalização e aquecimento local da partícula quando irradiada com radiação eletromagnética na faixa de 800 a 1200 nm (GHOSH et al., 2008). Como já mencionado anteriormente, é possível ancorar biomoléculas que aumentam a seletividade da nanopartícula e utilizá-las por exemplo, para detecção de doenças, e como biomarcadores. Além disso, possuem grande importância biomédica quando aliadas à aplicações como liberação de fármacos (*drug delivery*) e terapia fototérmica. Essa última, baseia-se em uma estratégia não invasiva, onde a radiação aplicada é convertida em calor, aumentando a temperatura e causando a lise celular e de tecidos específicos. Farooq *et al.* (2018) carregaram AuNPs com dosagens baixas de dois fármacos anticâncer, bleomicina e doxorubicina, para tratamentos em fase pré clínicos. Shagan e col. (2018) utilizaram polímeros biodegradáveis com diferentes pontos de fusão, para liberação do fármaco quando exposto à radiação da região do infravermelho próximo (NIR). Chen *et al.* (2016) reportaram o uso de nanopartículas para terapia fototérmica em combinação com *checkpoint* imunológico, estimulando o sistema imunológico.

Assim fica clara a importância e o grande potencial dessas AuNPs em diversas possibilidades de melhoria da aplicação. Um outro novo material de destaque é o grupo dos nanotubos de carbono, abordado a seguir.

2.3.2 Nanotubos de Carbono (NTCS)

Os alótropos mais conhecidos e de maior pureza do carbono são o grafite e o diamante, materiais de grande importância para o cotidiano e para a indústria. Entretanto, novos alótropos, em especial os nanoestruturados com diversas aplicações importantes, vêm sendo descobertos desde a introdução do fulereno na década de 80. Os fulerenos ou “*Buckyminster balls*” são *clusters* de carbono (C_n) cuja estrutura se assemelha à bolas de futebol, possuindo faces hexagonais e pentagonais, em arranjos de um número variado de átomos, sendo o mais famoso o fulereno C_{60} (KROTO et al., 1985; SHRIVER et al., 2014).

A descoberta dos fulerenos também estimulou o interesse na busca de novas estruturas sintetizadas a partir de estruturas grafiticas e em 1991, os nanotubos de carbono (NTCs) foram caracterizados e descritos pela primeira vez (IJIMA, 1991), recebendo atenção da comunidade científica e ganhando importância tecnológica no final do século XX e início do século XXI. Os nanotubos de carbono são descritos conceitualmente como folhas de grafeno (arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2) enroladas de forma concêntrica, possuindo diâmetros em dimensões nanométricas, com extremidades abertas ou fechadas por semiesferas semelhantes aos fulerenos e de cavidade interna oca. Esse nanomaterial pode ser dividido em dois grupos de acordo com o seu número de camadas, podendo ser o de camada única (NTCCU) que possui diâmetros entre 1 e 5 nm e o de camadas múltiplas (NTCCM), com distâncias entre camadas de 0,34 nm e diâmetros de 10 a 50 nm, como representado na Figura 9 (ZARBIN, 2007).

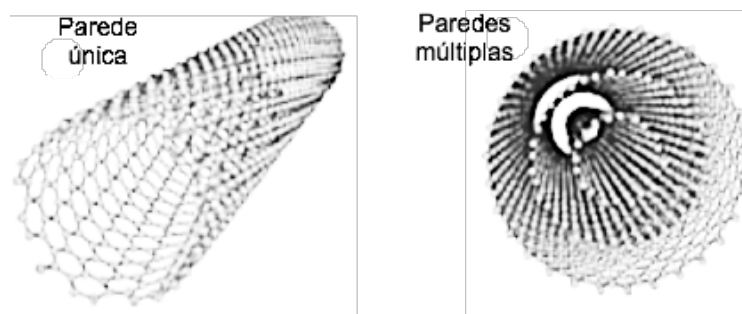


Figura 9: Nanotubos de carbono de parede única e paredes múltiplas.
Fonte: A autoria própria (2019).

A síntese dos NTCs continua um dos focos importantes de pesquisa científica, uma vez que há muito a melhorar até se obter o controle da estrutura de NTCs com pureza, alinhamento, crescimento, número de camadas, quiralidade e direção controladas em uma extensa faixa de comprimentos. Os métodos mais comuns envolvem altas temperaturas e dentre eles os mais empregados são a descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008).

Os nanotubos de carbono são conhecidos por terem alta resistência química à oxidação e à temperatura, baixa densidade, podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou superconduras, alta resistência mecânica, flexibilidade, sendo que essas propriedades podem variar dependendo da estrutura, diâmetro e quiralidade do nanotubo (ângulo de enrolamento da folha de grafeno) (ZARBIN, 2007). Suas propriedades eletrônicas são fortemente influenciadas pela presença de pequenos defeitos na estrutura que entretanto, não influenciam drasticamente as suas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas. Portanto, estes defeitos na estrutura possuem um papel essencial no desenvolvimento do sistema (dispositivo) e nas alterações de propriedades físico-químicas pois introduz pontos de ancoragem para a funcionalização química, injeção de cargas e efeitos de quebra de simetria (JORIO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2008).

A funcionalização dos NTCs ocorre através de suas pontas, paredes ou encapsulamento, com espécies podendo ser quimicamente ligadas ou adsorvidas aos nanotubos. Se quimicamente ligados, é desejável uma ativação prévia dos nanotubos antes de dispersá-los em meio aquoso e funcionalizá-los, devido a sua baixa reatividade química. Sua funcionalização não somente melhora sua estabilidade e dispersão para diferentes solventes mas também facilita a interação desse nanomaterial com moléculas orgânicas e biológicas e permite a alteração substancial de suas propriedades, exploradas principalmente como sensores e dispositivos eletrônicos (FILHO; FAGAN, 2007; MORAES et al., 2011; ZARBIN, 2007).

Devido às propriedades intrigantes dessa nanoestrutura, os nanotubos de carbono foram considerados materiais estratégicos e conferidos com uma vasta possibilidade de aplicações tecnológicas em diferentes áreas do conhecimento (física, química, ciência dos materiais, biologia, farmacologia, medicina, engenharias, entre outros) (FILHO; FAGAN, 2007; ZARBIN, 2007). Alguns exemplos

dessas aplicações que podem ser citadas são o uso de um único nanotubo de carbono como ponta para microscópio de força atômica como a de Dai *et al.* (1996); nanocompósitos com poliaminas para a remoção de tintas orgânicas em meios aquosos como a de Hu e col. (2017); compósitos com celulose regenerada oxidada para hemostasia como proposto por Chakoli *et al.* (2014); nanocompósito com nanopartículas de ouro em sensor eletroquímico para dopamina na presença de ácido ascórbico e ácido úrico de Caetano *et al.* (2017) etc.

NTCs também possuem aplicação formidável quando utilizados em sensores de gases, em decorrência de suas propriedades eletrônicas e de transporte de elétrons que podem sofrer alterações por causa de pequenas quantidades de moléculas (como as de gases) quando adsorvidas em sua estrutura. Defeitos estruturais na superfície do nanotubo funcionam como sítios de ligação para essas moléculas gasosas e quando esses NTCs são modificados por grupos funcionais, nanopartículas metálicas, óxidos e polímeros, modificando suas propriedades eletrônicas, podem aumentar sua seletividade e resposta para gases específicos (SOUZA, 2001; YEOW; WANG, 2009). O uso de NTCs como sensores de gases pode ser observado em trabalhos como os realizados pelo grupo de Terrones (2004), em que NTCs dopados com nitrogênio foram mais sensíveis que NTCs puros para detecção de vapores de gasolina, piridina, acetona, etanol e clorofórmio; ou como o de Fu *et al.* (2008) em que a adição de grupos carboxílicos nos NTCs melhorou a sensibilidade para CO₂ com um limite de detecção de 1 ppm onde o NTC puro não respondia ao mesmo gas; ou o trabalho de Allsop *et al.* (2016) que exploram também a propriedade plasmônica para melhorar a sensibilidade do sensor para detecção de CO₂ adsorvido.

Assim, nota-se a grande potencialidade do uso tanto de AuNPs quanto de NTCs em aplicações tecnológicas relacionadas com sensoriamento como visto a seguir.

2.4 SENSORES QUÍMICOS ÓPTICOS

Os sensores químicos são dispositivos que detectam a presença e/ou concentração de um determinado analito (elemento, íon, molécula, grupo funcional

etc), traduzindo o sinal químico em um sinal elétrico. Uma simples representação de um sensor químico pode ser observada na Figura 10.



Figura 10: Esquema simplificado de um sensor químico.
Fonte: Autoria própria (2019).

Um sensor ideal deve apresentar as qualidades de ser barato, portátil, de fácil manuseio e aplicação, rápido, preciso, seletivo e sensível a uma substância química em particular, o analito. Outros requerimentos podem vir da necessidade de múltiplas medidas repetitivas, análise de duas ou mais substâncias simultaneamente ou detecção em locais remotos. Esses sensores podem ser divididos em classes, dependendo da natureza dos sinais, como: eletroquímico, de massa, magnético, térmico e óptico. (COUNCIL, 1995; MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008; NANTO; STETTER, 2003).

Os sensores ópticos são baseados em mudanças dos fenômenos ópticos que surgem da interação entre o analito e a radiação eletromagnética (WANG, 2016). Algumas das técnicas mais empregadas para se obter a resposta óptica deste tipo de sensor são baseadas em espectroscopias como a de absorção e luminescência, mas também na variação de parâmetros ópticos como refletividade e índice de refração.

Estes sensores podem ser diretos, em que o analito é detectado diretamente por suas propriedades ópticas intrínsecas como por absorção, ou indiretos quando a resposta óptica provém de um agente intermediário, como um corante sensível ao analito. Esse agente intermediário é usualmente imobilizado em uma matriz sólida, como em filmes finos, de modo que consiga ter contato com o analito e não sofrer lixiviação. Outro aspecto importante do agente intermediário é a alteração de suas propriedades ópticas devido a sua sensibilidade ao ambiente, que pode causar, por exemplo, deslocamentos espectroscópicos quando encapsulados na matriz. O sensor indireto é particularmente necessário nos casos no qual o analito não possua nenhuma propriedade óptica intrínseca conveniente, que é o caso para muitos

analitos. Além disso, para o desenvolvimento do sensor óptico há a escolha da plataforma física em que será baseado. A influência do mecanismo de transdução ou modulação sobre o design da plataforma do sensor pode guiar ao desenvolvimento de um sensor integrado altamente eficiente que combine o envio e coleta da resposta óptica com a funcionalidade de sensoriamento (MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008).

A plataforma física de fibras ópticas (FOs) é uma das mais exploradas para sensores ópticos. A fibra óptica é um guia de onda cilíndrico em que a luz é confinada e transmitida entre as extremidades e é caracterizada por possuir uma estrutura fina de vidro ou plástico. As vantagens inerentes dos sensores de fibras ópticas incluem sua leveza, pequenas dimensões, não poluem o ambiente, resistência à corrosão, alta sensibilidade, imunidade à interferência eletromagnética e radiofrequência, permitem o sensoriamento remoto e em áreas de difícil acesso e podem ser combinadas à sistemas de comunicação (MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008; SABRI et al., 2013).

Esses sistemas podem ser classificados pelo modo de operação, sendo passivas ou ativas. A fibra óptica é considerada passiva se a resposta do sensor não é ligada a uma mudança intrínseca nas propriedades ópticas da fibra, agindo meramente como um meio de transporte do sinal óptico. Quando ativas, as FOs são previamente modificadas para participar da detecção, modulando sua propriedade óptica na presença do analito ou seja, elas funcionam como um transdutor do sinal. Os parâmetros ópticos que podem ser modulados em dispositivos de FOs são a intensidade ou amplitude, fase, comprimento de onda e o estado da polarização. Quando a estrutura da fibra óptica é alterada, por meio de uma modulação produzida no índice de refração do núcleo da fibra, são gerados dispositivos conhecidos como redes em fibras ópticas. Entre essas redes estão as redes de Bragg e as redes de longo período (LPG). Nas redes de Bragg, há a geração de interferência construtiva em um comprimento de onda refletido, denominado este de comprimento de onda de Bragg enquanto que para as LPGs, ocorre a mudança no sinal transmitido devido ao acoplamento do modo de núcleo propagante para modos de casca e radiação co-propagantes (MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008; SABRI et al., 2013). Os componentes básicos de um sensor de fibras ópticas podem ser observados na Figura 11.

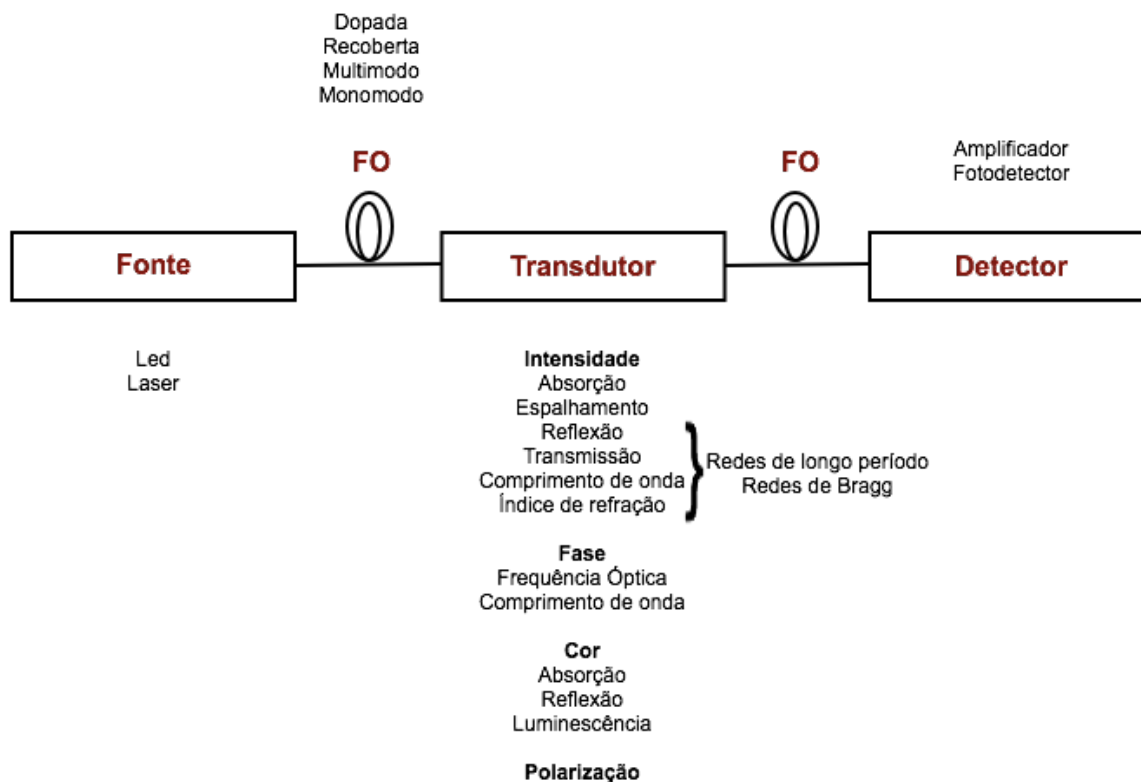


Figura 11: Exemplo de sensor óptico de fibras ópticas e algumas possibilidades de arranjos de seus componentes e métodos de modulação (transdutor).

Fonte: Autoria própria (2019).

Como em muitas áreas da tecnologia, o desenvolvimento de sensores está de algum modo atrelado ao desenvolvimento de nanomateriais, que nesse caso auxiliam na sensibilidade do sensor. Para aplicações de nanomateriais em sensores ópticos, as características mais importantes dos nanomateriais são seus níveis discretos de energia em nanoestruturas semicondutoras e a RPS de nanopartículas metálicas, que mudam as propriedades ópticas, principalmente a absorção e emissão no espectro (SUN et al., 2011).

Sensores de ressonância de *plasmons* têm atraído a comunidade científica nas últimas décadas (NANTO; STETTER, 2003; SHARMA; JHA; GUPTA, 2007; SRIRAM et al., 2015). O princípio para este tipo de sensor é baseado em que um determinado comprimento de onda e constante dielétrica do metal podem ser utilizados para determinar a constante dielétrica do material adjacente ao metal, o analito. A excitação dos *plasmons* de superfície em uma interface metal/dielétrico resulta na redução de luz refletida e o mínimo de refletância é observada no ângulo de ressonância, devido a uma eficiente transferência de energia aos *plasmons* de superfície. Esse ângulo é sensível à variações no índice de refração, influenciando

na sensibilidade do sensor. (MCDONAGH; BURKE; MACCRAITH, 2008; SHARMA; JHA; GUPTA, 2007).

2.4.1 Nanocompósito Proposto para Futura Aplicação em Sensores de Fibra Óptica

Neste trabalho foi proposto a partir do sucesso dos sensores de fibra óptica desenvolvidos por Heidemann *et al.* (2015), em que nanopartículas de ouro foram sintetizadas sobre a superfície de uma FO para melhorar sua sensibilidade de detecção.

Nanopartículas de ouro, como já mencionado anteriormente, possuem propriedades atraentes que podem e devem ser explorados em sensores RPS. Compósitos de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono mostraram aumentar drasticamente a performance e funcionalidade desses sensores além de adicionar seletividade ao sensor e foram escolhidos para melhorar o sensor utilizado como base (OZHİKANDATHIL; BADILESCU; PACKIRISAMY, 2015; SUN *et al.*, 2011; WANG; WOLFBEIS, 2013).

Antes da formação do filme de AuNPs, deve-se ocorrer a ativação e funcionalização da superfície da sílica usada como substrato. Tratamentos oxidativos com solução piranha (ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio) são mencionados na literatura para obtenção de grupos terminais de silanóis –SiOH na superfície da sílica, como em trabalhos de Lorenzo-Rodrigues e col. (2010) e Acres *et al.* (2012).

A funcionalização do substrato e adição de sítios ativos que possam interagir com cátions de Au³⁺ (e futuras nanopartículas de ouro) pode ser feita através de reações de silanização. Nestas reações são utilizados alcóxissilanos, como o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), em que ocorre a hidrólise do grupo etóxi seguida da formação de ligações Si-O-Si com os silanóis da superfície de sílica, como representado pela Figura 12 (ACRES *et al.*, 2012; QIAO *et al.*, 2015).

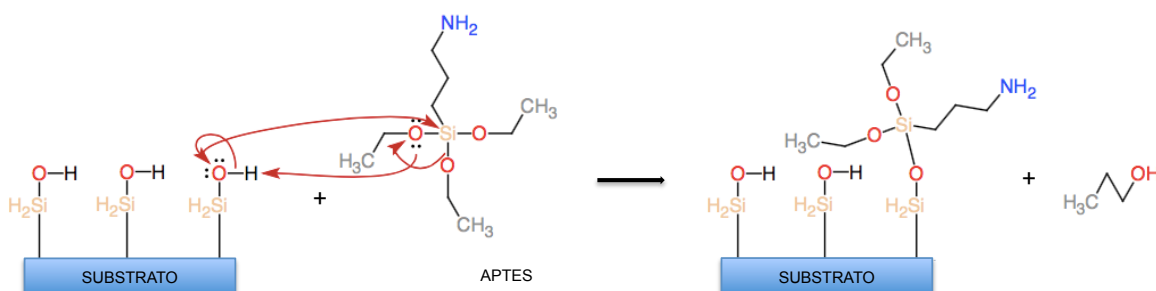
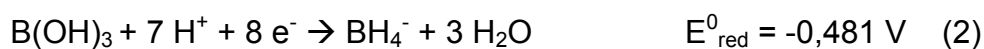
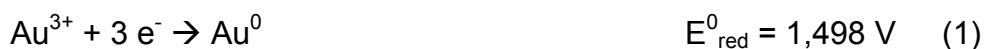


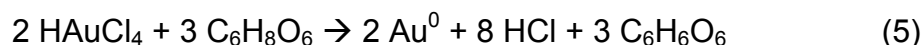
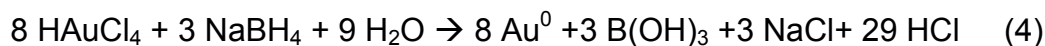
Figura 12: Reação de silanização na superfície do substrato de lamínulas de sílicas para microscopia óptica com APTES.

Fonte: Autoria própria (2019).

Os cátions de Au^{3+} possuem potencial de redução padrão (E_{red}^0) de 1,498V e podem ser facilmente ser reduzidos para Au^0 através de agentes redutores como boroidreto de sódio (NaBH_4 , $E_{\text{red}}^0 = -0,481 \text{ V}$) e ácido ascórbico ($E_{\text{red}}^0 = 0,35 \text{ V}$) (BORSOOK; KEIGHLEY, 1933; MATSUI et al., 2015; VANÝSEK, 2012). Essas reações de redução e E_{red}^0 podem ser observados pelas Equações 1,2 e 3.



A reação e produtos formados durante a redução de Au^{3+} para Au^0 na síntese de AuNPs com os agentes redutores anteriormente mencionados, NaBH_4 e ácido ascórbico, é representado pela respectivamente pelas Equações 4 e 5 (FONTES, 2012; LEE, 1999; TYAGI et al., 2011)



Para a ancoragem de nanotubos de carbono ao filme de nanopartículas, o uso de ligantes tornou-se necessário e para este trabalho foi escolhido a cisteamina, que possui grupos amino e tiol na mesma molécula, como mostrada na Figura 13. O enxofre, do grupo sulfato, possui uma forte interação com o ouro, por serem base e ácido moles respectivamente, formando uma ligação estável perfeita para a ancoragem.

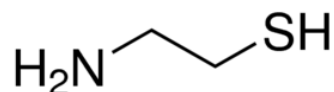


Figura 13: Estrutura química da cisteamina.

Fonte: Autoria própria (2019).

Devido à natureza quimicamente inerte dos NTCs, estes precisam passar por processos de ativação e funcionalização antes de serem ligados à cisteamina.

Os métodos mais utilizados de ativação são aqueles que fazem uso de oxidação química utilizando agentes oxidantes fortes, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, ozônio, entre outros, para a adição de defeitos e de grupos químicos funcionais em sua estrutura. Esses grupos são formados na superfície do nanotubo e podem ser álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, ésteres etc., dependendo do agente oxidante utilizado (GUPTA; SALEH, 2011; OSORIO et al., 2008). A Figura 14 apresenta alguns exemplos de grupos funcionais que podem ser introduzidos aos NTCs através da oxidação química.

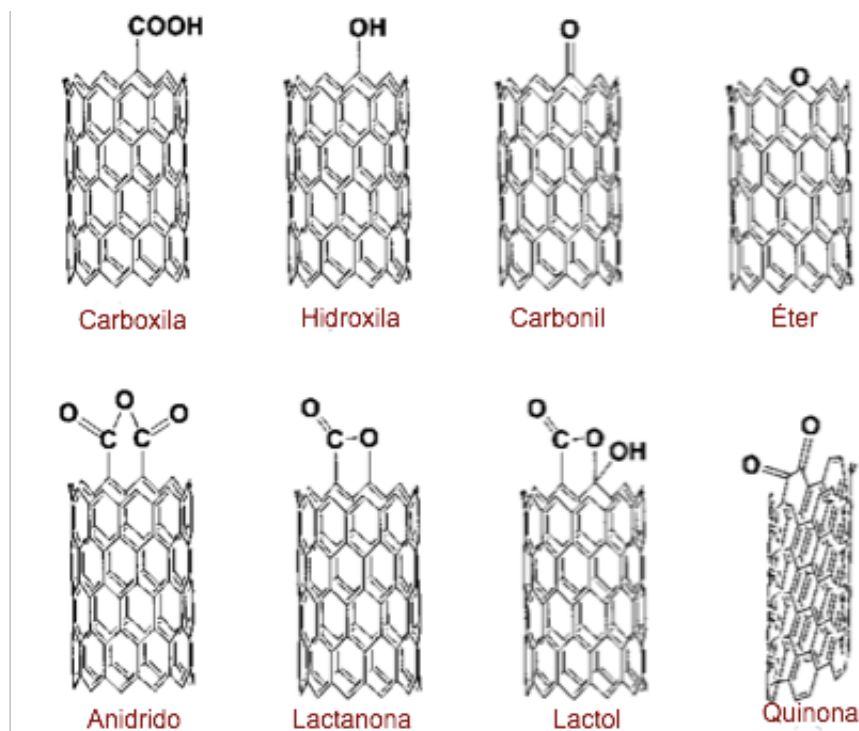


Figura 14: Exemplos de funcionalizações possíveis para nanotubos de carbono após a etapa de oxidação química.

Fonte: Autoria própria (2019).

O artigo de Moraes *et al.* (2011), por exemplo, explorou diferentes métodos de ativação de NTCs recheados por óxidos de ferro e constatou que o tratamento com peróxido de hidrogênio além de adicionar satisfatoriamente grupos funcionais –COOH, foi também o mais brando, evitando o rompimento das paredes do nanotubo e perda de suas propriedades.

Uma vez que os NTCs estão quimicamente ativos, podem ser funcionalizados com agentes de acoplamento como n-(3- dimetilaminopropil)-n'-etilcarbodiimida (EDC) e n-hidroxisuccinimida (NHS) e permitir uma forte interação com aminas primárias como a da cisteamina.

Os grupos –COOH do NTC ligam-se ao carbono da carbodiimida do EDC através de um ataque nucleofílico como representado pela Figura 15, formando um éster intermediário de o-acil-isourea que já possui reatividade para aminas primárias como a da cisteamina (VOLLHARDT; SCHORE, 2013). Este éster intermediário é facilmente hidrolisado, formando um ácido carboxílico e dificultando o ataque da amina do NHS. Além disso, o o-acilisourea pode sofrer um deslocamento eletrônico cíclico e formar n-acilureia, perdendo a reatividade por aminas primárias (WATT, 2016). Para evitar estas reações foi necessário sua reação com o NHS.

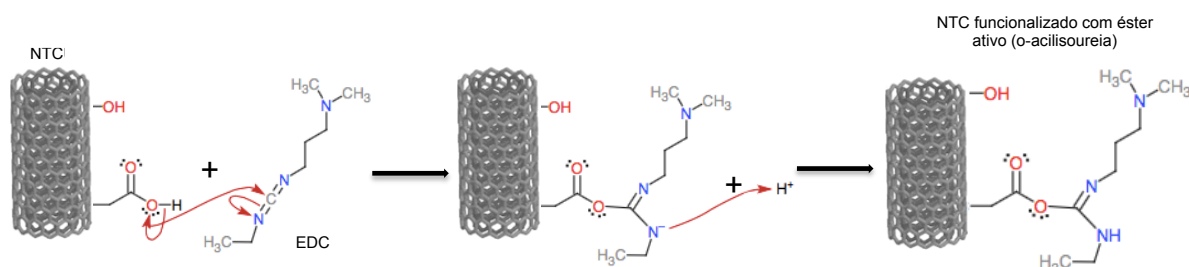


Figura 15: Mecanismo da reação entre nanotubos de carbono funcionalizados com grupos oxigenados e EDC.

Fonte: Autoria própria (2019).

A reação do éster intermediário com o grupo carboxílico da imida do NHS resulta na formação de um éster-NHS semi-estável e um derivado da ureia (POSTHUMUS *et al.*, 2007). A reação nucleofílica está representada na Figura 16.

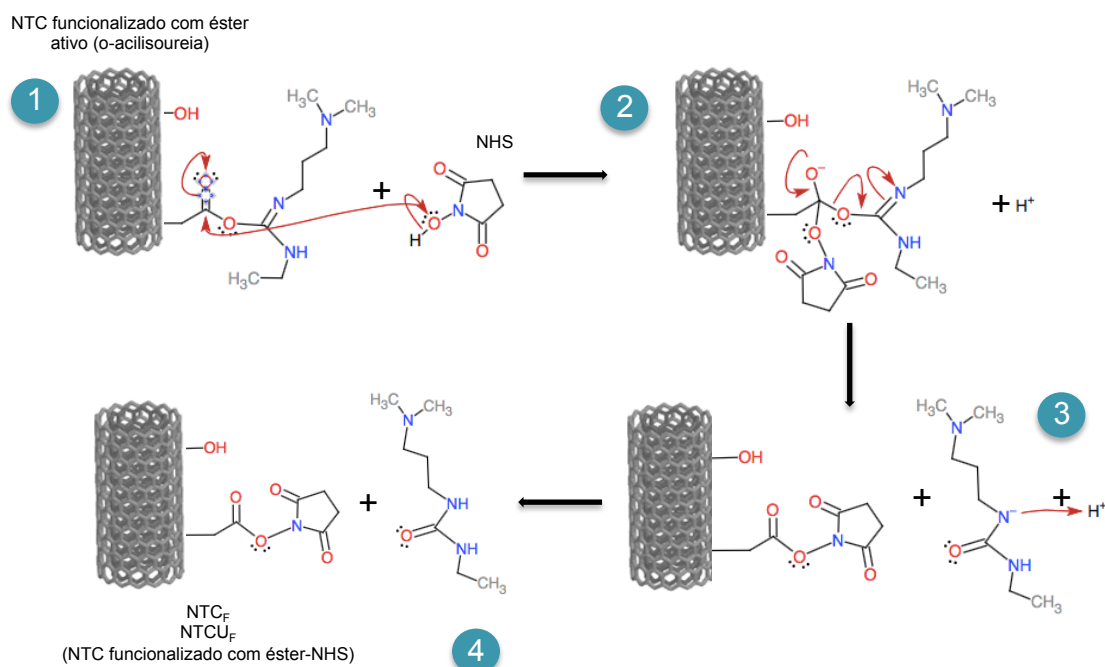


Figura 16: Mecanismo de reação do NTC funcionalizado com éster ativo e NHS, para formação de nanotubos funcionalizados com o sistema EDC-NHS.

Fonte: Autoria própria (2019).

A ancoragem desses nanotubos funcionalizados nos filmes de AuNPs foi o tema principal para este trabalho, sendo o foco na variação e deslocamento da banda plasmônica das AuNPs para sua futura aplicação em sensores ópticos. Esses nanocompósitos e seus componentes foram então caracterizados pelas técnicas espectroscópicas no ultravioleta-visível (UV-vis), infravermelho (FTIR), Raman e energia dispersiva (EDS); microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e varredura (MEV) e difração de raios X (DRX) e os resultados serão apresentados adiante.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi centrado na síntese e caracterização de nanocompósitos obtidos a partir de nanotubos de carbono de paredes múltiplas ancorados em nanopartículas de ouro previamente suportadas em sílica, com vistas a aplicação futura em sensores ópticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a. Sintetizar filmes finos de AuNP suportadas em substrato de sílica bem como a formação do nanocompósito AuNPs/NTCs;
- b. Acompanhar as variações nas bandas plasmônicas de cada um dos conjuntos de amostras;
- c. Obter propriedades distintas dos filmes de AuNPs utilizando diferentes agentes redutores (ácido ascórbico e boroidreto de sódio);
- d. Otimizar os filmes de AuNPs depositados em substrato de sílica através da modificação dos parâmetros sintéticos como concentrações dos reagentes e temperatura de síntese;
- e. Adicionar grupos $-\text{COOH}$ na parede dos NTCs através de ataque oxidante com H_2O_2 e em seguida funcionalizá-los com EDC-NHS;
- f. Promover ancoragem dos NTCs e das AuNPs pelo o intermédio de cisteamina;
- g. Caracterizar as amostras obtidas com o auxílio das técnicas de caracterização adequadas como espectroscopias UV-vis, FT-IR, Raman; DRX; MET e MEV-EDS.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia foi baseada em protocolos de síntese do Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná por Pereira (2013) e Teixeira (2014). Destaca-se também que este trabalho é a continuação de uma pesquisa sobre o ancoramento de NTCs aos filmes de nanopartículas de ouro produzidos pelo GQNano (MEINOL, 2015).

A seguir, na Figura 17, está representado um resumo das etapas realizadas para a formação do nanocompósito de NTCs ancorados nos filmes de nanopartículas de Au. O procedimento detalhado será apresentado nas próximas subseções.



Figura 17: Resumo das etapas de síntese para a preparação dos nanomateriais para a síntese dos nanocompósitos de AuNP/NTC.

Fonte: Autoria própria (2019).

4.1 MATERIAIS

As lamínulas de sílica para microscopia utilizadas foram da Olen (K5-2460). Reagentes como o hidrocloreto de cisteamina, cloridrato de n-(3-dimetilaminopropil)-n'-etilcarbodiimida, ácido tetracloroaurico, boridreto de sódio, 3-aminopropil trietoxissilano utilizados eram da marca Sigma Aldrich, Detergente neutro para vidraria, tolueno P.A., peróxido de hidrogênio 35% P.A. e ácido sulfúrico P.A. da Neon. O ácido L-ascórbico P.A. da Synth e ácido nítrico 65% P.A. da Qhemis. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram da Nanocyl 7000.

4.2 LIMPEZA DO SUBSTRATO

A etapa da limpeza foi baseada e adaptada do trabalho de Ronconi (2002), utilizando como substrato as lamínulas de microscopia. As lamínulas utilizadas possuem as dimensões 24x60 mm e espessura variando de 0,13 a 0,16 mm. Os substratos foram lavados com detergente neutro Extran e enxaguados com água deionizada. Em seguida, mergulhados em solução de Extran 10% e aquecidas a 90 °C por 2 horas. As lamínulas foram novamente enxaguadas com água deionizada e mergulhadas em solução de HNO_3 0,2 mol.L⁻¹, a 90 °C por 3 horas.

Após a lavagem ácida, as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e em seguida com acetona P.A. Para acelerar o processo de secagem, as lamínulas foram expostas e secas com o auxílio de ar quente. Nessa etapa uma lamínula limpa foi separada como branco.

4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA

As etapas de funcionalização e formação dos filmes de nanopartículas metálicas foram inspiradas em modificações relatadas na literatura como em trabalhos de Oldenburg *et al.* (1998), Leff *et al.* (1996) e Duff e Baiker (1993) e adaptados por Pereira (2013) e Teixeira (2014).

As lamínulas secas foram mergulhadas em 30 mL de solução piranha (H_2SO_4 e H_2O_2), em proporção de 2:1, por um período de 30 minutos e enxaguadas com água deionizada e acetona. Para acelerar a secagem, foram novamente secas por fluxo de ar quente. As lamínulas que apresentaram manchas, não importando a sua origem, foram descartadas. As lamínulas selecionadas foram colocadas em cadinhos, evitando o contato entre elas e passaram por um tratamento térmico a 250 °C, por um período 24 horas, em um forno tipo mufla da marca Novus.

A superfície das lamínulas foi funcionalizada com soluções de APTES nas concentrações de 10 % (v/v) e utilizando tolueno como solvente. Para cada ensaio, as lamínulas foram mergulhadas em 30,0 mL de solução por 3 horas à 50 °C, sob aquecimento em banho de silicone. Experimentos foram também realizados

alterando a concentração de APTES para 2 e 20%(v/v) e variando a temperatura ambiente para 40 e 80 °C.

4.4 PREPARO DAS LAMÍNULAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO

Para o preparo dos filmes de nanopartículas de ouro, as lamínulas funcionalizadas com APTES foram enxaguadas com tolueno e mergulhadas em 30,0 mL das soluções de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) de concentrações 1.10^{-2} , 1.10^{-3} ou 1.10^{-4} mol.L⁻¹ por 3 horas e enxaguadas com água deionizada. Na sequência, as lamínulas foram imersas em 30,0 mL das soluções contendo agentes redutores (recém preparadas) de boroidreto de sódio (1.10^{-4} mol.L⁻¹) ou de ácido ascórbico ($1,5.10^{-3}$ mol.L⁻¹), por 1 minuto e enxaguadas com água deionizada. Amostras utilizando maiores concentrações dos agentes redutores foram também preparadas sendo elas 1.10^{-3} e $1,5.10^{-2}$ mol.L⁻¹, respectivamente para o boroidreto de sódio (NaBH_4) e L-ácido ascórbico (AA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

Dois grupos de amostras, uma reduzida por boroidreto de sódio e outra por ácido ascórbico, passaram por uma etapa extra de tratamento térmico, sendo aquecidas em uma estufa (Odontobrás) à 150 °C por um intervalo de tempo de 1 a 30 minutos.

4.5 ATIVAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A etapa de ativação da superfície dos nanotubos de carbono prístinos (NTC_P) para a estabilização da dispersão no meio reacional e futura funcionalização foi adaptada de Moraes *et al.* (2011). Como um pré tratamento, somente as amostras NTCU_P , foram previamente sonicadas em um banho de ultrassom, da marca Ultronique, por 1 hora a uma frequência de 40 kHz.

Em seguida, para ambas as amostras NTC_P e NTCU_P foi realizada um ataque oxidativo com H_2O_2 (30%) sob agitação constante e em refluxo por 3 horas. A proporção utilizada foi de 10 mg de nanotubos de carbono para cada 40 mL de H_2O_2 . Depois de resfriada, a mistura foi centrifugada por 30 minutos a uma

velocidade de 4000 rpm para que os NTCs fossem lavados e isolados. A lavagem foi realizada utilizando água deionizada 3 vezes e 1 vez utilizando álcool etílico P.A. Após a lavagem, os nanotubos foram secos à 50 °C em estufa por 24 horas. Esses NTCs ativados foram denominadas de NTC_A e NTCU_A.

Utilizando como referência para esta etapa o trabalho de Orth *et al.* (2013), foram dispersos 7 mg de NTCs já ativados em 30 mL de água destilada juntamente com 423,2 mg de *n*-hidroxisuccinimida (NHS) e 709,5 mg de *n*-(3-dimetilaminopropil)-*n*'-etilcarbodiimida (EDC). A mistura ficou sob agitação em banho de gelo por 1 hora para evitar a hidrólise do éster intermediário e em seguida, sob agitação em ausência do banho de gelo por mais 1 hora. A dispersão foi filtrada à vácuo e seca à 50 °C na estufa. Após sua funcionalização, as amostras passaram a ser chamadas de NTC_F e NTCU_F.

4.6 SÍNTESE DE NTCS+NPS METÁLICAS

As lamínulas contendo os filmes de NPs metálicas foram imersas em 30 mL de solução aquosa 0,02 mol.L⁻¹ de hidrocloreto de cisteamina, sob agitação constante por um período de 1 hora e enxaguadas com água deionizada em seguida.

Uma dispersão contendo os nanotubos funcionalizados (NTCU_F) em 30 mL de etanol P.A. foi gotejada sobre os filmes de nanopartículas de ouro até a recobrir toda a superfície da lamínula. Esperou-se a completa secagem do solvente para o enxague das amostras com água deionizada e todas as amostras foram armazenadas em dessecador.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Parte das caracterizações foi realizada nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Ecoville e parte com a colaboração do Grupo de Química de Materiais da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e com o Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras

produzidas foram caracterizadas pelos métodos de espectroscopia UV-vis (UTFPR), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (UTFPR), espectroscopia Raman (GQM – UFPR), espectroscopia de energia dispersiva (GQM – UFPR), difração de raios X (GQM – UFPR) microscopia eletrônica de transmissão (CME – UFPR) e microscopia eletrônica de varredura (QGM – UFPR).

4.7.1 Espectroscopia UV-vis

As análises de espectroscopia UV-Vis foram obtidas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 Scinco S-1100, operando na faixa de comprimentos de onda de 400 a 1100 nm. As medições foram feitas diretamente com as lamínulas contendo as nanoestruturas e como branco foi utilizada uma lamínula limpa.

Durante o acompanhamento do tratamento térmico, as amostras foram retiradas da estufa para fazer as medições nas condições anteriormente citadas para acompanhamento de suas bandas plasmônicas.

4.7.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado na espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), da Varian, modelo 640-IR, realizou leituras na faixa de de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras de nanotubos de carbono foram preparadas em pastilhas de KBr.

4.7.3 Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o equipamento Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico. O laser utilizado de He-Ne (632,8 nm), com potência do laser em 25% e 50

acumulações. As amostras de nanotubos de carbono foram preparadas com a secagem a 50 °C, por um período de 12h. Para a análise prévia dos nanocompósitos não foi necessária a preparação da amostra. Tais medidas foram realizadas no DQ-UFPR.

4.7.4 *Difração de Raios X (DRX)*

Os difratogramas de raios X foram obtidos no modo de varredura em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em operação com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de 0,2 °/min e com integração de 0,02 segundos. Foi utilizado o acessório de ângulo rasante THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$, com acumulação de 4 segundos por ponto. Tais medidas foram realizadas no DQ-UFPR. O banco de dados internacional de difração do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) foi utilizado para comparação de dados.

4.7.5 *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As caracterizações realizadas por microscopia eletrônica de transmissão foram feitas no equipamento JEOL JEM 1200, com voltagem de 110 kV. Um fragmento do centro da amostra foi macerada e dispersada com acetona P.A., sendo gotejada sobre a grade de cobre recoberta com um filme fino de carbono. Tais medidas foram realizadas no CME-UFPR.

4.7.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

As imagens da microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento MEV-FEG (*field emission gun*) de marca TESCAN, operando com

potência de feixe de 10 kV acoplado detector OXFORD EDS. Para a observação dos nanocompósitos, as amostras foram previamente metalizadas com cromo a 120 mA por 3 minutos, através de um metalizador modelo Q150T ES da Quorum. Tais medidas foram realizadas no GQM-UFPR.

4.8 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de nanotubos de carbono foram nomeadas como descrito a seguir:

- NTC_P para nanotubos de carbono prístinos;
- $NTCU_P$ para nanotubos de carbono prístinos sonicados;
- NTC_A para nanotubos de carbono ativados com H_2O_2 ;
- $NTCU_A$ para nanotubos de carbono previamente sonicados e ativados com H_2O_2 ;
- NTC_F para nanotubos de carbono funcionalizados com EDC-NHS;
- $NTCU_F$ para nanotubos de carbono previamente sonicados e funcionalizados com EDC-NHS;

Essas 5 amostras de NTCs, as etapas por elas sofridas e as técnicas de caracterização utilizadas estão disponíveis na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras de nanotubos de carbono (NTC_P , NTC_A , NTC_F , $NTCU_P$, $NTCU_A$, e $NTCU_F$) e as técnicas de caracterização neles utilizada.

Amostra	Sonicação	H_2O_2	EDC-NHS	FTIR	Raman	MET
NTC_P				X	X	
NTC_A		X		X	X	
NTC_F		X	X	X	X	X
$NTCU_P$	X					
$NTCU_A$	X	X		X	X	
$NTCU_F$	X	X	X	X	X	X

Fonte: Autoria própria (2019).

As amostras de filmes de AuNPs, bem como as de nanocompósitos, foram nomeadas seguindo o modelo descrito a seguir:

- Para os filmes produzidos com agentes redutores diferentes:
 - BH para boroidreto de sódio;
 - AA para ácido ascórbico.
- Para o tratamento térmico dos filmes de AuNPs:
 - T para quando este foi realizado;
 - ausência de T quando não houve o tratamento térmico.
- Para a temperatura da solução de APTES durante as reações de silanização:
 - (40) quando realizada à 40 °C;
 - (50) quando realizada à 50 °C;
 - (80) quando realizada à 80 °C;
 - Ausência da temperatura quando realizada na temperatura ambiente.
- Para a concentração de HAuCl_4 :
 - Au₂ para $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - Au₃ para $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - Au₄ para $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Para a concentração de APTES:
 - AP₂ para 2% v/v;
 - AP₁₀ para 10% v/v;
 - AP₂₀ para 20% v/v.
- Para os nanotubos de carbono ancorados no filme de AuNPs:
 - /NTCU_F quando formado o nanocompósito;
 - Ausência da sigla quando anterior à ancoragem de NTCs.

A Figura 18 resume a nomenclatura utilizada para as amostras de filmes de AuNPs apresentadas neste trabalho.

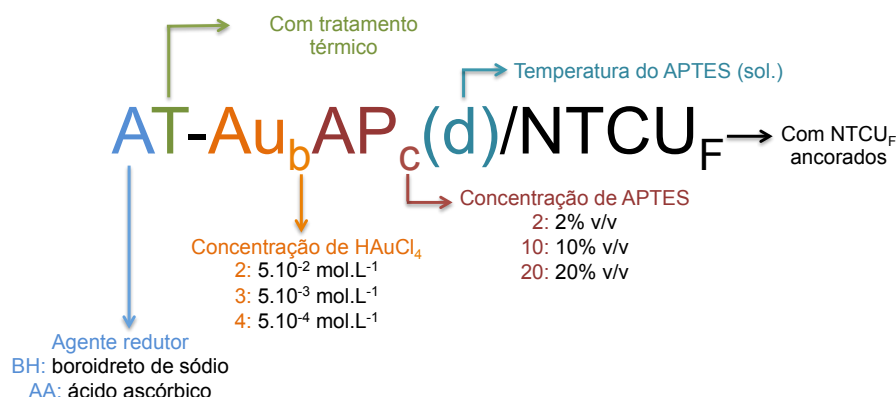


Figura 18: Nomenclatura das amostras de filmes de AuNPs.

Fonte: Autoria própria (2019).

Todas as amostras produzidas estão resumidamente apresentadas nas Tabelas 2 a 5, juntamente com as condições de obtenção e/ou técnicas de caracterização utilizadas

Tabela 2: Amostras de filmes de nanopartículas de ouro reduzidas por boroidreto de sódio e sem tratamento térmico.

Amostra	[APTES]/ %	T _{APTES} / °C	[H[AuCl ₄]/ mol.L ⁻¹	[NaBH ₄]/ mol.L ⁻¹
BH-Au ₂ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₄ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
BH*-Au ₂ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻³
BH*-Au ₃ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻³
BH*-Au ₄ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³
BH-Au ₂ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₂ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₁₀ (40)	10	40	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₁₀ (80)	10	80	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₄ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₄ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
BH*-Au ₂ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻³
BH*-Au ₃ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻³
BH*-Au ₄ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³
BH-Au ₂ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₃ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
BH-Au ₄ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
BH*-Au ₂ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻²	1.10 ⁻³

Tabela 2 (continuação): Amostras de filmes de nanopartículas de ouro reduzidas por boroidreto de sódio e sem tratamento térmico.

Amostra	[APTES]/ %	T _{APTES} / °C	[HAuCl ₄]/ mol.L ⁻¹	[NaBH ₄]/ mol.L ⁻¹
BH*-Au ₃ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻³	1.10 ⁻³
BH*-Au ₄ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 3: Amostras de filmes de nanopartículas de ouro reduzidas por ácido ascórbico e sem tratamento térmico.

Amostra	[APTES]/%	T _{APTES} / °C	[HAuCl ₄]/ mol.L ⁻¹	[AA]/ mol.L ⁻¹
AA-Au ₂ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₃ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₃ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³
AA*-Au ₂ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₃ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₄ AP ₂	2	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻²
AA-Au ₂ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₂ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴
AA-Au ₃ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₃ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₄ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₄ AP ₁₀ (50)	10	50	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
AA*-Au ₂ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₃ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₄ AP ₁₀	10	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻²
AA-Au ₂ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₃ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³
AA-Au ₄ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³
AA*-Au ₂ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₃ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²
AA*-Au ₄ AP ₂₀	20	Ambiente	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻²

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 4: Amostras de filmes de nanopartículas metálicas após tratamento térmico.

Amostra	[APTES]/%	[HAuCl₄]/ mol.L⁻¹	[AA]/ mol.L⁻¹	UV-vis	DRX
BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻²	1.10 ⁻⁴	X	X
BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴	X	X
BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	X	X
AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻²	1,5.10 ⁻³	X	X
AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	X	X
AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	10	5.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	X	X

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 5: Amostras de filmes de nanocompósitos de nanopartículas de ouro com nanotubos de carbono.

Amostra	UV-Vis	Raman	MET	MEV	EDS
BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X	X	X	X
BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X	X	X	X
BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X	X	X	X
AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X			
AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X	X	X	X
AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/NTCU _F	X	X	X	X	X

Fonte: Autoria própria (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para este trabalho, foram preparados 2 tipos distintos de filmes de nanopartículas metálicas de ouro, utilizando dois diferentes agentes redutores (boroidreto de sódio e ácido ascórbico) e seguidos do ancoramento de nanotubos de carbono para alteração de suas propriedades ópticas como serão mostrados a seguir.

Para melhor compreensão, este item foi dividido em subitens que descrevem os resultados obtidos durante a funcionalização dos NTCs, seguidos dos resultados da síntese dos filmes de AuNPs e finalmente serão discutidos os resultados obtidos para os nanocompósitos.

5.1 NANOTUBOS DE CARBONO NC7000 (NTCPMS)

Os nanotubos de carbono comerciais frequentemente possuem uma menor quantidade de defeitos em sua estrutura e maior homogeneidade do material quando comparados aos sintetizados em laboratório, sendo indicados para a aplicação na indústria, também em função de quantidade que pode ser adquirida. Porém, a sua natureza quimicamente inerte e a menor quantidade de defeitos dificulta a futura funcionalização desse material. Por este motivo, os nanotubos de carbono prístinos (NTC_P), antes de serem ancorados nos filmes de nanopartículas de ouro passaram por um ataque oxidativo com H_2O_2 (NTC_A e NTCU_A) sendo posteriormente funcionalizados com EDC-NHS (NTC_F e NTCU_F) para a obtenção de nanocompósitos.

A preparação de dispersões estáveis de nanotubos de carbono não é um processo trivial, ainda mais para soluções aquosas, pois ocorrem dois tipos de interações que competem entre si e influenciam na dispersibilidade do nanotubos. São elas: as forças de van der Waals que ocorrem entre NTCs e as interações de NTCs e do meio dispersivo. Por este motivo, as amostras NTCU_A e NTCU_F foram ainda previamente sonicadas antes de sua ativação, uma etapa a mais do que a apresentada por Moraes e col. (2011) pois somente o ataque oxidativo não foi o

suficiente para a dispersão dos nanotubos. Isto ocorreu devido a esta natureza diferente entre os nanotubos NTCs comerciais (como apresentados neste trabalho) e os NTCs recheados com óxido de ferro sintetizados pelo próprio grupo de pesquisa em que formavam uma boa dispersão durante a etapa de ativação. A energia mecânica providenciada durante a sonicação quebra temporariamente essas interações de van der Waals entre os NTCs, melhorando a dispersão e ativação do nanotubo.

Para acompanhar cada uma das principais etapas descritas anteriormente, foram realizadas medidas com as espectroscopias Raman e FTIR e MET, que serão apresentadas a seguir.

5.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é a técnica espectroscópica mais importante para nanotubos de carbono e permite o acompanhamento de sua estrutura através da desordem nas redes de carbonos sp^2 , como a quebra de simetria e o grau de cristalinidade/defeitos dos nanotubos (DRESSELHAUS et al., 2010).

As duas principais bandas dos nanotubos de carbono, D e G, podem ser observadas na Figura 19 para as amostras de nanotubos prístinos NTC_P , ativados com ataque oxidativo de H_2O_2 (NTC_A) e funcionalizados com EDC-NHS (NTC_F).

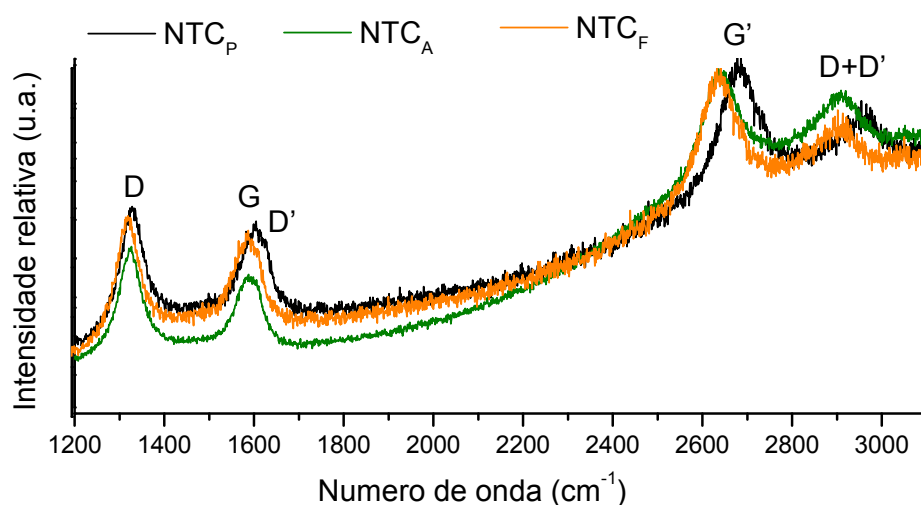


Figura 19: Espectros Raman dos nanotubos de carbono: prístino (NTC_P), ativado com H_2O_2 (NTC_A) e funcionalizado com EDC-NHS (NTC_F).

Fonte: Autoria própria (2019).

A banda G, em aproximadamente 1585 cm^{-1} é relacionada às vibrações de estiramento C=C (modo E_{2g}) no plano da estrutura grafitica enquanto que a banda D, em $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$, origina-se da vibração coletiva do anel de seis átomos de carbono, sendo proibida pelas regras de seleção mas se torna ativa com a presença de defeitos na estrutura, e sua intensidade é proporcional à quantidade de desordem. Essa última banda é geralmente atribuída pela presença de carbono desordenado e desordens estruturais como anéis defeituosos, presença de heteroátomos, ligações incompletas (*dangling bonds*) e falhas na estrutura (MORAES et al., 2011; ORTH et al., 2013).

Outras bandas como a D', G' e D+D' puderam ser observadas nas regiões de mais altas frequências. O aparecimento de uma segunda banda D' em $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ foi relacionada ao desordenamento da estrutura e a banda G', uma banda de segunda ordem e também chamada de 2D em $\sim 2650\text{ cm}^{-1}$, foi atribuída como um sobretom da banda D. Como um produto das bandas D e D', teve-se o aparecimento da banda D+D' em $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$. (DRESSELHAUS et al., 2010; MACIEL et al., 2008; ORTH et al., 2013; SALVATIERRA, 2014).

Essas 5 bandas também foram observadas para as amostras previamente sonicadas antes da ativação do nanotubo de carbono com peróxido de hidrogênio (NTCU) como apresentada pela Figura 20.

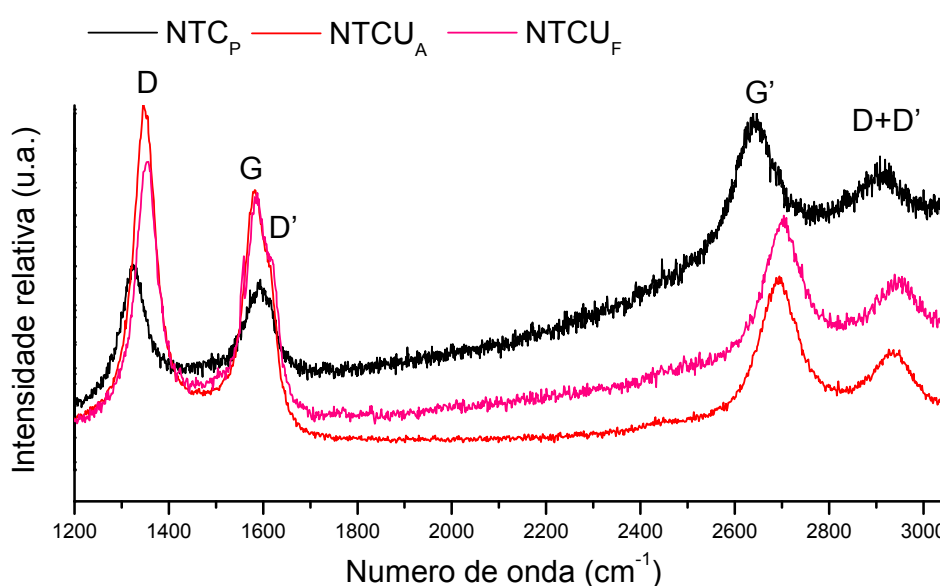


Figura 20: Espectros Raman dos nanotubos de carbono pristino (NTC_P) e previamente sonicados antes das etapas de ativação e funcionalização (respectivamente NTCU_A e NTCU_F).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores dos números de onda das bandas D, G, D', G' e D+D' das 5 amostras foram organizados na Tabela 6 e comparadas com dados da literatura de nanotubos de carbono pristino NC 7000, nanotubos de carbono recheados com óxido de ferro ativado e grafeno funcionalizado com EDC-NHS utilizando a mesma rota sintética. Embora possuam tratamentos diferentes ou utilizem estruturas diferentes como o grafeno, as características das bandas no Raman permanecem, em essência, a mesma.

Tabela 6: Bandas D, G, D', G' e D+D' das amostras NTC_P, NTC_A, NTC_F, NTCU_A e NTCU_F e valores encontrados na literatura.

Amostra	D/cm ⁻¹	G/cm ⁻¹	D'/cm ⁻¹	G'/cm ⁻¹	D+D'/cm ⁻¹
NC7000 (lit.) ¹	1350	1580	*	2700	*
NTCF _A (lit) ²	1335	1578	1612	2655	*
GO/ECD/NHS ³	1350	1580	1607	2702	2940
NTC _P	1336	1590	1612	2686	2961
NTC _A	1336	1585	1609	2644	2913
NTC _F	1335	1585	1615	2644	2913
NTCU _A	1347	1580	1612	2693	2934
NTCU _F	1352	1585	1614	2702	2947

* valores não mencionados.

¹ White, C. M. *et al.* Prog. Org. Coat., 90 (2016).

² Moraes, R. A. *et al.* J. Braz. Chem. Soc., v. 22, n. 11, p. 2191–2201, 2011.

³ Orth, E. S. *et al.* Carbon, 61, (2013).

Fonte: Autoria própria (2019).

Notavelmente, as amostras NTCU_A e NTCU_F apresentaram maiores modificações nos nanotubos de carbono quando comparadas à NTC_A e NTC_F e isto pode ser comprovado através do índice I_D/I_G. Esse índice fornece meios para quantificar o grau de desordem do nanotubo e pode ser utilizado para avaliar defeitos na estrutura, mais especificamente relacionados ao grau de funcionalização e pode ser obtido através da razão da área das bandas D e G (I_D/I_G), valores estes que estão disponibilizados na Tabela 7, juntamente com o valor do I_D/I_G do nanotubo de carbono pristino comercial Nanocyl NC7000 encontrado na literatura.

O valor para NC7000 da literatura possui um valor significativamente inferior ao do NTC_P, o que indicaria nanotubos com uma menor quantidade de defeitos na

estrutura e como ambos são NTCs comerciais este valor não deveria diferir de tal maneira. Supõe-se, portanto, que tal discrepância seja relacionada a variação do lote de fabricação ou a utilização das intensidades das bandas ao invés das áreas para o cálculo de I_D/I_G .

Tabela 7: Intensidades das bandas d e g, respectivamente I_D e I_G , de nanotubos de carbono e sua razão I_D/I_G .

Amostra	I_D	I_G	I_D/I_G
NC7000 (lit.) ¹	*	*	1,12
NTC _P	1136,28	852,10	1,33
NTC _A	2336,40	1696,28	1,38
NTC _F	1124,71	802,26	1,40
NTCU _A	3681,19	2626,12	1,40
NTCU _F	1898,45	1340,17	1,42

*valores não mencionados.

¹ White, C. M. *et al.* Prog. Org. Coat., 90 (2016).

Fonte: Autoria própria (2019).

Em relação às outras amostras (NTC_A e NTCU_A), ambas apresentaram mudança significativa ($\geq 0,05$) no grau de desordem após a ativação por oxidação, sendo mais efetivo para a amostra pré-sonicada NTCU_A. Isso mostra como, mesmo com a adição de grupos carboxila e hidroxila e aumento da dispersabilidade dos nanotubos durante a reação oxidativa, as interações de van der Waals entre os NTCs competem com as ligações de hidrogênio entre o NTC e o solvente.

Após a funcionalização, as amostras NTC_F e NTCU_F sofreram ganhos similares de I_D/I_G de 0,02, evidenciando um maior grau de desordem ou defeitos na estrutura dos nanotubos e que modificações foram ocorridas em sua superfície. Esses valores ainda são menores do que os encontrados em trabalhos como o de Orth *et al.* (2013), que possui a mesma metodologia de funcionalização com EDC-NHS, possivelmente pela maior quantidade de defeitos na estrutura de óxidos de grafeno (GO) do que em nanotubos de carbono comerciais e diferente tratamento oxidativo de ativação. O valor de I_D/I_G para GO pristino é de 1,786 e após a funcionalização foram observados valores de 2,019 e 2,175. Vale mencionar aqui que os NTCs comerciais apresentam alto grau de cristalinidade, justificando essa diferença para o óxido de grafeno.

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman são técnicas complementares e possuem diferentes regras de seleção dependentes da variação do momento dipolo e polarizabilidade respectivamente. Como visto na subseção anterior, foi possível verificar a presença de modificações na estrutura dos nanotubos de carbono através das etapas de ativação e funcionalização. Porém, utilizando somente a espectroscopia Raman não é possível conjecturar quais modificações químicas ocorreram e por este motivo foram realizados ensaios com a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os espectros das amostras NTC_P , NTC_A , NTCU_A , NTC_F e NTCU_F estão disponíveis através da Figura 21.

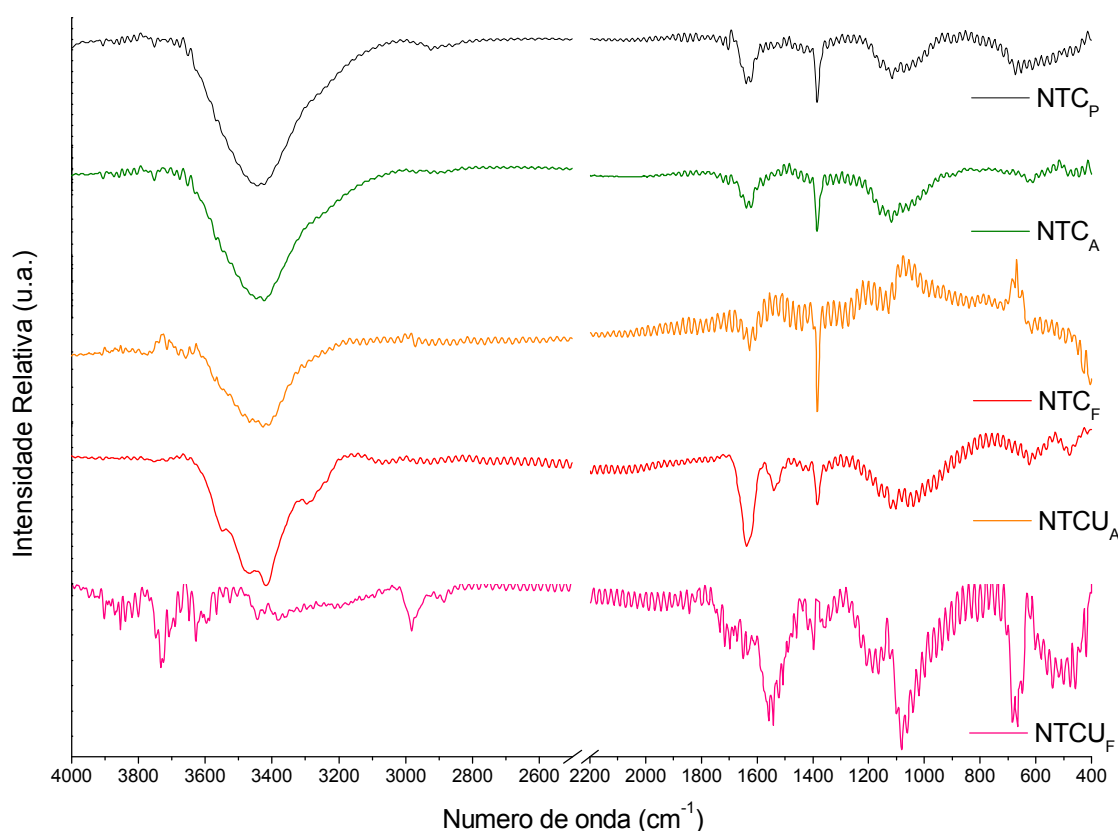


Figura 21: Espectros de FTIR dos NTCs em suas diferentes etapas: pristino (NTC_P), ativado (NTC_A e NTCU_A) e funcionalizado com EDC-NHS (NTC_F e NTCU_F).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os NTCs pristinos apresentaram bandas em 1635 cm^{-1} relacionadas as vibrações de esqueleto ($\text{C}=\text{C}$) de domínios não funcionalizados e de grupos

oxigenados em 1402, 1388, 1210 e 1065 cm^{-1} , respectivamente de ligações C-O de ácidos carboxílicos, estiramento de C-OH terciário, deformações C-O-C de epóxidos e estiramento C-O de grupos alcóxi, e uma larga e intensa banda em 3430 cm^{-1} característica de estiramentos O-H (O=C-OH e C-OH).

As mesmas bandas foram observadas para as amostras NTC_A e NTCU_A após a ativação com H₂O₂. Houve redução na intensidade da banda em 1635 cm^{-1} , referente às ligações C=C, devido ao aumento de defeitos nas paredes do nanotubo e quebra dessas ligações durante a oxidação. Também foi notado o aumento na intensidade da banda em ~1400 cm^{-1} de grupos oxigenados (C-O) para a amostra NTCU_A, sugerindo um aumento na quantidade de estruturas como álcoois e ácidos carboxílicos.

Essa banda centrada em ~1400 cm^{-1} teve sua intensidade reduzida nas amostras NTC_F e NTCU_F, sugerindo que houve modificações nos sítios ativos (-COOH e -OH) nos nanotubos após a funcionalização porém ambas as amostras apresentaram perfis distintos. NTC_F apresentou bandas mais relacionadas a grupos oxigenados como a banda larga do estiramento O-H, ou seja, fortemente ligado por ligações de hidrogênio e com o aparecimento da banda em ~1700 cm^{-1} relacionada à ligação C=O, características para a presença de ácidos carboxílicos na amostra. A presença de grupos aminos foi confirmada com a banda em 3290, atribuída ao estiramento N-H. (ATIEH et al., 2010; BUENO, 1989; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; ORTH et al., 2013). Acredita-se que uma maior quantidade de ésteres intermediários sofreram hidrólise, formando ácidos carboxílicos para essa amostra (LOMANT; FAIRBANKS, 1976).

Enquanto que NTCU_F apresentou bandas mais relacionadas com grupos nitrogenados como o desdobramento C-N em 1418 cm^{-1} e desdobramento (balanço) N-H em 678 cm^{-1} . Estiramentos -CH₂- na região de 2880- 2925 cm^{-1} foram também notados para esta amostra (BUENO, 1989; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; ORTH et al., 2013). A menor intensidade das bandas em 3430 cm^{-1} e ~1700 cm^{-1} , juntamente com as duas bandas do estiramento C-O em 1080 e 1178 cm^{-1} , são indicações da presença de éster, como esperado para o produto final de ésteres-NHS.

O resumo das principais bandas de infravermelho das amostras citadas e suas atribuições teórica e experimental estão organizadas na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Atribuição das principais bandas encontradas nos espectros IV.

Bandas observadas /cm ⁻¹	Valores na literatura ^{1,2,3} /cm ⁻¹	Atribuição
1045 - 1083	1065	Estiramento C-O (alcóxi)
1210	1217	Estiramento C-O-C (epóxi) C-O
1086 – 1388	1400-1100	Álcoois
1402	1420, 1300-1200	Ác. Carboxílicos
1080 e 1178	1300-1100	Éster
1418	1427	Desdobramento C-N
1640	1680-1600	C=C Alcenos -CH ₂ -
2880- 2925	2847-2922	Estiramento simétrico e assimétrico C=O
1700-1720	1700-1750	Ác. Carboxílicos
1690-1745	1700-1765	Éster O-H
3430	3400-3200	Ligação de hidrogênio NH
678	686	Deformação fora do plano
1540	1640-1550	Deformação
3290	3500-3100	Estiramento

¹ Orth, E. S. *et al.* Carbon, 61, (2013).² Bueno, W. A. Manual de Espectroscopia Vibracional (1989).³ Holler, Skoog e Crouch. Princípios de Análise Instrumental (2009).**Fonte:** Autoria própria (2019).

Ambas as amostras NTC_F e NTCU_F passaram pelo mesmo procedimento experimental, com exceção da etapa de pré-sonicação, portanto, foi suposto que ambas formaram inicialmente o éster-NHS. Estes ésteres podem ter sofrido hidrólise e como NTC_F possuía menor grau de funcionalização, a maioria desses ésteres foi hidrolisado dando origem às bandas observadas.

Passaremos agora para a discussão das imagens de MET dos nanotubos de carbono.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão permitiram visualizar aspectos importantes dos nanotubos de carbono funcionalizados com EDC-NHS. As Figuras 22 e 23 mostram, respectivamente, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras NTC_F e $NTCU_F$ de nanotubos dispersos e com diferentes graus de funcionalização.

Na Figura 22, da amostra NTC_F , é possível observar nanotubos aglomerados à esquerda e mais dispersos à direita como também pontos pretos referentes ao catalisador ou impurezas. Esses nanotubos possuem um aspecto liso em suas paredes, indicando a baixa taxa de funcionalização/modificações em sua estrutura. Em algumas regiões dessas paredes é possível notar a sutil variação de sua espessura que podem ser devido ao ataque oxidativo (destruindo camadas de suas paredes) ou pela funcionalização (adicionando uma camada do funcionalizante orgânico).

Em contraste, os nanotubos em $NTCU_F$ (Figura 23) possuem aspecto rugoso diferente de NTC_F , devido ao funcionalizante orgânico, sendo facilmente diferenciado na imagem e que possui um aspecto como se fitas do material estivessem envoltas do exterior do nanotubo. Pequenos pontos escuros de catalisadores e impurezas ainda são observados e regiões escuras, como as no canto direito devido a alta densidade eletrônica, podem ser atribuídas à aglomerações de nanotubos de carbono e de funcionalizante.

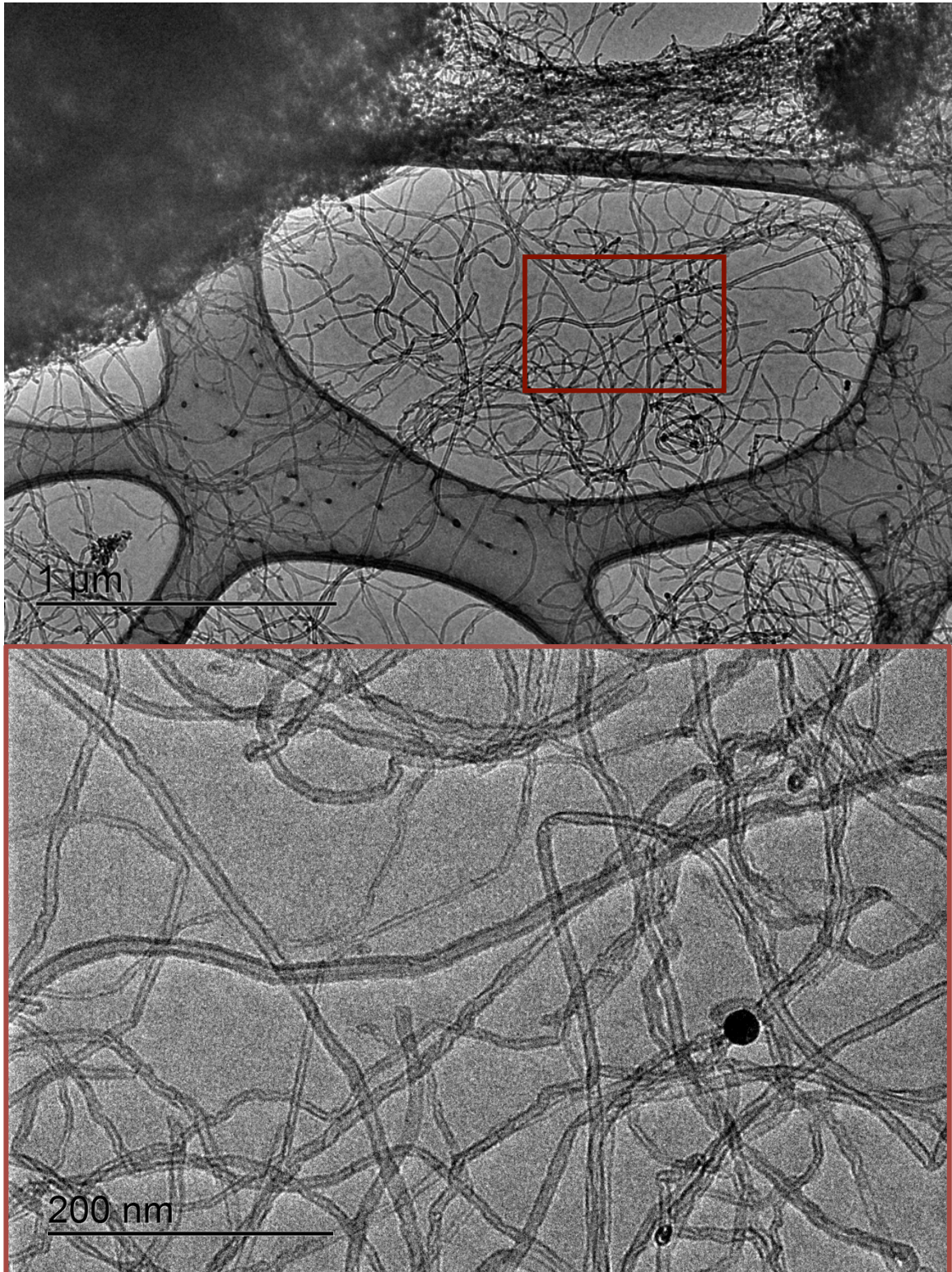


Figura 22: Imagem de met da amostra NTC_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

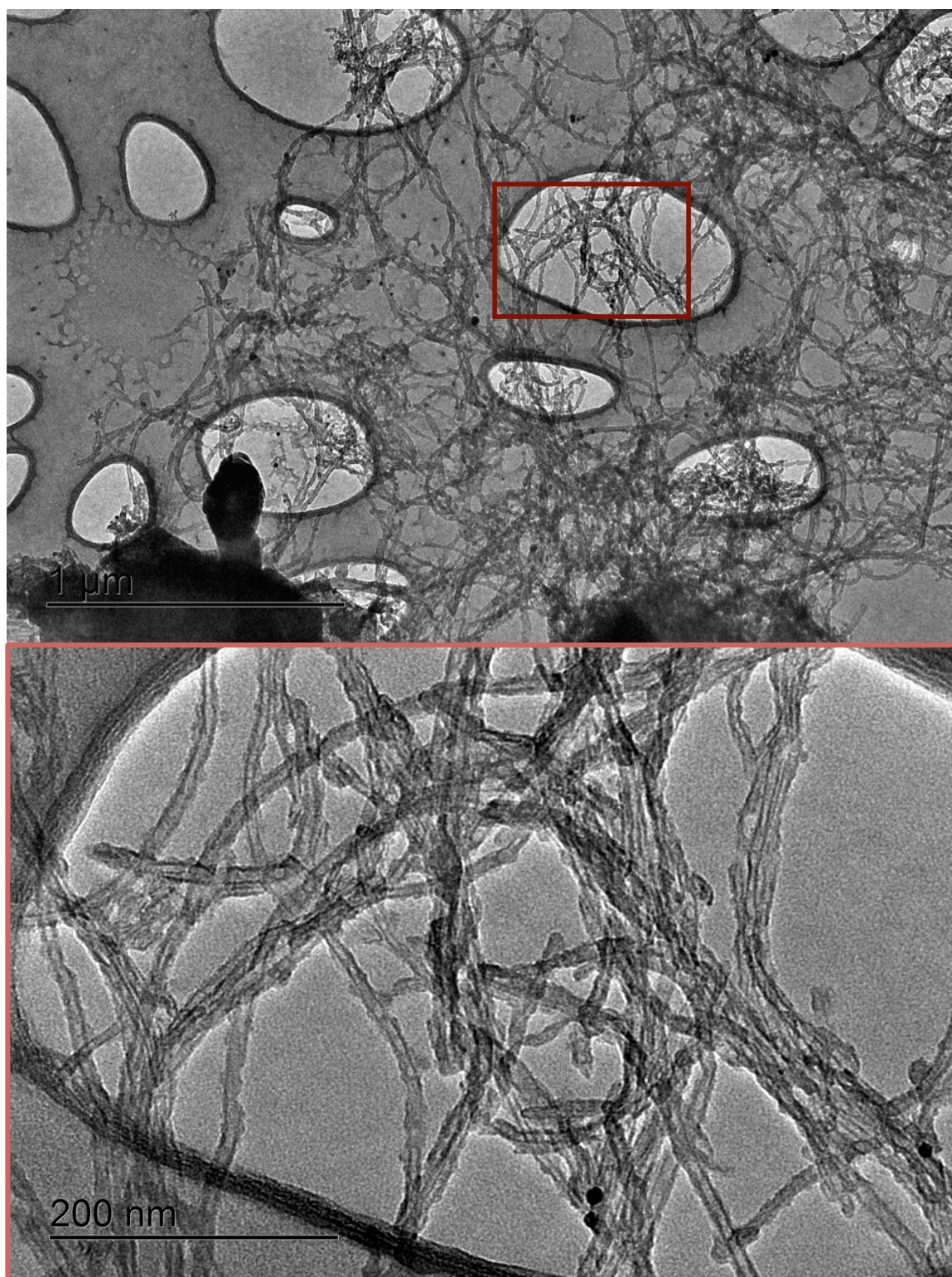


Figura 23: Imagem de met da amostra NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

A diferença entre as amostras NTC_F e NTCU_F é uma etapa de sonicação, anterior à etapa de ativação, que demonstrou ser extremamente importante para a

adição de grupos –COOH que reagiriam com o funcionalizante. Além disso, os espectros de FTIR indicaram que as estruturas químicas formadas nas paredes do nanotubos dessas duas amostras foram diferentes, sendo uma mais passível a hidrolização do éster intermediário do que a outra.

Após os resultados apresentados nesta sessão, concluiu-se a efetiva funcionalização dos nanotubos NTCUF para prosseguir com a próxima etapa de sua ancoragem nos filmes de nanopartículas de ouro.

5.2 FILMES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO (AUNPS)

5.2.1 *Filmes de AuNPs reduzidas com boroidreto de sódio (BH-AuNP)*

As cores de nanoestruturas de metais, como o Au, são fortemente relacionadas ao efeito plasmônico que ocorre na região do visível do espectro eletromagnético, conferindo-lhes diferentes colorações. (ATWATER, 2007; DANIEL; ASTRUC, 2004). Nos filmes BH-AuNP sintetizados, houve uma alteração em suas colorações iniciando pelo tom amarelado proveniente da solução precursora de cátions Au^{3+} e a mudança para tons púrpuras após serem reduzidos pelo boroidreto de sódio.

Nessa primeira etapa, foram realizados experimentos preliminares variando as concentrações da solução precursora de HAuCl_4 ($5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹), APTES (2,10 e 20% v/v em temperatura ambiente) e o agente redutor, boroidreto de sódio ($1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e $1 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹), visando o estudo dos melhores parâmetros para a continuidade do trabalho. A aparência dos filmes BH-AuNP pode ser observada através da Figura 24.

Os filmes apresentaram dimensões de aproximadamente 3x2 cm, sendo os com melhor continuidade e menores falhas em sua extensão foram para as de concentração de APTES 20% v/v (AP₂₀). Entretanto, essas amostras possuíam uma maior incidência de depósitos pontuais de APTES aleatoriamente distribuídas ao longo do filme, conferindo-lhes pontos escuros, tornando as amostras menos

homogêneas. Alguns pontos ou acúmulos de APTES foram observados principalmente para as amostras com AP₂₀ quando utilizado o agente redutor de maior concentração (amostras BH*, com concentração de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

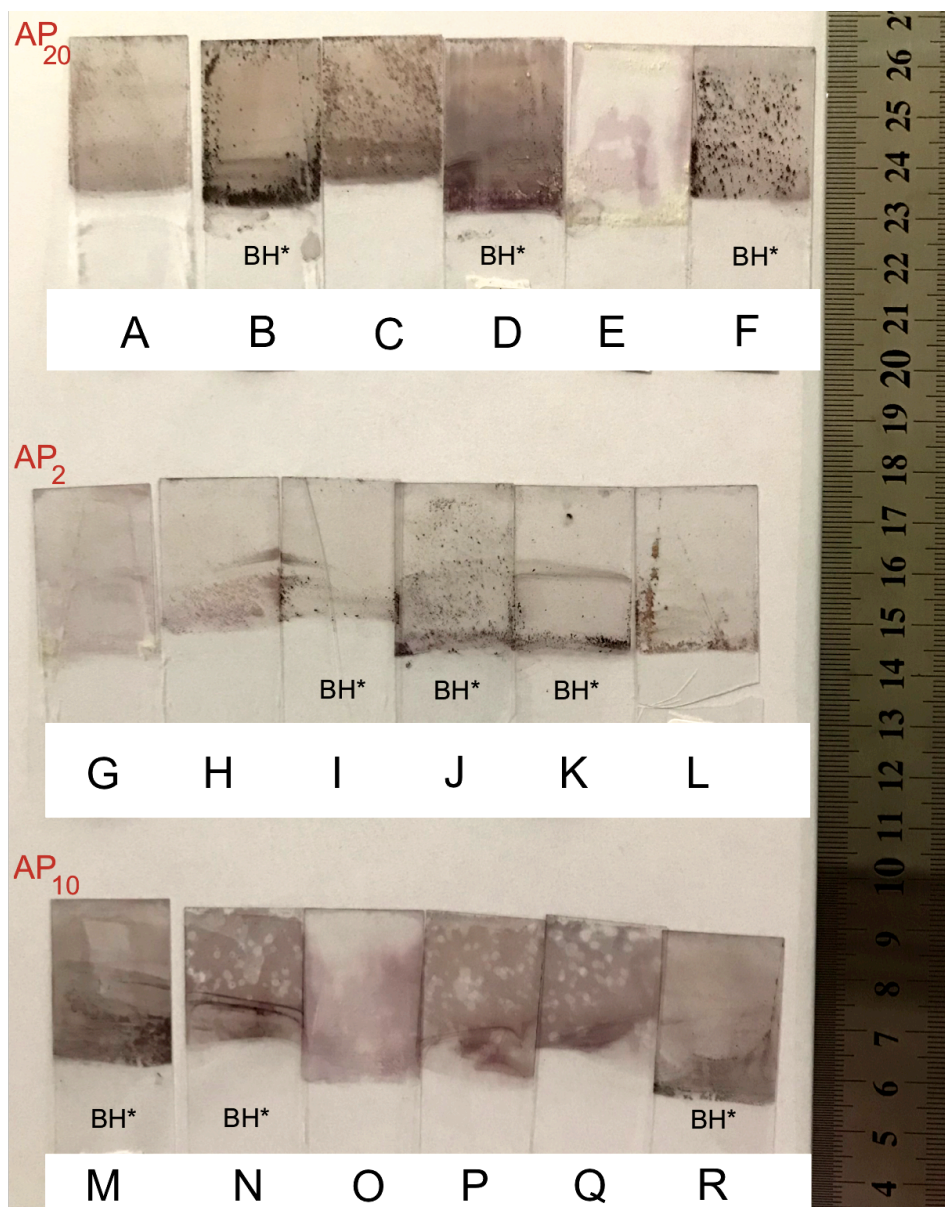


Figura 24: Amostras dos filmes BH-AuNP: A) BH-Au₃AP₂₀; B) BH*-Au₄AP₂₀; C) BH-Au₄AP₂₀; D) BH*-Au₂AP₂₀; E) BH-Au₂AP₂₀; F) BH*-Au₃AP₂₀; G) BH-Au₂AP₂; H) BH-Au₃AP₂; I) BH*-Au₃AP₂; J) BH*-Au₂AP₂; K) BH*-Au₄AP₂; L) BH-Au₄AP₂; M) BH*-Au₂AP₁₀; N) BH*-Au₃AP₁₀; O) BH-Au₂AP₂; P) BH-Au₄AP₁₀; Q) BH-Au₃AP₁₀ e R) BH*-Au₄AP₁₀.

Fonte: Autoria própria (2019).

A baixa concentração de APTES dos filmes AP₂ (2% v/v) resultou em filmes muito finos e difíceis de se caracterizar e, entretanto, essas amostras são uma escolha viável caso filmes mais transparentes sejam fundamentais para uma

determinada aplicação, lembrando ainda que menores quantidades de APTES e demais reagentes serão consumidos, barateando os custos.

Os filmes com AP₁₀ (APTES 10% v/v) mostraram menos pontos acúmulos de APTES em relação aos de AP₂₀, entretanto apresentaram maiores quantidades de falhas (espaçamentos com pouca ou sem a formação do filme de nanopartículas metálicas) em sua extensão. Embora essas falhas terem sido menos frequentes para BH*, as amostras O, P e Q utilizando 1.10^{-4} mol.L⁻¹ NaBH₄ (amostras BH) merecem destaque devido a variação de tonalidades de púrpura e consequentemente deslocamentos da banda plasmônica das nanopartículas.

Sendo assim, estas três amostras BH-Au₂AP₂, BH-Au₃AP₁₀ e BH-Au₄AP₁₀ foram então selecionadas para prosseguir nas próximas etapas do trabalho e representar as amostras BH-AuNP.

5.2.2 Filmes de AuNPs reduzidas com ácido ascórbico (AA-AuNP)

De modo semelhante aos filmes BH-AuNP, foram realizados ensaios variando as concentrações de APTES (2, 10 e 20% v/v) em temperatura ambiente, HAuCl₄ (5.10^{-2} , 5.10^{-3} e 5.10^{-4} mol.L⁻¹) e agente redutor, neste caso utilizando o L- ácido ascórbico nas concentrações de $1,5.10^{-3}$ e $1,5.10^{-2}$ mol.L⁻¹. Os 18 filmes de nanopartículas podem ser observados na Figura 25.

Os filmes de nanopartículas metálicas reduzidas com ácido ascórbico apresentaram colorações azuladas e azul acinzentadas. Diferentemente dos filmes BH-AuNP, os filmes reduzidos por ácido ascórbico obtiveram melhor qualidade para a menor concentração de HAuCl₄ (5.10^{-4} mol.L⁻¹). Outra diferença notada foi a menor quantidade de filme destacado durante a preparação das amostras quando comparadas com as amostras obtidas com NaBH₄, possivelmente uma influência do potencial de redução inferior ao boroidreto, promovendo um processo menos agressivo ao filme de nanopartículas.

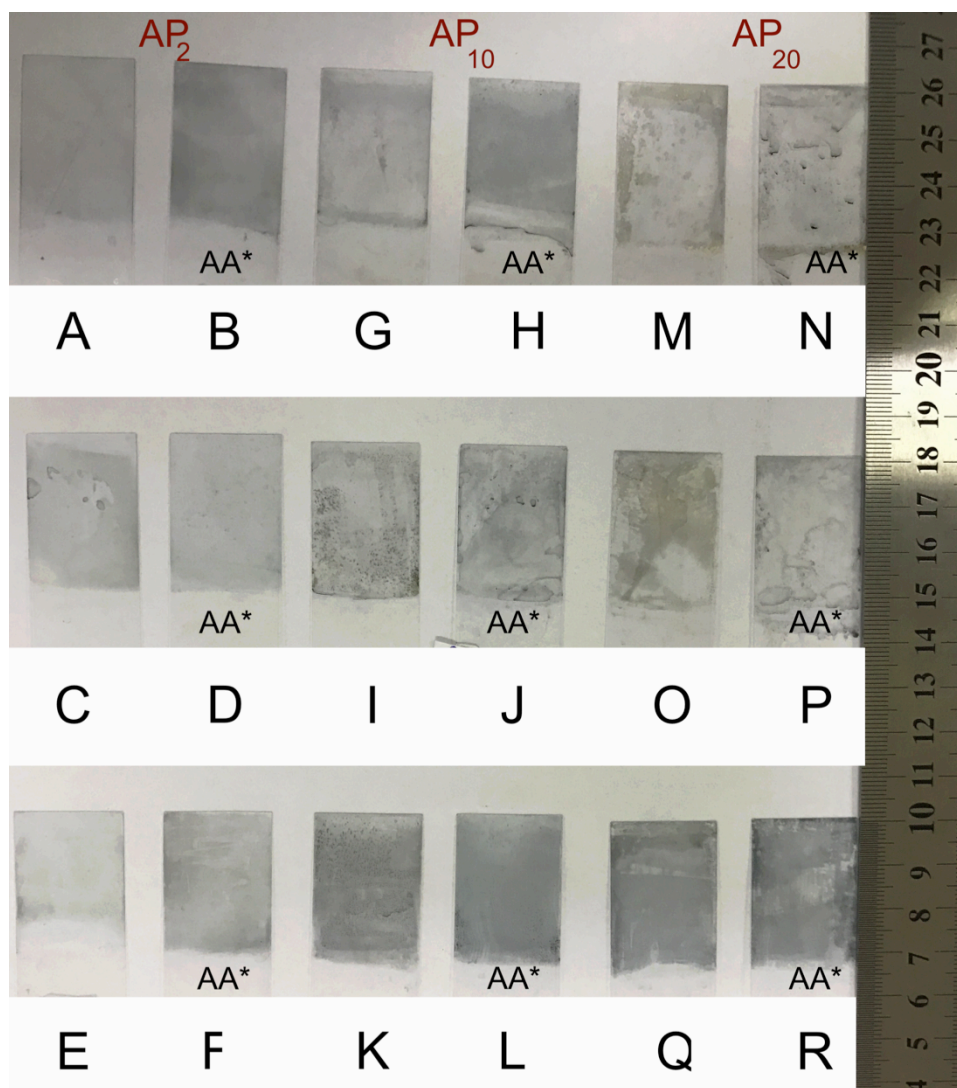


Figura 25: Amostras dos filmes AA-AuNP: A) AA-Au₂AP₂; B) AA*-Au₂AP₂; C) AA-Au₃AP₂; D) AA*-Au₃AP₂; E) AA-Au₄AP₂; F) AA*-Au₄AP₂; G) AA-Au₂AP₁₀; H) AA*-Au₂AP₁₀; I) AA-Au₃AP₁₀; J) AA*-Au₃AP₁₀; K) AA-Au₄AP₁₀; L) AA*-Au₄AP₁₀; M) AA-Au₂AP₂₀; N) AA*-Au₂AP₂₀; O) AA-Au₃AP₂₀; P) AA*-Au₃AP₂₀; Q) AA-Au₄AP₂₀ e R) AA*-Au₄AP₂₀.

Fonte: Autoria própria (2019).

Novamente, devido a melhor qualidade destes 3 filmes de nanopartículas, as amostras G, I e K com APTES 10% (v/v) em temperatura ambiente, utilizando soluções precursoras de HAuCl₄ nas concentrações de $5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e reduzidas com ácido ascórbico $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ foram escolhidas para dar sequência ao trabalho.

5.2.3 Destacamento dos filmes de AuNPs e Tratamento térmico (annealing) dos filmes de AuNPs

A síntese dos filmes de nanopartículas de ouro sobre o substrato tem sido realizada pelo grupo de pesquisa GQNano desde 2013, obtendo-se filmes homogêneos e estáveis. (MEINOL, 2015; PEREIRA, 2013; TEIXEIRA, 2014), porém em alguns casos foi notada a perda da estabilidade do filme de nanopartículas sobre o substrato causando o seu destacamento do substrato durante as reações. Sendo assim, para uma mesma batelada de amostras, em parte delas manteve-se o filme e em parte delas houve o destacamento. Essa instabilidade pôde ser observada nas amostras anteriores (Figuras 24 e 24) em que houve um destacamento parcial ou como apresentada na Figura 26, em que houve o destacamento total do filme.

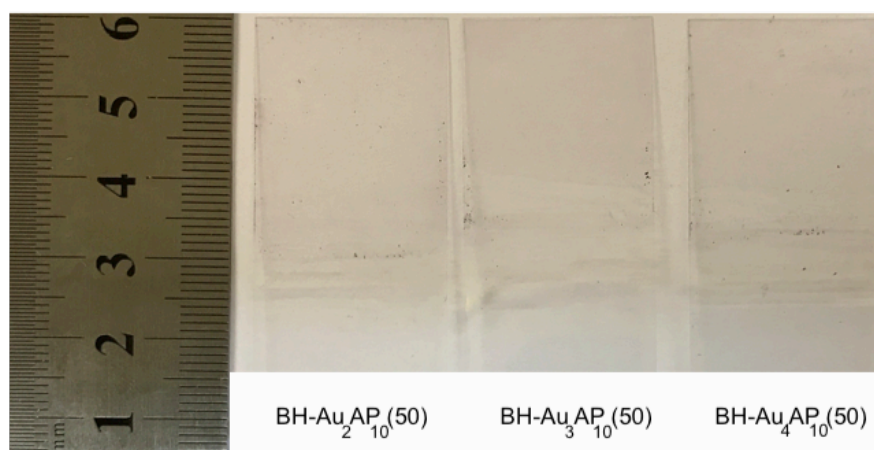


Figura 26: Completo destacamento dos filmes de nanopartículas de ouro das amostras BH-AU₂AP₁₀(50), BH-AU₃AP₁₀(50) e BH-AU₄AP₁₀(50).

Fonte: Autoria própria (2019).

As reações de silanização são processos complexos. O APTES pode reagir de um (Figura 27A) até três (Figura 27B) de seus grupos etóxi com grupos silanóis do substrato ou sofrer polimerização com outras moléculas de APTES (Figura 27C). Enquanto que a estrutura da Figura 27B é responsável por monocamadas homogêneas de APTES, a polimerização, como na Figura 27C, ocasiona camadas mais espessas, menos homogêneas e com maior quantidade de sítios ativos para fixação dos cátions metálicos. Há também a chance de ocorrer interações

eletrostáticas entre o grupo amino do APTES e o oxigênio dos grupos -SiOH (Figura 27D), indisponibilizando esses sítios ativos (ACRES et al., 2012; JUNG; MOON; LEE, 2012).

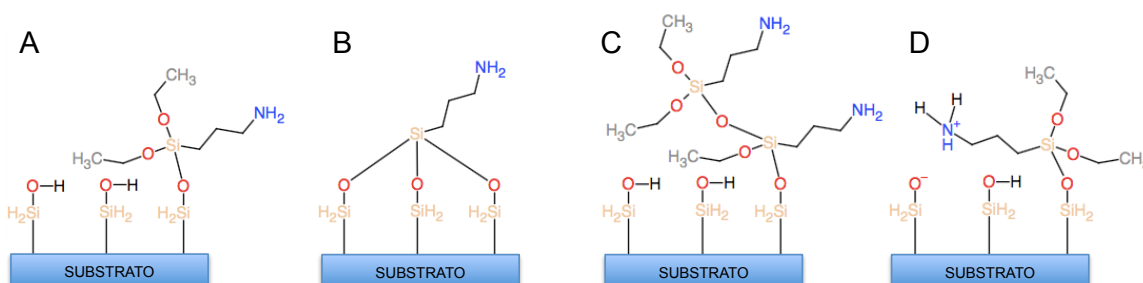


Figura 27: Algumas das possíveis estruturas formadas durante a silanização do substrato de sílica com o aptes.

Fonte: Autoria própria (2019).

Acredita-se que o destacamentos dos filmes de AuNPs foram ocasionadas pelas interações eletrostáticas (entre o grupo amino do APTES e o grupo silanol do substrato), que interferem na estabilidade da ligação do ouro com o grupo amino do APTES.

Trabalhos como o de Smith e Chen (2008) e o de Pasternack *et al.* (2008) mencionaram problemas com a qualidade dos produtos formados durante a silanização com o APTES e até mesmo sugerem melhoras na síntese para contornar a situação como o controle da quantidade de água que catalisa a reação ou a otimização da temperatura como tratamento adicional.

Visando melhorar a qualidade do filme sintetizado, foi realizado a variação da temperatura da solução de APTES para 40 e 80 °C nos filmes com $\text{BH-Au}_3\text{AP}_{10}$ e $\text{BH-Au}_4\text{AP}_{10}$, e os filmes resultantes podem ser observados na Figura 28 a seguir. De acordo com Pasternack e col. (2008), a deposição do APTES em maiores temperaturas da solução aumentaria a qualidade do filme devido a uma maior organização do aminopropil na superfície do substrato durante a reação e maior espessura quando comparado aos filmes preparados em temperatura ambiente.

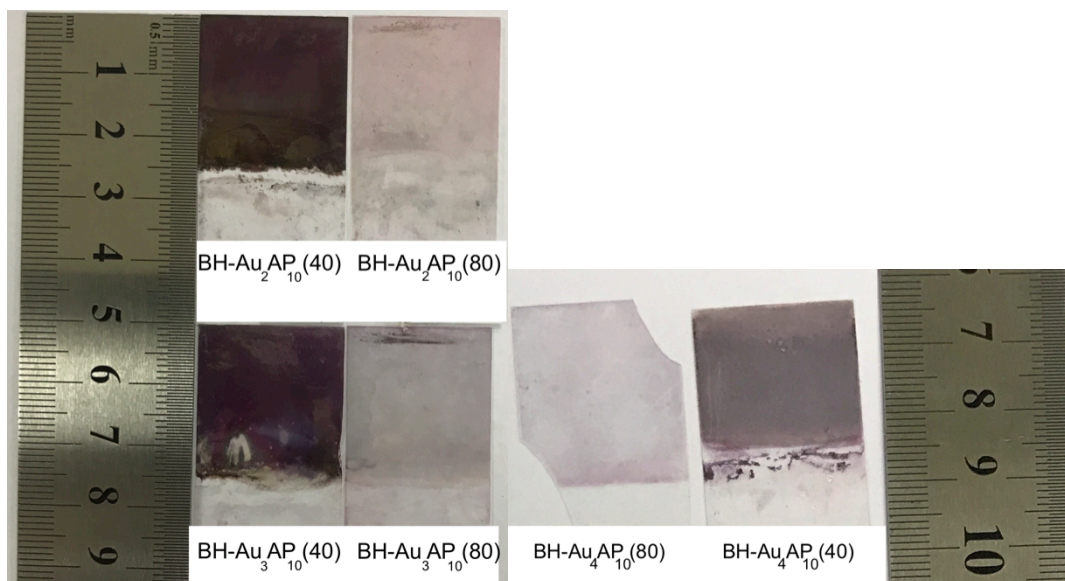


Figura 28: Amostras BH-Au₂AP₁₀, BH-Au₃AP₁₀ e BH-Au₄AP₁₀ preparadas com solução de APTES a 40 e 80 °C.

Fonte: Autoria própria (2019).

O aumento da temperatura para 40 °C melhorou a espessura do filme BH-Au₃AP₁₀(40). Suspeita-se que ocorreu a polimerização do aminopropil silano, o que também permitiu o crescimento excessivo dessas nanopartículas e regiões douradas características do ouro como sólido extenso “*bulk*”. Enquanto que em 80 °C, o filme BH-Au₃AP₁₀(80) apresentou um filme muito mais fino e claro, possivelmente devido a hidrólise do APTES antes de reagir ao substrato.

Portanto, uma nova tentativa, com temperatura de 50 °C foi utilizada para impedir o crescimento das nanopartículas e perda de suas propriedades como nanomaterial e também para evitar a hidrólise da solução de APTES, cujos filmes estão mostrados na Figuras 29.

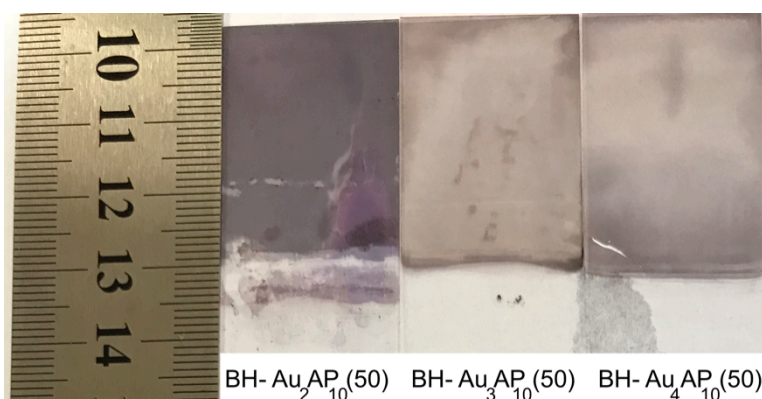


Figura 29: Amostras BH-Au₂AP₁₀(50), BH-Au₃AP₁₀(50) e BH-Au₄AP₁₀(50), preparadas com solução de aptes à 50 °C.

Fonte: Autoria própria (2019).

Para as amostras AA-AuNP foi realizado apenas o tratamento a 50 °C, para efeito comparativo com as amostras BH-AuNP, e os filmes obtidos podem ser vistos na Figura 30.

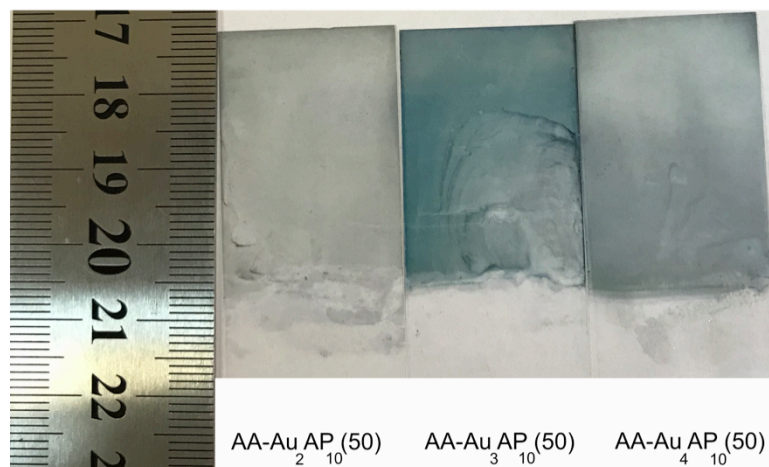


Figura 30: Amostras AA-Au₂AP₁₀(50), AA-Au₃AP₁₀(50) e AA-Au₄AP₁₀(50), preparadas com solução de aptes à 50 °C.

Fonte: Autoria própria (2019).

Embora tenha sido alcançada a melhora visual da qualidade dos filmes de nanopartículas metálicas, sua estabilidade mecânica ainda foi insuficiente para prosseguir para a etapa de ancoragem de nanotubos de carbono, em que ocorria o destacamento do filme de AuNPs.

Um segundo método foi utilizado para auxiliar na estabilização do filme de AuNPs com a realização de um tratamento térmico no filme de nanopartículas a 150 °C por 30 minutos e o resultado pode ser observado na Figura 31. Com este método, de acordo com Kyaw e col. (2015), é possível mitigar a quantidade de solventes adsorvidos e ocasionar a reorganização do APTES, formando um número maior de ligações Si-O-Si e melhorando a sua estabilidade.

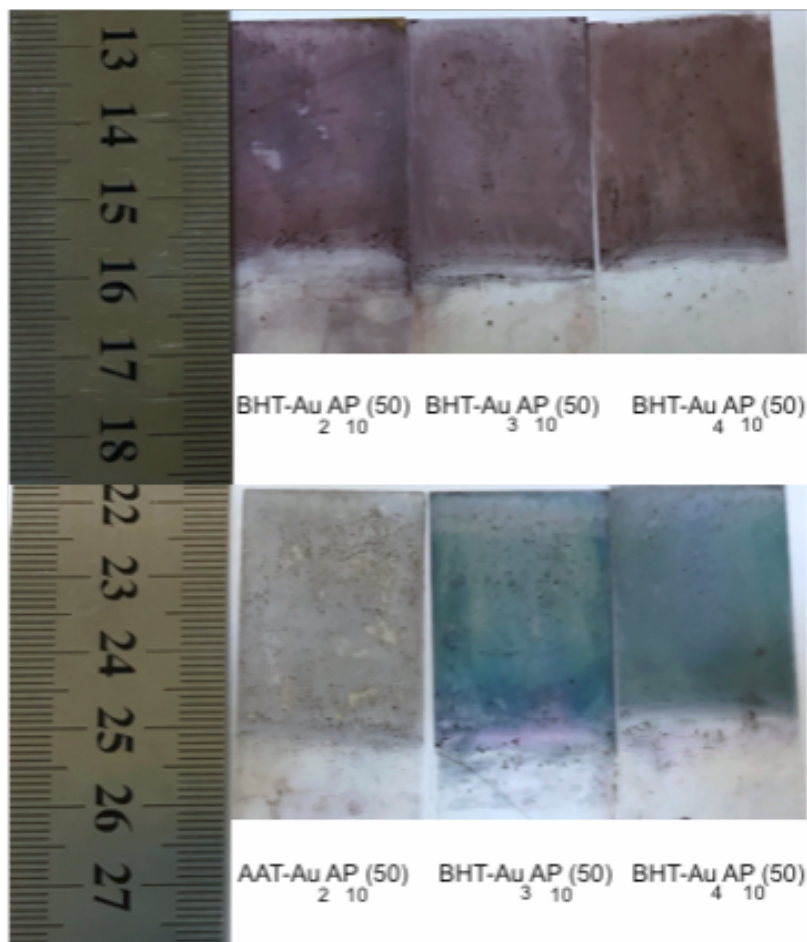


Figura 31: Amostras BHT-Au₂AP₁₀(50), BHT-Au₃AP₁₀(50) e BHT-Au₄AP₁₀(50), AAT-Au₂AP₁₀(50), AAT-Au₃AP₁₀(50) e AAT-Au₄AP₁₀(50), após tratamento térmico a 150 °C por 30 minutos.
Fonte: Autoria própria (2019).

As amostras BH-AuNP não apresentaram variação de coloração, entretanto, manchas rosadas começaram a aparecer nos filmes azulados de AA-AuNP após o período de 30 minutos e definindo este como o tempo limite para o tratamento térmico.

Passaremos então para as caracterizações dos filmes de AuNPs.

5.2.4 Difração de raios X (DRX)

Uma das técnicas de caracterização que auxiliam na confirmação de que foram formadas nanopartículas, em conjunto com as técnicas de microscopia eletrônica, é a difração de raios X. A presença de cristalitos de ouro metálico

juntamente com o tamanho de suas partículas em escala nanométrica e as propriedades diferenciadas, como as variações da coloração anteriormente observadas, são fortes indícios da formação de partículas em escala nano de tamanho, evidenciado pelo alargamento dos picos obtidos para os difratogramas.

Os ângulos 2θ dos máximos de intensidade para os dois filmes de nanopartículas de ouro foram localizados em $\sim 38,2^\circ$, característicos da célula unitária cúbica de face centrada (CFC) do plano (111) do Au^0 , como pode ser observado na Figura 32 para todas as amostras de filmes de AuNPs.

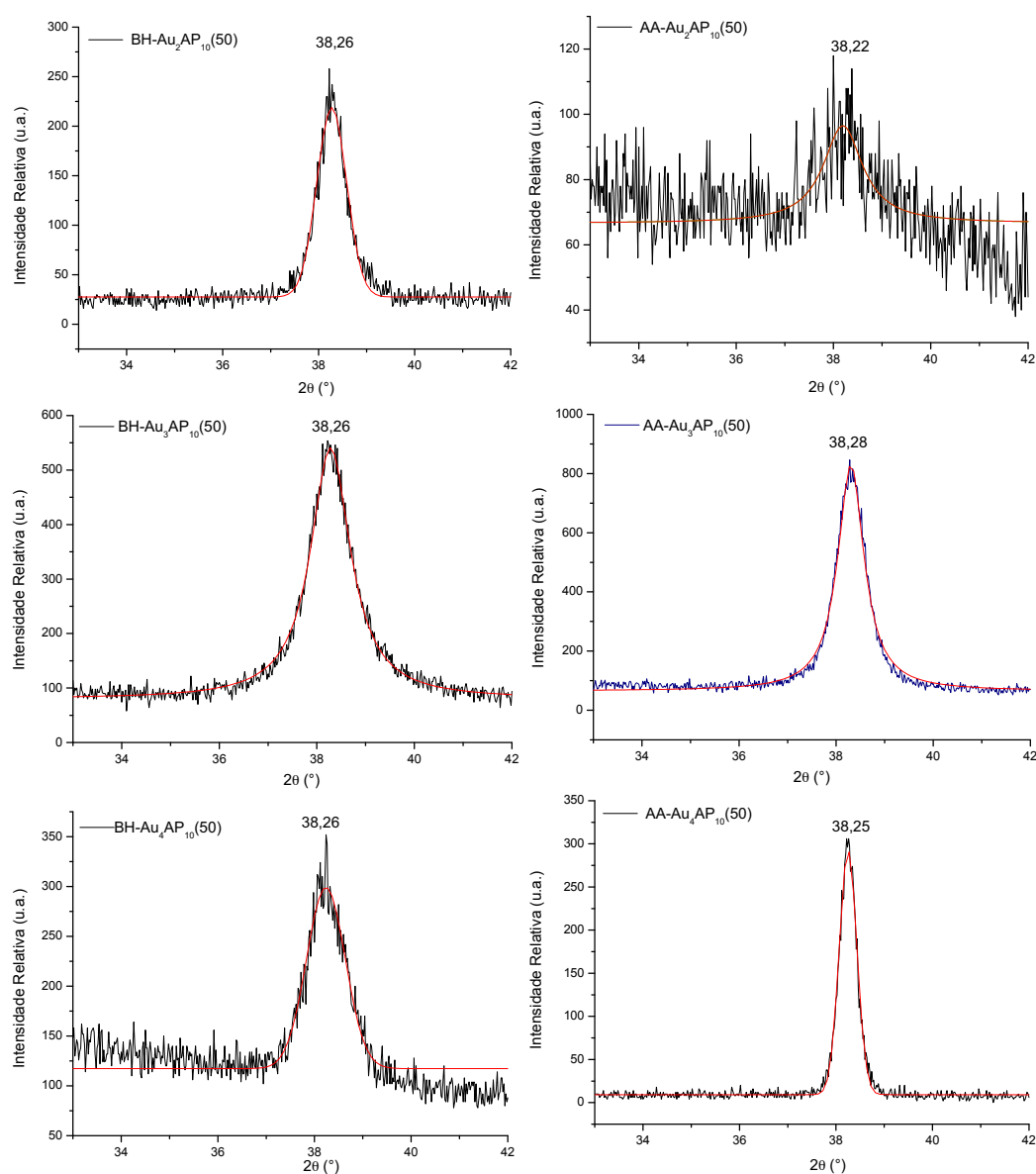


Figura 32: Difratogramas das amostras BH-AU₂AP₁₀(50), BH-AU₃AP₁₀(50), BH-AU₄AP₁₀(50), AA-AU₂AP₁₀(50), AA-AU₃AP₁₀(50) e AA-AU₄AP₁₀(50), com picos em $\sim 38,2^\circ$.

Fonte: Autoria própria (2019).

As deformações da rede cristalina e o tamanho das nanopartículas da amostra são fatores estruturais e fazem com que a distância interplanar não seja mais isotrópica, variando de ponto a ponto no cristalito, variando o ângulo de difração, exibindo uma distribuição de ângulos, com conseqüente alargamento do pico, como pode ser visto em todos os difratogramas.

Segundo Scherrer (1918, apud PATTERSON, 1939), o feixe difratado pelos cristalitos aleatoriamente orientados é alargado quanto menor o tamanho de suas partículas. A estimativa da média desses tamanhos pode ser obtida através da Lei de Scherrer (Equação 6).

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_s \cdot \cos \theta}, \quad (6)$$

onde D é a média do tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos do látice, hkl são índices de Miller do plano analisado, K é um fator numérico relacionado ao formato do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, β_s é a largura de meia altura do pico de maior intensidade em radianos e θ , o ângulo de Bragg (HOLZWARTH; GIBSON, 2011).

Para o cálculo da média do tamanho dos cristalitos nas nanopartículas, na ausência de informações detalhadas sobre o formato do cristalito, foi assumido o valor de $K = 0,90$ para nanopartículas esféricas (HOLZWARTH; GIBSON, 2011; SONG et al., 2016). Outros valores utilizados foram: $\lambda = 0,15418 \text{ \AA}$ e $2\theta = 38,2^\circ$. Uma variação da equação de Scherrer introduzida por Max von Laue (1936, apud LANGFORD; WILSON, 1978), cujo β_L é definido como a razão da área do pico pela sua intensidade, também foi calculada e os resultados foram apresentados na Tabela 9.

A largura meia-altura possui um significado complexo e estatístico, relacionado ao desvio padrão (σ), como pode ser observado na Equação 7 (HIPPERT et al., 2006). β_s é um dado geralmente utilizado para aumentar a confiabilidade do valor obtido e pode ser relacionado a uma maior chance de se encontrar o valor D_s (diâmetro obtido através de β_s). Sendo assim, a área de von Laue, diferentemente da largura meia-altura, tem como objetivo calcular a média do tamanho das partículas analisadas, não necessariamente o tamanho real do cristalito, o que justifica a diferença dos tamanhos (D_s e D_L) da Tabela 9.

$$\beta_s = 2\sqrt{2\sigma^2 \ln 2} = \sigma\sqrt{8\ln 2} \quad (7)$$

Tabela 9: Estimativa da média do tamanho dos cristalitos das nanopartículas nos filmes AA-AuNP e BH-AuNP, calculados pela Lei de Scherrer.

Filmes	hkl	Intensidade	Área	β_s	β_L	D_s/nm	D_L/nm
BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	111	191,28	149,38	0,734	0,781	11,79	11,08
BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	111	540,82	721,93	0,997	1,3349	8,3	6,9
AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	111	182,03	182,84	0,944	1,004	9,17	8,62
AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	111	26,176	31,753	1,140	1,213	7,59	7,13
AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	111	831,63	788,85	0,655	0,94856	12,7	9,8
AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	111	283,42	129,76	0,430	0,458	20,12	18,89

Fonte: Autoria própria (2019).

As nanopartículas BH-AuNPs apresentaram menores diâmetros que as amostras com mesma concentração de ouro das AA-AuNPs como pode ser visto na tabela anterior. Já para as amostras com concentração de H₂AuCl₄ de 5.10⁻³ e 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ apresentaram comportamento inverso.

5.2.5 Espectroscopia UV-visível (UV-vis)

Os formatos das bandas plasmônicas das amostras BH-AuNPs são característicos para nanopartículas de formatos esféricos e possuem máximos de absorção aproximadamente entre 552 e 558 nm, como podem ser observados na Figura 33 (LIZ-MARZÁN, 2006). Após o tratamento térmico destas amostras, houve um leve deslocamento para o vermelho, fazendo com que os máximos de absorção fossem alterados para valores entre 551 e 559 nm. Esses deslocamentos foram atribuídos ao aumento do diâmetro das nanopartículas esféricas (LIZ-MARZÁN, 2006).

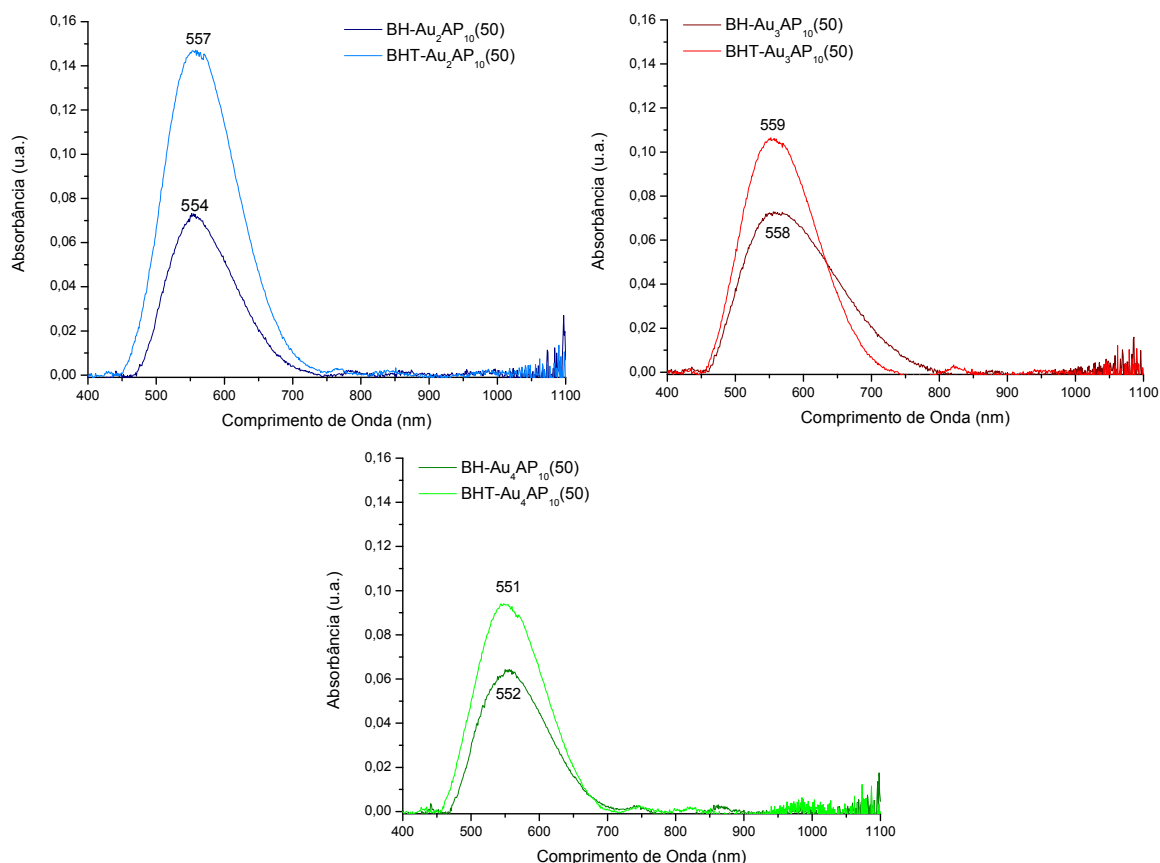


Figura 33: Bandas plasmônicas das amostras BH-AuNP antes e depois do tratamento térmico.

Fonte: Autoria própria (2019).

Diferentemente das amostras BH-AuNP, ao utilizar um agente redutor mais fraco (ácido ascórbico), as bandas plasmônicas das amostras AA-Au₄AP₁₀(50) e AA-Au₃AP₁₀(50) (antes e depois do tratamento térmico) não somente ocorreram em uma diferente região do espectro eletromagnético (entre a região do visível e infravermelho próximo, NIR) mas também apresentaram uma modificação do formato e alargamento da banda.

Para AA-Au₄AP₁₀(50) o máximo de absorção ocorreu em 817 nm e após o tratamento térmico, sofreu um deslocamento para o azul de 85 nm e aumento de sua intensidade. A amostra AA-Au₃AP₁₀(50) com máximo em 815 nm teve sua banda deslocada em 109 nm com aumento da intensidade da banda após o tratamento térmico. O aumento da intensidade ocorre simultaneamente a diminuição da largura meia altura da banda, o que indica uma menor distribuição de tamanhos e/ou formatos das nanopartículas. Esses resultados podem ser observados na Figura 34.

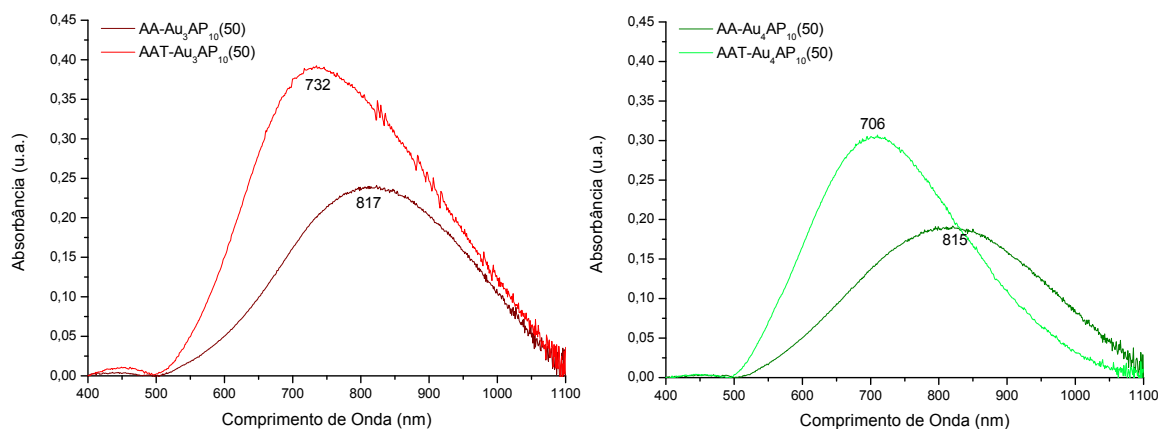


Figura 34: Bandas plasmônicas das amostras AA-Au₃AP₁₀(50) e AA-Au₄AP₁₀(50) antes e depois do tratamento térmico.

Fonte: Autoria própria (2019).

Bandas diferenciadas são frequentemente encontradas para estruturas anisotrópicas, devido a diferentes modos da ressonância plasmônica dos elétrons de superfície acoplados. Estruturas como nanobastões de ouro apresentam duas bandas plasmônicas (longitudinal e transversal) como estudados por Jana e col. (2001) e as nanoestrelas de ouro, como as obtidas por Khoury e Vo-Dinh (2008), possuem uma única banda larga que é o resultado do acoplamento de bandas plasmônicas de cada uma de suas pontas.

A alteração da banda *plasmon* pode ser também obtida com a redução da distância interpartículas, estando quase ou em contato umas com as outras. No artigo de Liz-Marzán *et al.* (2006), foi mostrado a modulação da banda plasmônica em diferentes distâncias interpartículas, obtidas através de multicamadas de filmes finos de AuNPs. A banda obtida ocorria na região do espectro visível e NIR, não apresentava uma banda transversal intensa da AuNP e se tornava mais larga para menores distâncias interpartículas, sendo seu formato parecido com as bandas obtidas para AA-AuNPs.

As bandas plasmônicas das amostras AA-Au₂AP₁₀(50) e AAT-Au₂AP₁₀(50) (Figura 35) foram uma exceção, em que o máximo de absorção das bandas ocorreu em 555 e 567 nm, respectivamente. Bandas nessa região são comuns para nanoesferas de ouro (como as amostras BH-AuNP), indicando que pode ter ocorrido a formação destas nanoestruturas. Além disso, a região do NIR mostrou-se singular com a banda e, 1002 nm e acredita-se que também ocorreram partículas muito próximas umas das outras em que, possivelmente, as propriedades relacionadas à

nanoescala tenham sido perdidas devido ao crescimento de suas partículas justificando a ausência da banda após o tratamento térmico.

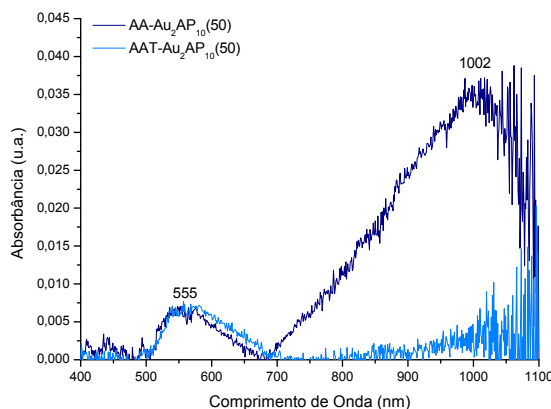


Figura 35: Bandas plasmônicas das amostras AA-Au₂AP₁₀(50) antes e depois do tratamento térmico (AAT-Au₂AP₁₀(50)).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os comprimentos de onda das bandas plasmônicas do ouro obtidas foram resumidas na Tabela 10. O tratamento térmico nos filmes de nanopartículas de ouro (agora nomeadas como BHT e AAT), cujo objetivo inicial era aumentar a estabilidade do filme fino, acarretou em alterações nas bandas plasmônicas, em especial para as amostras AA-AuNP em que os deslocamentos para o azul dos máximos de absorção foram de até 109 nm enquanto que para BH-AuNP não ultrapassaram 3 nm. O aumento da energia no sistema pode ter induzido as nanopartículas, já termodinamicamente instáveis, a sofrerem coalescência e esse efeito tornou-se mais pronunciado para AA-AuNP devido a uma possível maior proximidade entre as nanopartículas quando comparadas às amostras BH-AuNP, resultando em maiores modificações em seus tamanhos.

Tabela 10: Bandas plasmônicas dos filmes de AuNPs antes e após o tratamento térmico.

Amostras	$\lambda_{\text{AuNP}} / \text{nm}$	Amostras	$\lambda_{\text{AuNP}} / \text{nm}$
BH-Au ₂ AP ₁₀ (50)	554	BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	557
BH-Au ₃ AP ₁₀ (50)	558	BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	559
BH-Au ₄ AP ₁₀ (50)	552	BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	551
AA-Au ₂ AP ₁₀ (50)	555 e 1002	AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	567
AA-Au ₃ AP ₁₀ (50)	817	AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	732
AA-Au ₄ AP ₁₀ (50)	815	AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	706

Fonte: Autoria própria (2019).

As alterações ocorridas sob o tratamento térmico, foram acompanhadas por um intervalo de 30 minutos para as amostras BH-Au₃AP₁₀(50) e AA-Au₃AP₁₀(50), como apresentadas respectivamente pela Figura 36 e os deslocamentos da banda plasmônica foram organizados na Tabela 11.

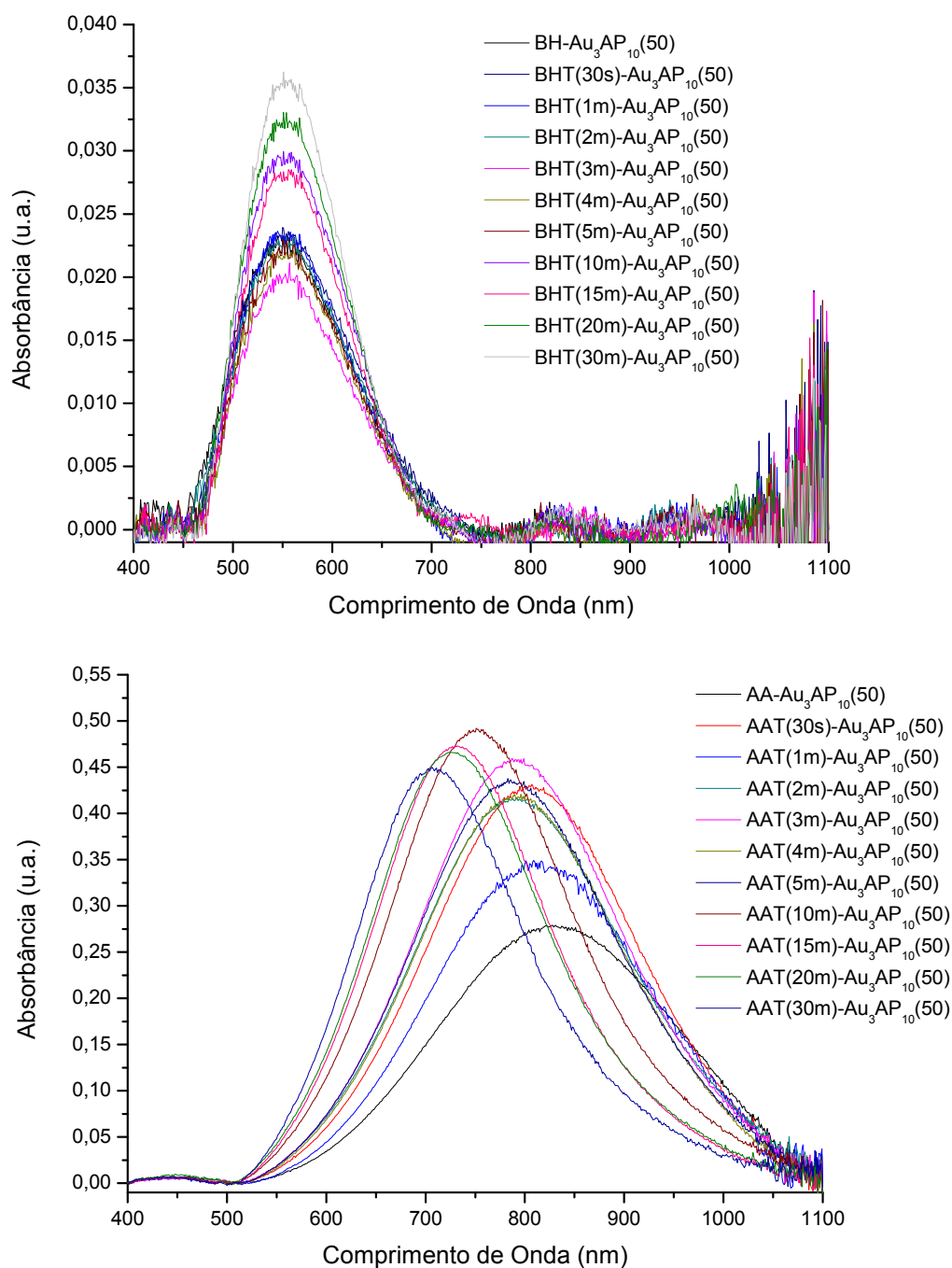


Figura 36: Deslocamento da banda plasmônica dos filmes de nanopartículas de ouro antes e durante tratamento térmico de 30 minutos para as amostras BHT-AU₃AP₁₀(50) E AAT-AU₃AP₁₀(50).

Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 11: Deslocamento das bandas plasmônicas das amostras BH-Au₃AP₁₀(50) e AA-Au₃AP₁₀(50) durante o tratamento térmico em um período de 30 minutos.

Tempo	BH-Au ₃ AP ₁₀ (50)	AA-Au ₃ AP ₁₀ (50)
	$\lambda_{\text{AuNP}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{AuNP}}/\text{nm}$
0s	552	828
30 s	552	805
1 min	551	812
2 min	552	791
3 min	553	788
4 min	553	790
5 min	554	785
10 min	553	751
15 min	553	732
20 min	554	728
30 min	553	703

Fonte: Autoria própria (2019).

Novamente houve pouco deslocamento em BHT-Au₃AP₁₀(50). Entretanto, para AAT-Au₃AP₁₀(50), a modulação da banda plasmônica para menores comprimentos de onda foi superior a 100 nm e de forma gradual. Além disso, outros efeitos interessantes foram a intensificação e estreitamento da banda, possivelmente como um resultado de uma menor distribuição de tamanhos e formatos das nanopartículas.

Passaremos agora para os resultados obtidos após a ancoragem dos nanotubos de carbono nos filmes de AuNPs descritos aqui para a formação do nanocompósito.

5.3 NANOCOMPÓSITOS DE BHT-AUNP/ NTCU_F E AAT-AUNP/NTCU_F

Para a ancoragem de nanotubos de carbono ao filme de nanopartículas suportadas sobre um substrato de sílica, as nanopartículas foram primeiramente ligadas à cisteamina. O enxofre do grupo tiol possui uma forte interação com o ouro, por serem uma base e ácido moles respectivamente, formando uma ligação estável. A representação de sua interação está ilustrada na Figura 37.

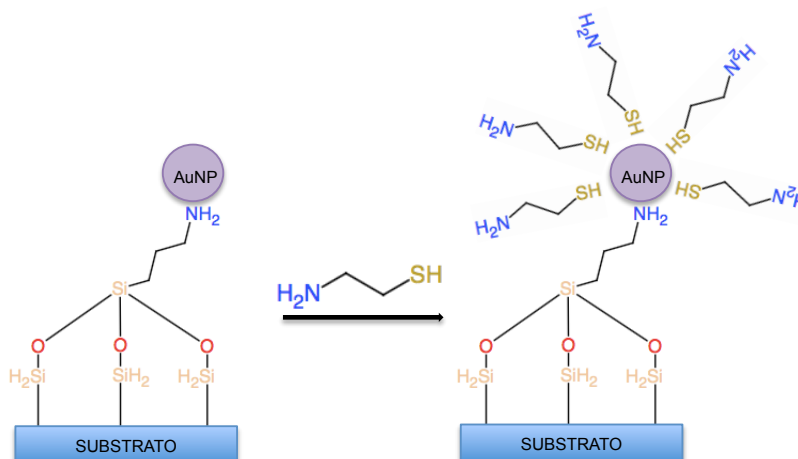


Figura 37: Interação do filme de nanopartículas de ouro em substrato de sílica com a molécula de cisteamina.

Fonte: Autoria própria (2019).

Já do outro lado da cadeia da cisteamina, a amina primária reage prontamente com o éster-NHS do NTCU_F (VOLLHARDT; SCHORE, 2013), permitindo a ancoragem dos nanotubos ao filme de nanopartículas. A representação de como acontece a reação para a formação dos nanocompósitos pode ser observada na Figura 38.

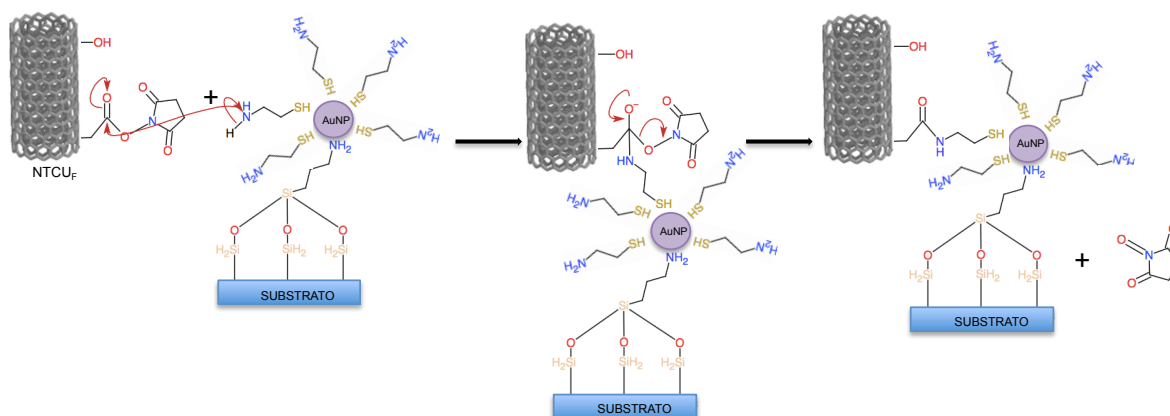


Figura 38: Reação entre a cisteamina (ligada aos filmes de nanopartículas de ouro) aos nanotubos de carbono funcionalizados (NTCU_F).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os nanocompósitos de AuNPs/NTCU_F formados a partir desta reação serão os objetos de estudo das seções a seguir.

5.3.1 Ancoragem de nanotubos de carbono $NTCU_F$ nos filmes de nanopartículas de ouro BHT-AUNPs e AAT-AUNP

A ancoragem dos nanotubos de carbono funcionalizados com EDC-NHS aos filmes de nanopartículas de ouro suportados em sílica foram bem sucedidas com a rota proposta e as amostras podem ser observadas na Figura 39.

Pontos negros (contendo nanotubos de carbono) podem ser vistos distribuídos aleatoriamente e não uniformemente pela amostra e sugerem a presença de NTCs na amostra. Durante a secagem do solvente na etapa de ancoragem, os NTCs se aglomeraram novamente devido à interações de van der Waals, apesar da dispersão de NTCs ter sido sonicada antes de iniciar o gotejamento.

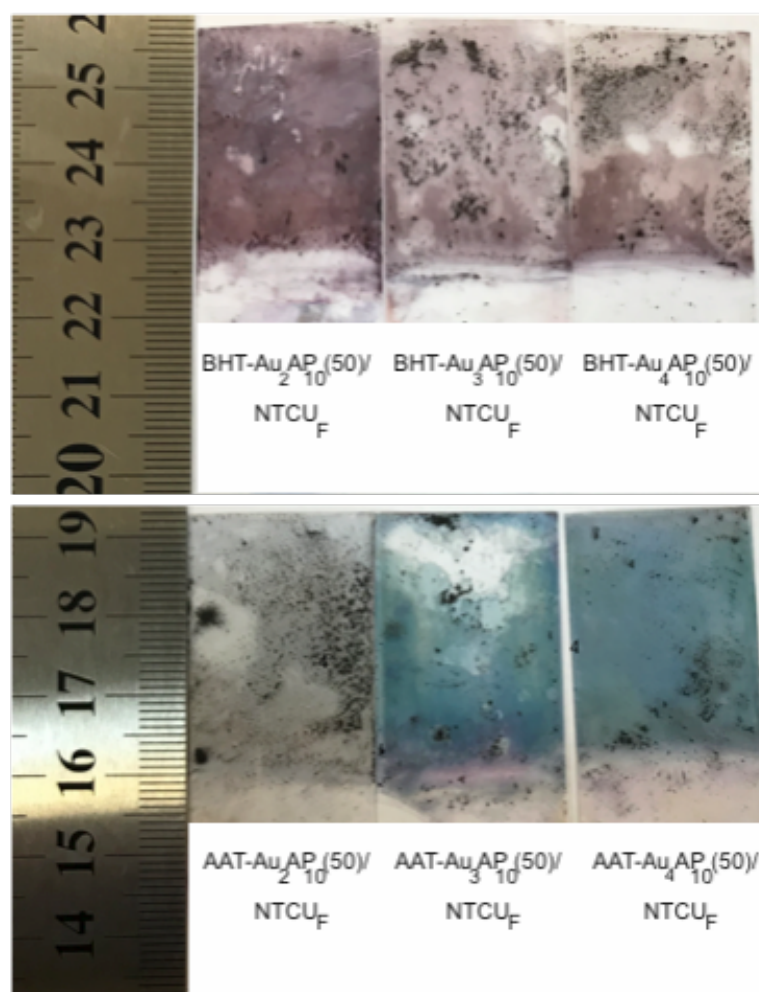


Figura 39: Aspecto físico das amostras de compósitos formados de $NTCU_F$ ancorados aos filmes BHT-AuNP e AAT-AuNP.

Fonte: Autoria própria (2019).

Ocorreu também o destacamento parcial do filme de nanopartículas de ouro durante a deposição dos NTCs. Essa perda foi menos visível nas amostras BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F e em AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F. Isso mostra que, mesmo com os tratamentos anteriores ao filme de AuNPs (temperatura da solução de APTES e *annealing*), ainda há o que melhorar na estabilidade do APTES nos filmes sintetizados e uma alternativa é a utilização da rota térmica para síntese de AuNPs demonstrada por Klimpovuz (2017) ao invés da rota química. Essa nova metodologia permite que os cátions de Au³⁺ sejam reduzidos na ausência de agentes redutores adicionais, formando filmes estáveis e com alta reprodutibilidade. Entretanto, os filmes de AuNPs desse método até o momento estão restritos a bandas plasmônicas em ~550 nm (sem a adição de outro contribuinte para modificação da banda plasmônica), dificultando a obtenção de amostras como AAT-AuNPs cujas bandas plasmônicas foram encontradas em comprimentos de onda acima de 700 nm.

5.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos nanocompósitos (Figura 40) confirmaram a presença de nanotubos de carbono aderidos aos filmes de nanopartículas metálicas devido à presença de suas bandas características (D+D', 2D, D', G e D) nos espectros dessas amostras.

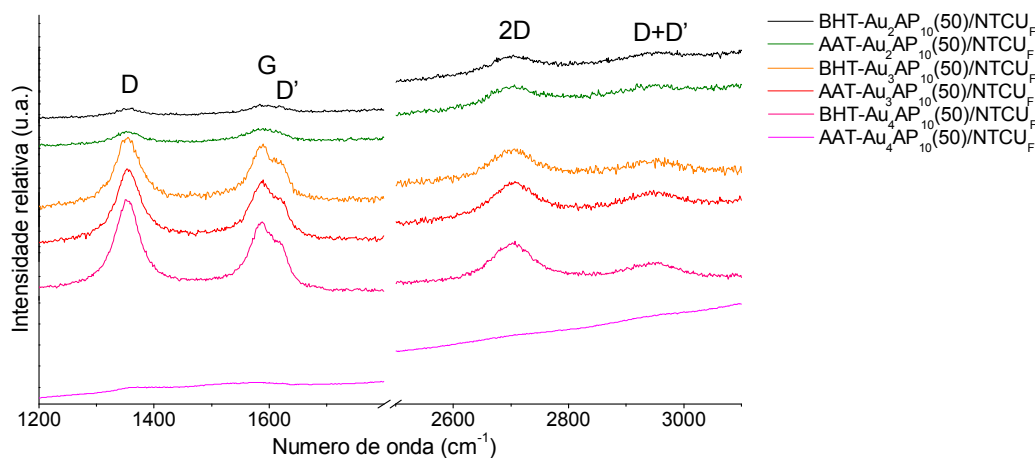


Figura 40: Espectros Raman dos nanocompósitos BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F, BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F, BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F, AAT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F, AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F e AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F,

Fonte: Autoria própria (2019).

A alta fluorescência das amostras, em função da utilização do substrato de sílica, dificultou a detecção destas bandas principalmente para AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F. Um detalhe do espectro dessa amostra mostrando as bandas D, G e D' pode ser observado na Figura 41.

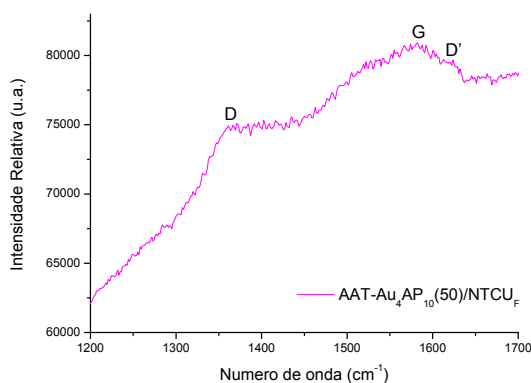


Figura 41: Espectro Raman da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

A maior intensidade das bandas como em BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F, BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F e AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F não necessariamente significou uma maior quantidade de nanotubos de carbono na amostra, por causa do tipo de medição pontual do espectrômetro Raman. Por exemplo, visualmente (Figura 39) a amostra AAT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F foi a que demonstrou maior quantidade de NTCs porém foi difícil a observação de suas bandas mais intensas D e G (Figura 41). Portanto, medidas de termogravimetria são fundamentais aqui para a quantificação das espécies presentes nos filmes de cada amostra e serão alvo das propostas de continuidade deste trabalho.

5.3.3 Espectroscopia UV-vis

Após o tratamento térmico dos filmes de nanopartículas de ouro visto na seção 5.1.5, foi notado o deslocamento da banda plasmônica das amostras: BH-AuNP obteve deslocamentos de até 3 nm (BHT-Au₃AP₁₀(50)) para o vermelho e AA-AuNP obteve deslocamentos de até 109 nm (AAT-Au₄AP₁₀(50)) para o azul.

Após a ancoragem de nanotubos de carbono houve novamente deslocamentos da banda *plasmon* do ouro, dessa vez todos para maiores comprimentos de onda.

Os deslocamentos das bandas observadas nas amostras BH-AuNPs (Figura 42) foram de até 6 nm para BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F, sendo observados deslocamentos menores para as outras amostras.

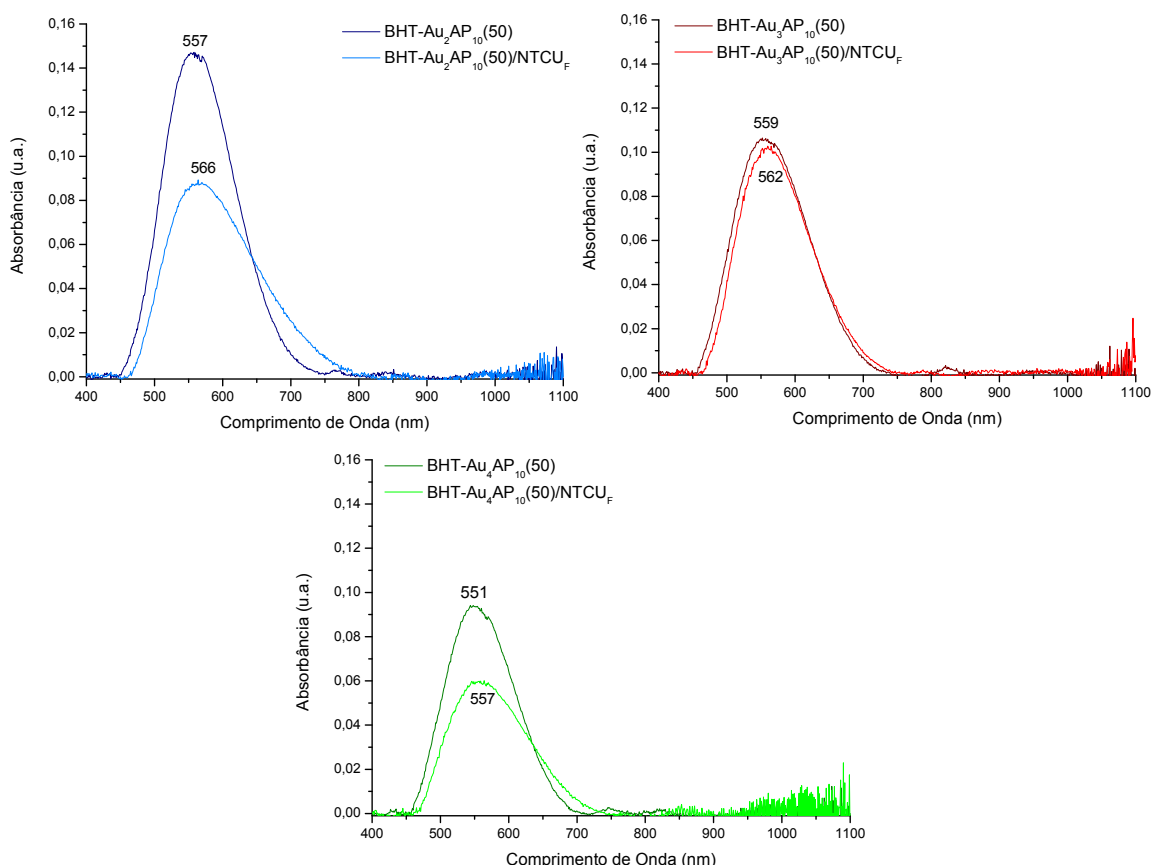


Figura 42: Bandas *plasmon* das amostras BHT-AuNP antes e depois da ancoragem de NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

Já nas amostras AA-AuNPs, os deslocamentos da banda *plasmon* foram maiores: 9 nm para AAT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F, 45 nm para AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F e de 63 nm para AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F. Diminuições na intensidade da banda foram também observadas. Esses resultados podem ser observados na Figura 43 e podem estar relacionados com o aumento da opacidade dos filmes causada pela presença dos nanotubos de carbono.

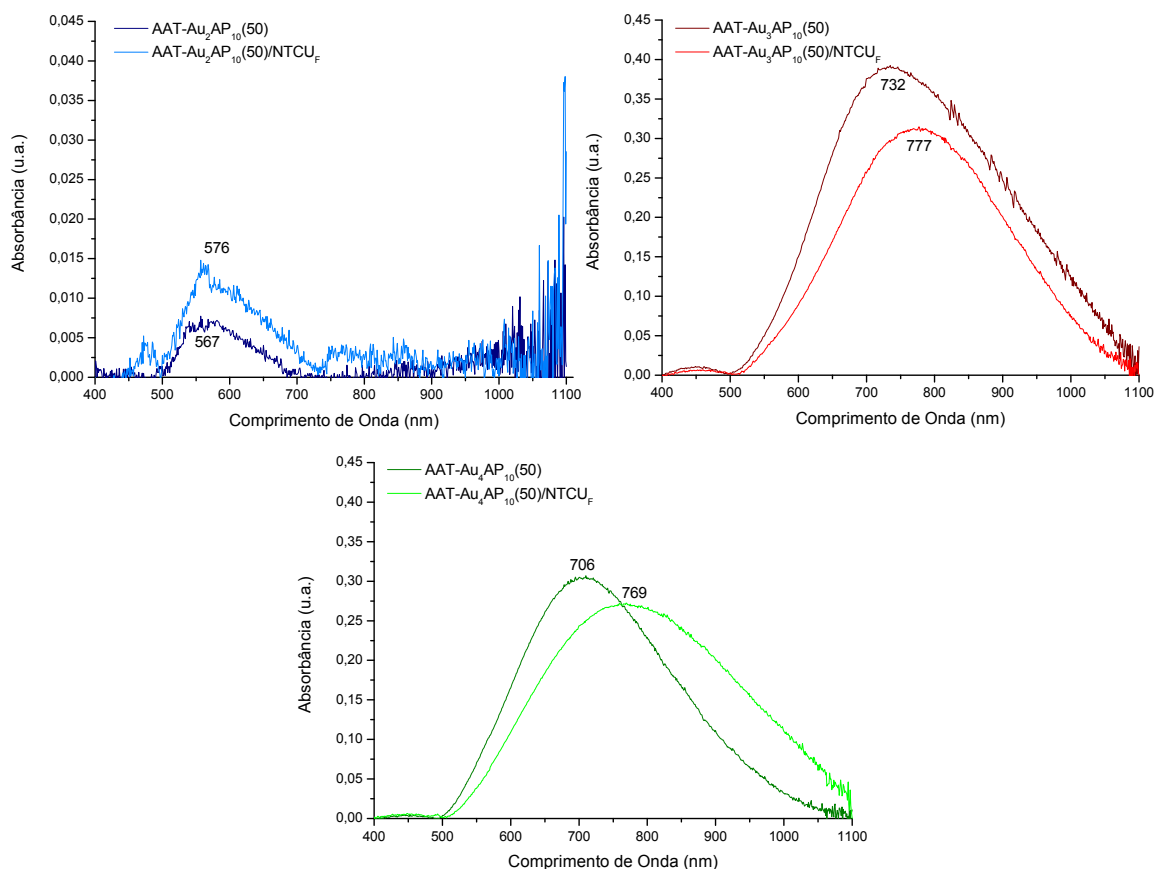


Figura 43: Bandas *plasmon* das amostras AAT-AuNP antes e depois da ancoragem de NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

O resumo dos deslocamentos da banda plasmônica para cada amostra está disponibilizado na Tabela 12.

Tabela 12: Bandas plasmônicas dos filmes de AuNPs antes do tratamento térmico, após o tratamento térmico e após ancoragem de NTCs.

Amostras	$\lambda_{\text{AuNP}}/\text{nm}$	Amostras	$\lambda_{\text{AuNP}}/\text{nm}$	Amostras	$\lambda_{\text{AuNP}}/\text{nm}$
BH-Au ₂ AP ₁₀ (50)	554	BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	557	BHT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	566
BH-Au ₃ AP ₁₀ (50)	558	BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	559	BHT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	562
BH-Au ₄ AP ₁₀ (50)	552	BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	551	BHT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	557
AA-Au ₂ AP ₁₀ (50)	555	AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)	567	AAT-Au ₂ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	576
AA-Au ₃ AP ₁₀ (50)	817	AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)	732	AAT-Au ₃ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	777
AA-Au ₄ AP ₁₀ (50)	815	AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)	706	AAT-Au ₄ AP ₁₀ (50)/ NTCU _F	769

Fonte: Autoria própria (2019).

Nesta subseção foi observado que a adição de nanotubos de carbono nas amostras de filmes de nanopartículas metálicas permitiu modulações na banda plasmônica de até 6 nm para as amostras BH-AuNPs e de até 63 nm para as amostras AA-AuNPs. Passaremos então para o estudo dos tamanhos e morfologia das amostras com as técnicas de microscopias eletrônicas.

5.3.4 *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta poderosa no estudo de nanoestruturas. Com o auxílio desta técnica, foi possível a observação qualitativa do tamanho e formato das nanopartículas bem como sua distribuição no sistema. Para o preparo da amostra para essa caracterização, fragmentos da lamínula contendo o nanocompósito foram maceradas e depositadas na grade de microscopia. Portanto foi esperado a presença de sílica (da lamínula) e os componentes do nanocompósito (AuNPs e NTCs) nas imagens a seguir.

A Figura 44 apresenta a imagem de microscopia da amostra BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F, mostrando AuNPs de ouro dispersas no APTES com tamanhos variando de 2 nm a 20 nm ou mais. Na imagem foram apontados o substrato de sílica e nanopartículas, ressaltando a grande diferença de contraste entre elas.

Ainda na Figura 44, a aquisição da imagem em campo escuro foi optado para comprovar a observação de estruturas cristalinas (pontos claros destacados) provindas das nanopartículas metálicas, através da detecção de elétrons difratados na amostra.

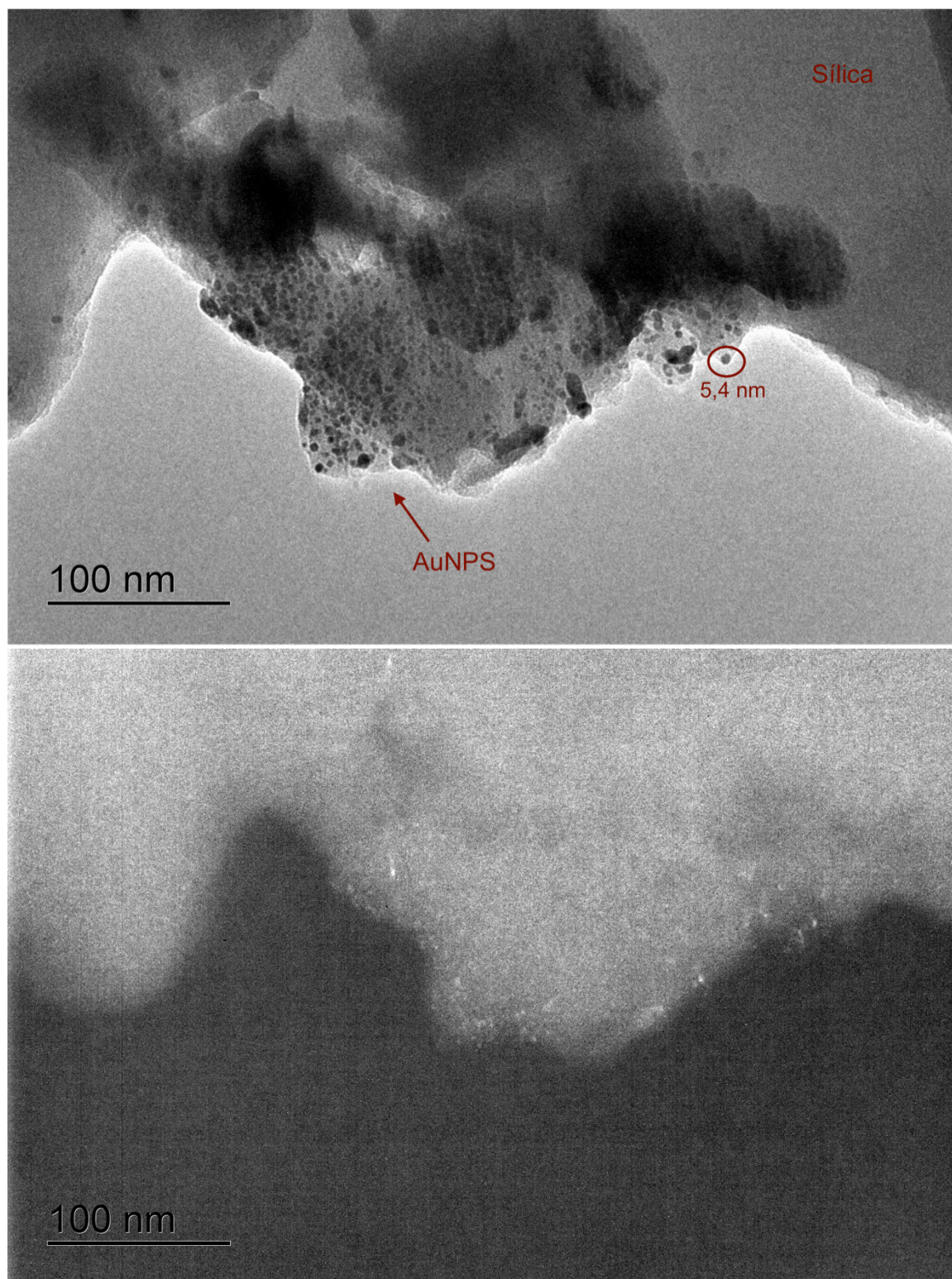


Figura 44: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

Na amostra BHT-Au₃AP₁₀(50) /NTCU_F foi possível observar nanopartículas próximas umas às outras, dispersas em APTES, de diâmetros de 3 a 15 nm, como mostra a Figura 45. Embora, nas imagens exista um desvio do formato esférico

devido ao crescimento das AuNPs, as bandas plasmônicas mostradas na espectroscopia UV-vis foram predominantemente com perfil de nanoesferas de ouro. Esta percepção do formato pode ter sido um efeito da transformação de uma amostra tridimensional para uma imagem bidimensional no MET.

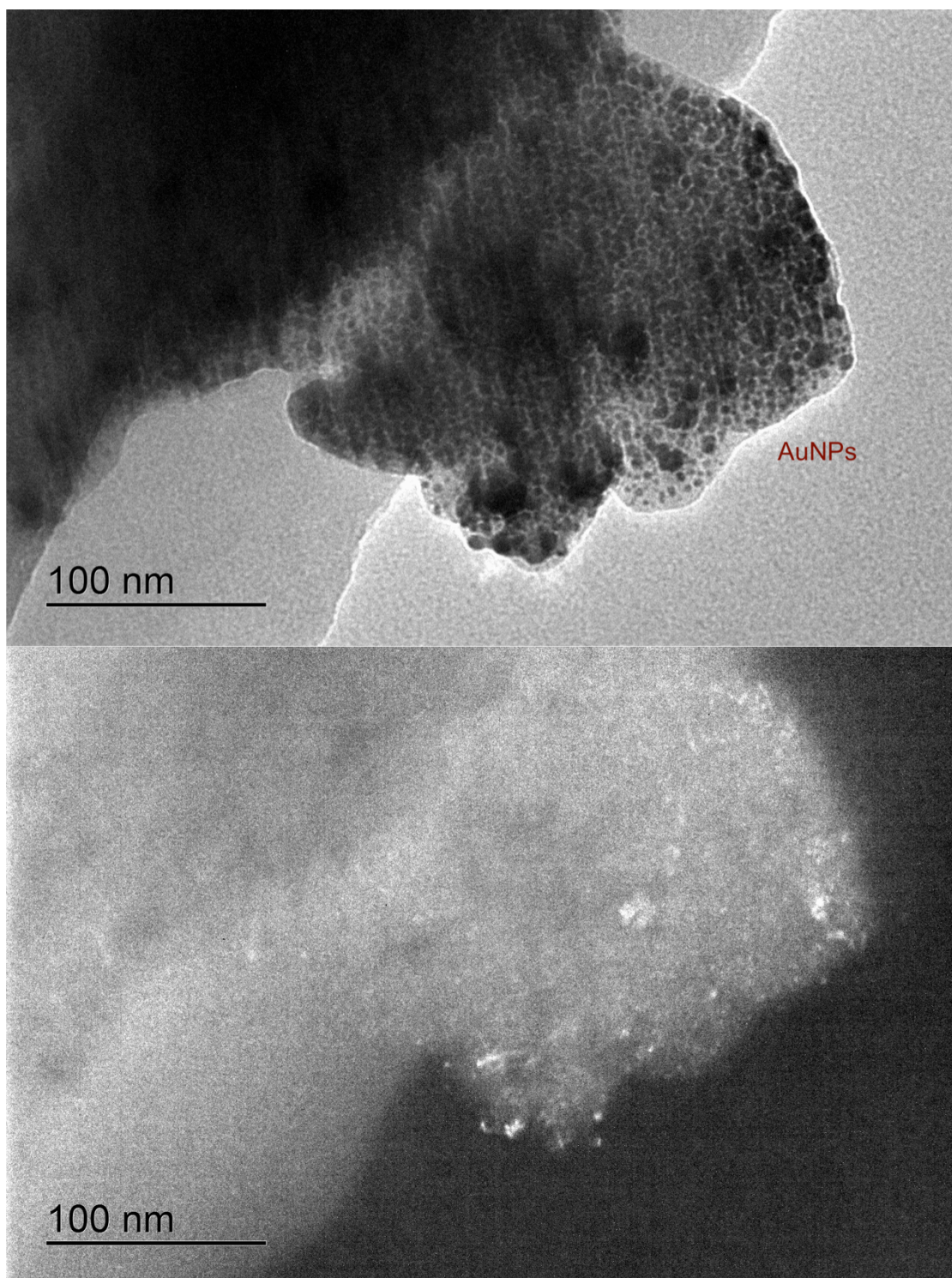


Figura 45: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT- $\text{Au}_3\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}_F$.

Fonte: Autoria própria (2019).

Foram obtidas imagens de campo claro e escuro para a amostra BHT-AU₄AP₁₀(50) /NTCU_F vistas na Figura 46. Para esta amostra foi observada uma menor dispersão de tamanhos, variando entre 5 a 13 nm.

Pequenos pontos claros referentes aos cristallitos das AuNPs podem ser observados na imagem de campo escuro. A sílica também apresentou contraste, um resultado dos efeitos de halo amorfo e/ou de espalhamento inelástico do feixe.

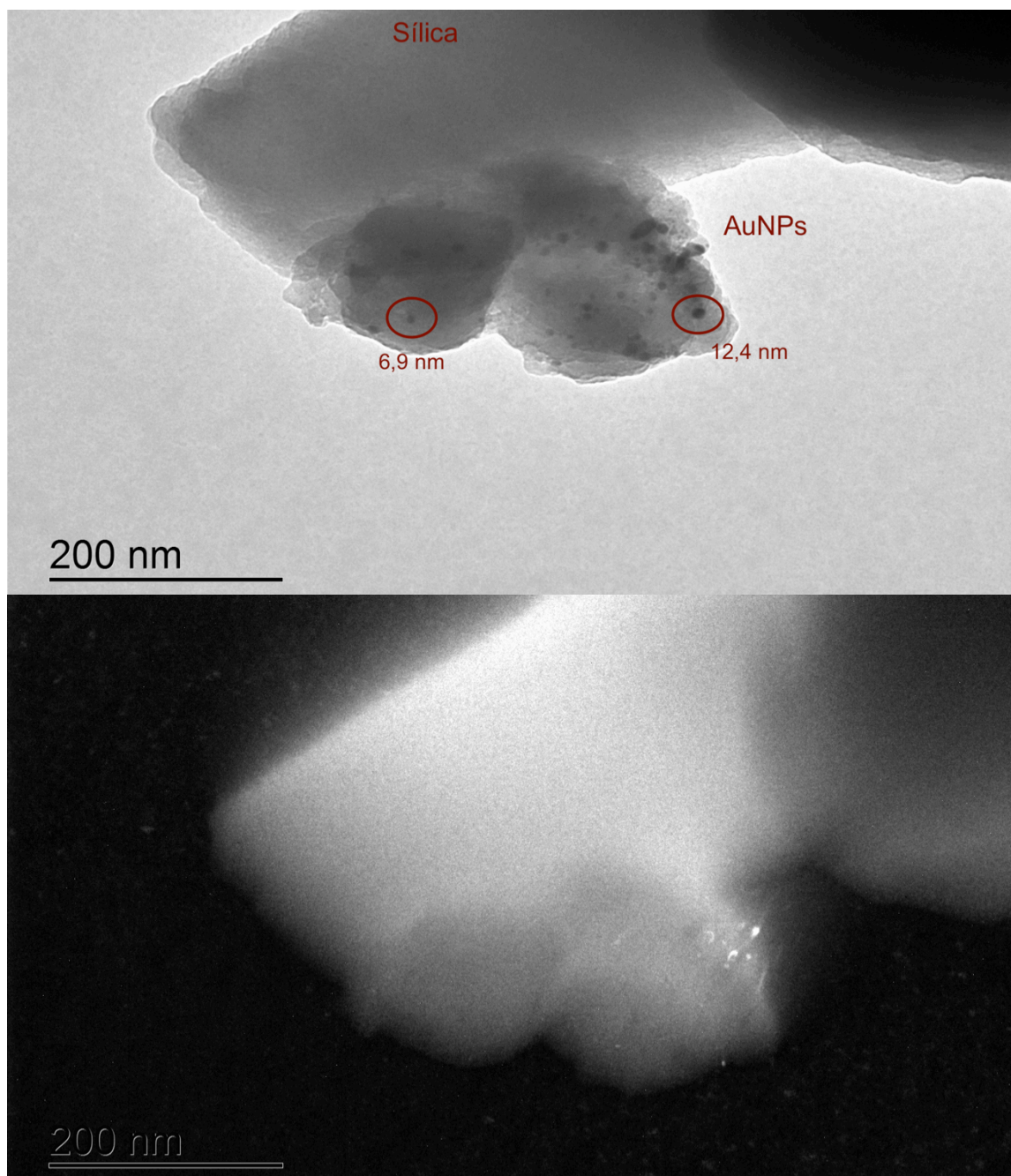


Figura 46: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra BHT-AU₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

Para as amostras AA-AuNPs, os formatos observados deixaram de ser de formato esférico e/ou aparecem em regiões de grandes concentrações de partículas de ouro muito próximas (devido a presença da banda plasmônica, considerou-se essas como agregados de nanopartículas).

As imagens de campo claro e campo escuro da amostra AAT-Au₃AP₁₀(50) /NTCU_F podem ser observadas na Figura 47. Formatos não homogêneos, alongados e pontiagudos apareceram para essa amostra, com estruturas de comprimentos superiores a 28 nm.

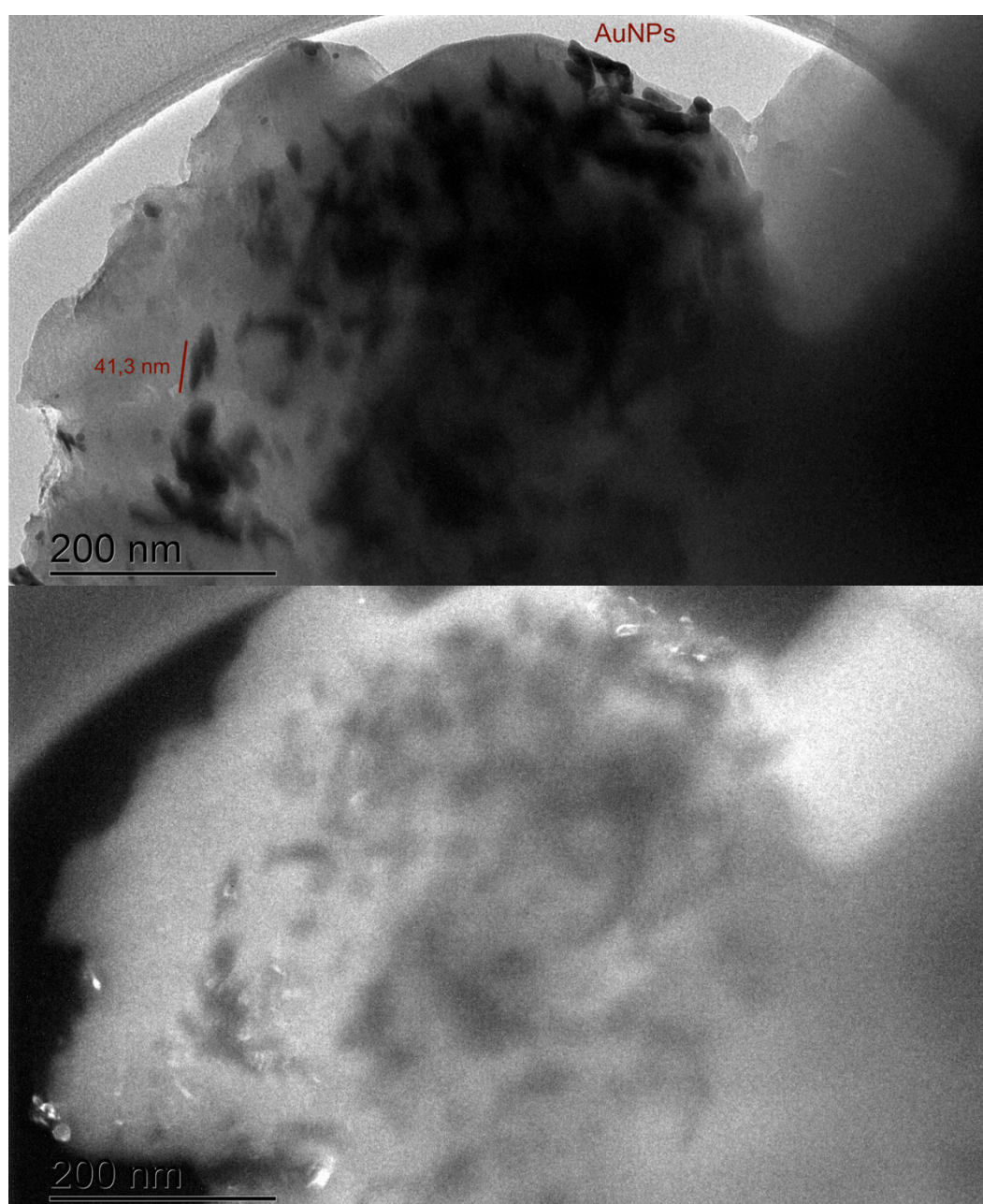


Figura 47: Imagens de MET de campo claro e campo escuro da amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

É possível relacionar essas imagens ao deslocamento hipsocrômico da banda plasmônica ocorrido após o tratamento térmico (Figura 34), uma vez que antes deste as nanopartículas da amostra AA-Au₃AP₁₀(50) (anterior ao tratamento térmico) apresentavam estruturas como na Figura 48.

As estruturas em AA-Au₃AP₁₀(50), em sua maioria, são como grandes blocos de nanopartículas muito próximas a si de tamanho superiores a 70 nm, como esperado de sua banda plasmônica próxima ao NIR. Após o tratamento térmico, em AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F, as AuNPs tiveram mudanças em seus formatos tendendo para nanobastões, em que a banda plasmônica longitudinal é geralmente encontrada em torno de 600-750 nm. Foram também observadas nanopartículas esféricas, como destacada na Figura 48, em regiões menos concentradas.

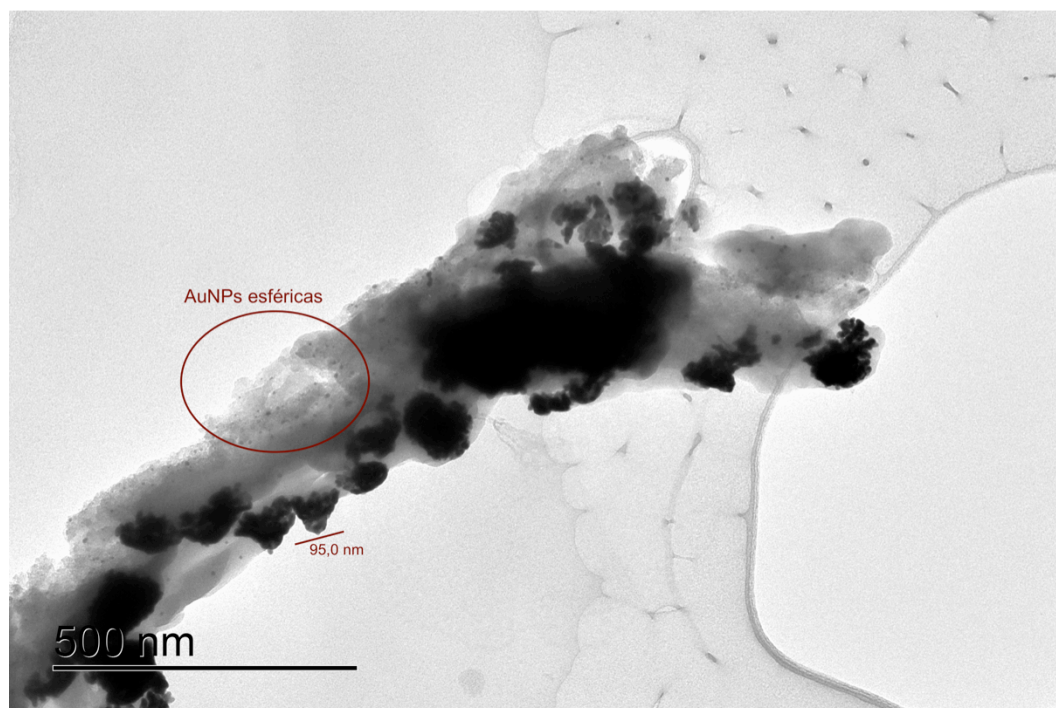


Figura 48: Imagem de MET de campo claro da amostra AA-Au₃AP₁₀(50), sem tratamento térmico ou nanotubos de carbono ancorados.

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 49 mostra a imagem de campo claro da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F. As NPs dessa amostra também apresentaram um desvio do formato esférico, como descrito anteriormente para outra amostra reduzida por ácido ascórbico.

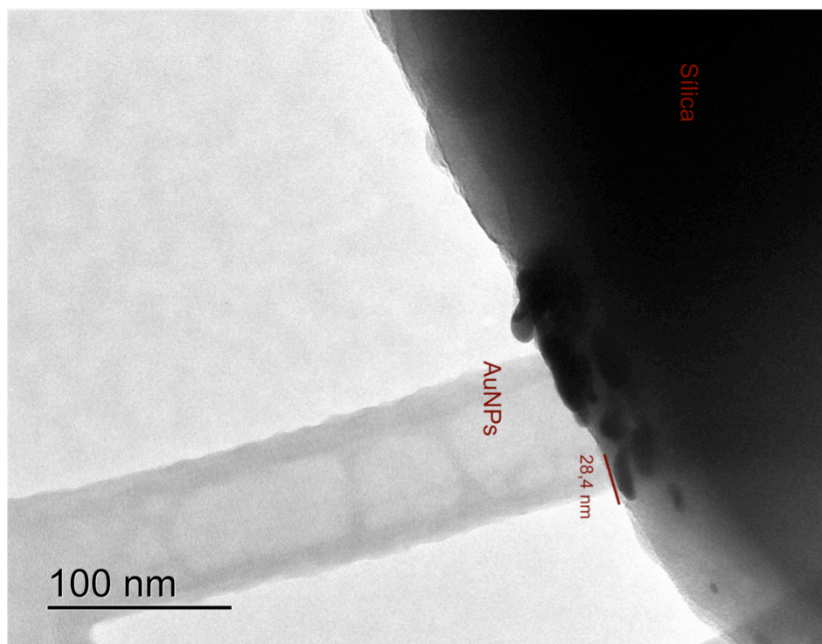


Figura 49: Imagem de met de campo claro da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Durante a aquisição de imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram observadas como as dimensões das nanopartículas permaneceram na nanoescala e justificam as diferentes bandas plasmônicas apresentadas entre as amostras reduzidas pelos dois agentes redutores diferentes.

Nanopartículas das amostras BH-AuNPs apresentaram formatos esféricos e para AA-AuNPs, os formatos observados foram alongados. Os tamanhos entre as estruturas desses dois grupos de amostras também apresentaram diferenças evidentes, sendo encontrado para o primeiro grupo dispersões de pequenas AuNPs de até 20 nm e para o segundo grupo, foram observadas estruturas maiores de até 50 nm.

Nanotubos de carbono não foram observados durante a aquisição de imagens de microscopias eletrônicas de transmissão, provavelmente por motivos estatísticos, pois grande parte da amostra era composta de sílica, em seguida APTES, nanopartículas de ouro e NTCs em menor quantidade.

Assim, passaremos para a caracterização topológica dos filmes, que foi de grande auxílio na visualização dos NTCs nas amostras.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

5.3.5.1 Nanocompósitos BH-Au_xAP₁₀(50)/NTCU_F

Nesta subseção serão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras do grupo BH-AuNPs.

A superfície da amostra BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F está mostrada na Figura 50, sendo mostrado nanotubos de carbono dispersos homogeneamente sem a obtenção de grandes aglomerados na amostra, em duas diferentes ampliações.

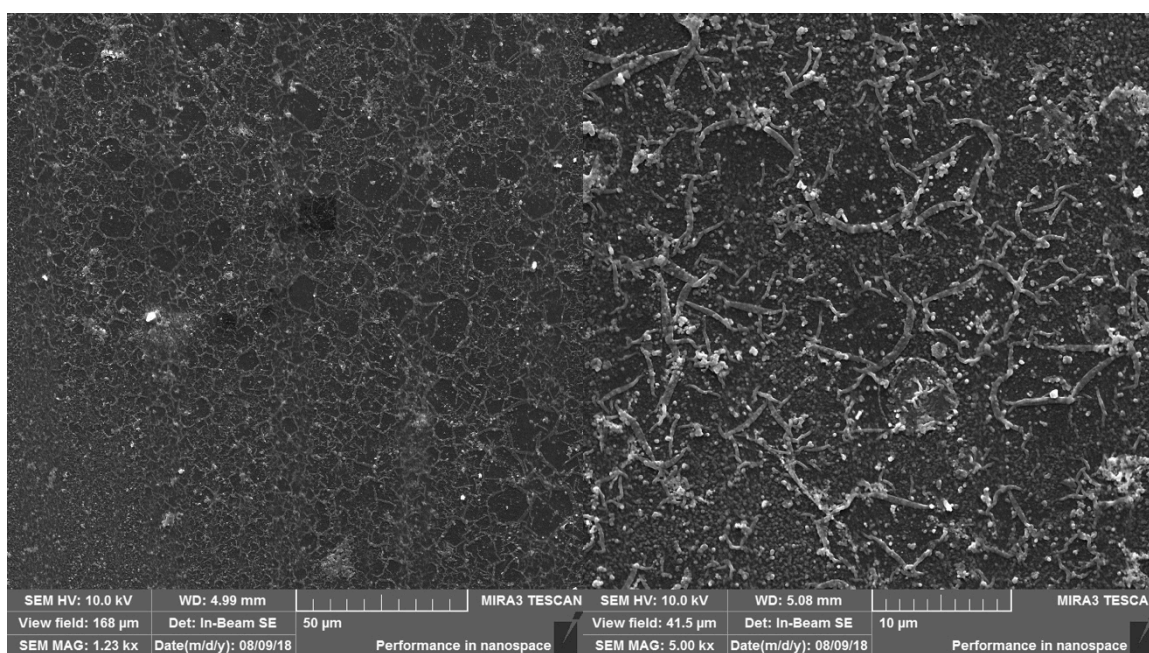


Figura 50: Imagens de MEV da superfície do filme BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

Análises em maiores valores de magnificação mostraram que em regiões ricas em AuNPs como na Figura 51, há pouco ou a ausência das nanoestruturas de carbono. Vale lembrar que o agente de acoplamento EDC-NHS possui uma forte interação com aminas primárias, ou seja, o NTCU_F poderia se ligar nas AuNPs ou em grupos aminos do APTES, não interagindo com NPs na superfície.

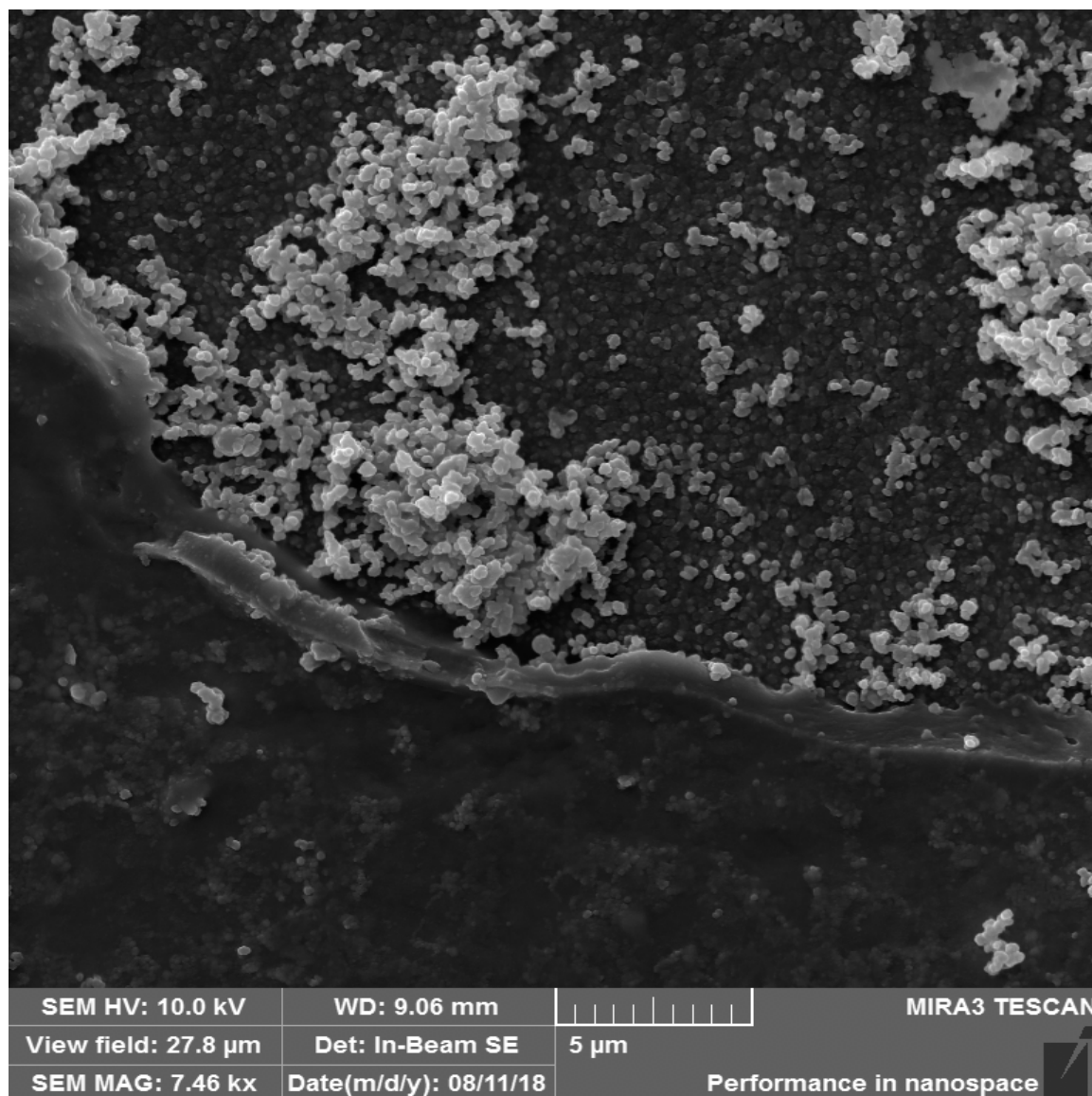


Figura 51: Imagens de nanopartículas de ouro no MEV da amostra BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Poucas regiões de aglomerações, como na Figura 52, contendo grandes quantidades de NTCs e AuNPs foram encontradas.

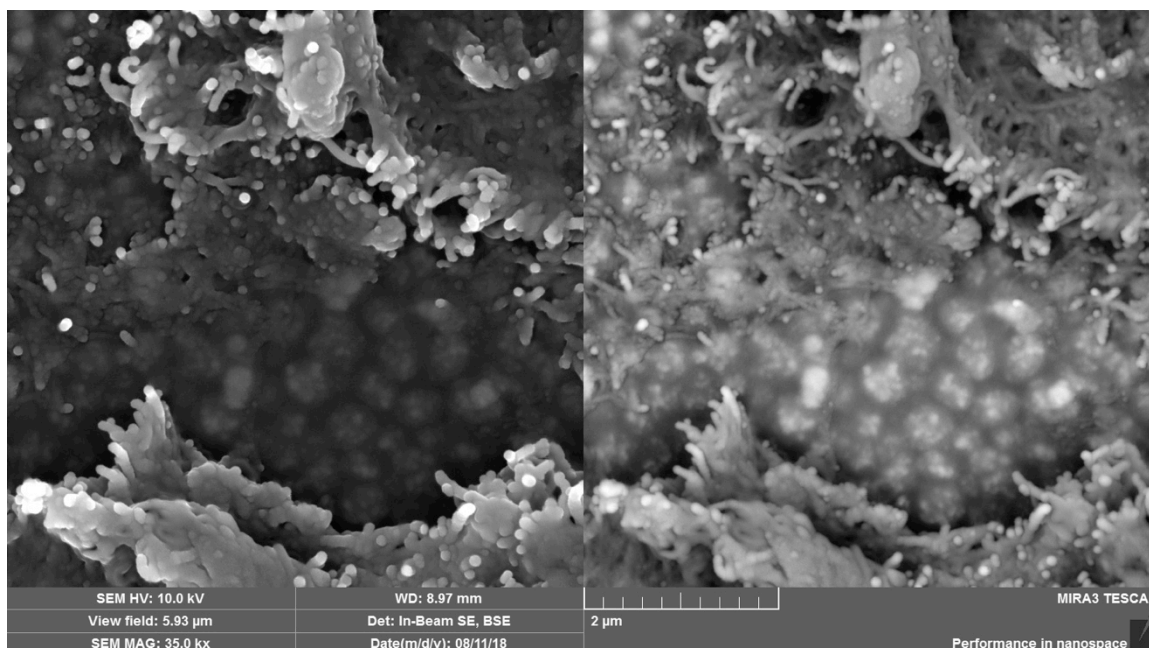


Figura 52: Imagens de MEV de aglomerados de NTCs em torno de AuNPs da amostra BHT-Au₂AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

A utilização de feixe de elétrons secundários (acima) permitiu ter uma noção da topografia e profundidade da imagem, notando-se como os NTCs estão envolvendo bolsas que aparentavam conter AuNPs. Entretanto, após utilizar o feixe de elétrons retroespalhados (a baixo) não foi possível distinguir as AuNPs no interior das “bolsas” pela falta de contraste dos materiais de diferentes números atômicos.

O mapeamento químico utilizando a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi realizado para a mesma região mostrada na Figura 52 e está apresentado na Figura 53. As zonas de maior densidade de carbono coincidiram com as regiões de aglomerações de nanotubos de carbono nos arredores da imagem. Os elementos de ouro e enxofre foram encontrados distribuídos por toda a amostra, resultado este esperado para um filme homogêneo de AuNPs e confirmou o sucesso na interação de Au e cisteamina no sistema.

O nitrogênio (que pode ser de origem do APTES, cisteamina ou éster-NHS) também foi encontrado distribuído por toda a amostra. O mapa deste elemento coincidiu com o mapa do oxigênio, em que ambos mostraram menores concentrações na zona inferior. O elemento de maior população foi o oxigênio e esta informação se repetirá para todas as amostras a seguir.

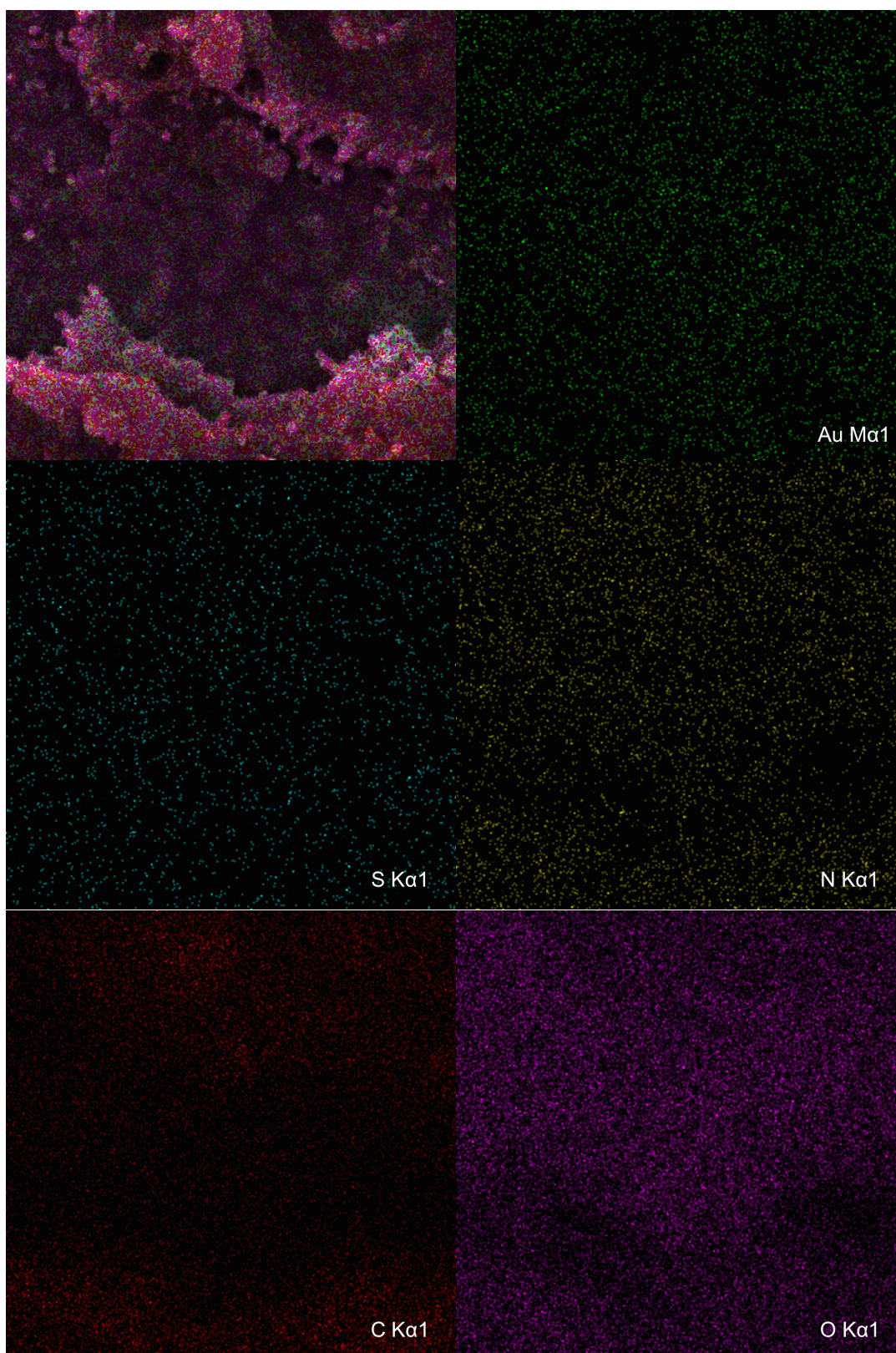


Figura 53: Mapeamento elemental da amostra BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

A visualização de NTCs na amostra BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F foi mais dificultada em função de uma provável baixa quantidade e por outro lado, estruturas

de ouro foram mais perceptíveis. A Figura 54 apresenta 4 imagens de MEV da superfície deste filme de nanocompósito, sendo ampliadas gradualmente. Os pontos mais claros foram atribuídos às AuNPs enquanto que, as estruturas como tubos foram atribuídos aos nanotubos de carbonos mais danificados e mais bem dispersos no filme.

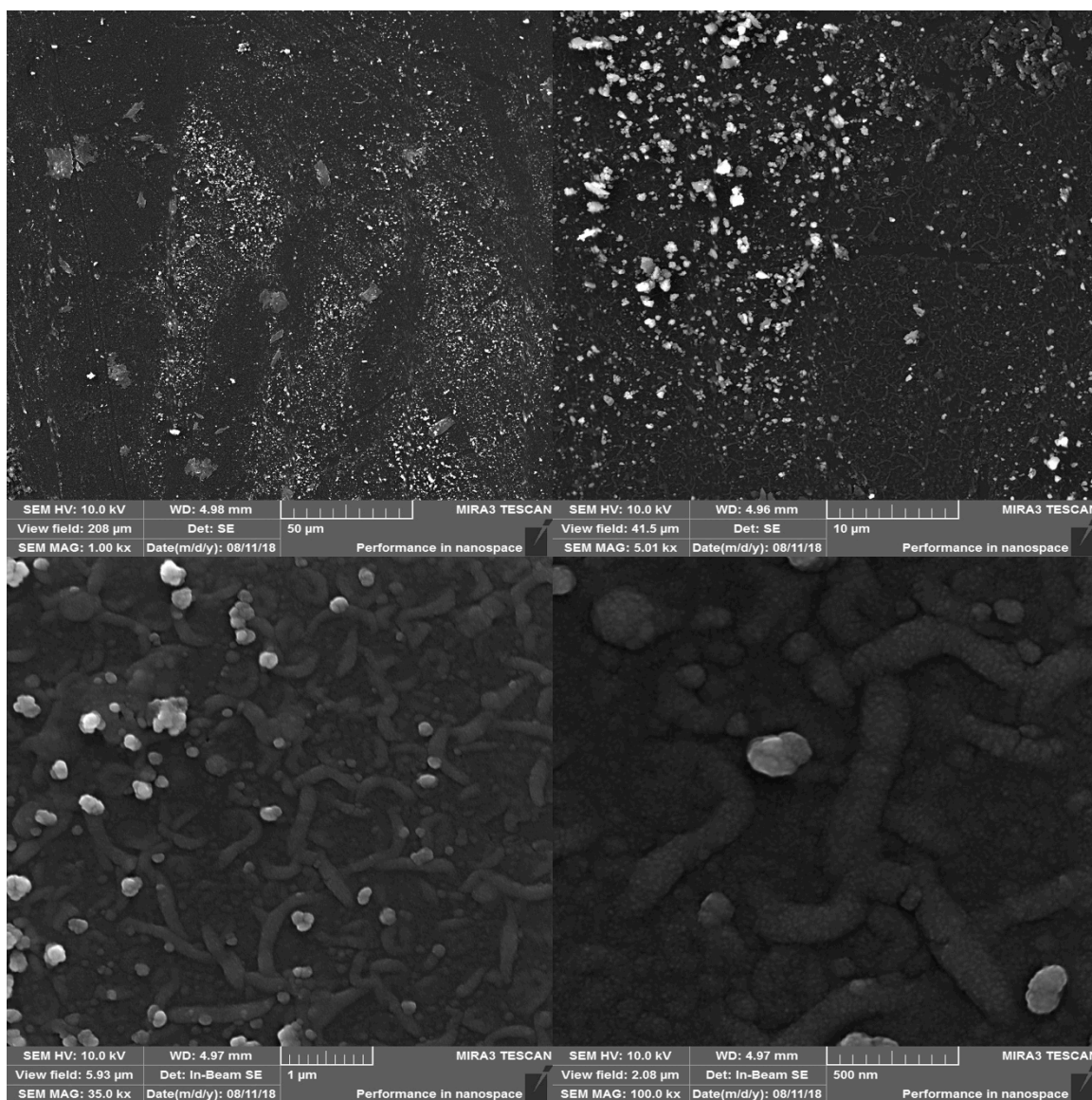


Figura 54: Imagens de MEV da superfície do filme BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 55 apresenta uma região de NTCs menos dispersos, portanto sendo ancorados em aglomerados aos filmes de AuNPs.

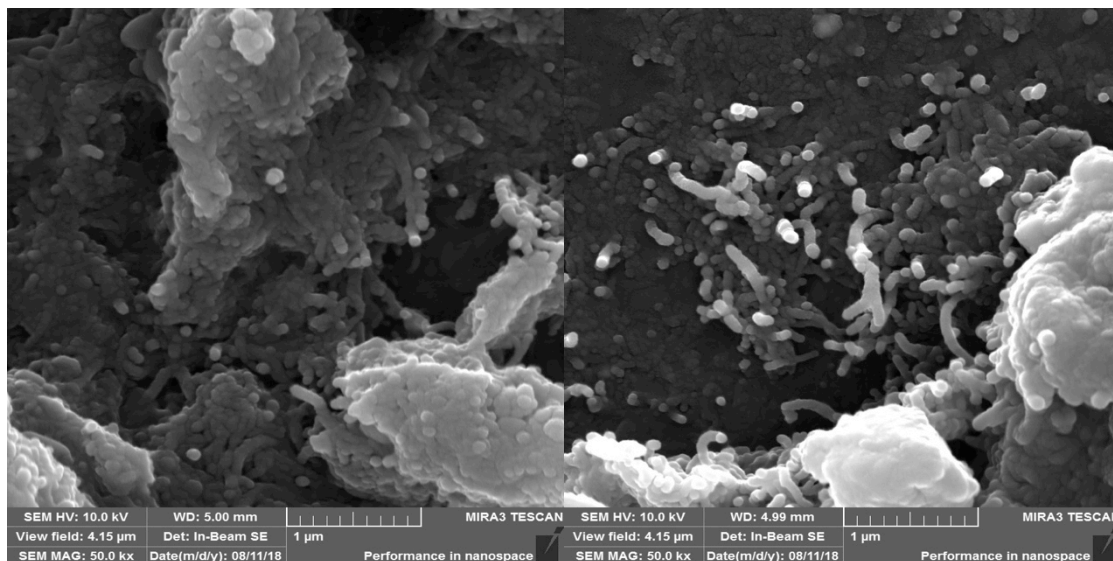


Figura 55: Aglomerados de NTCs da amostra BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F visualizada pelo MEV.

Fonte: Autoria própria (2019).

Em uma menor ampliação, a Figura 56 apresenta aglomerados de NTCs encontrados no nanocompósito e foi utilizada para o mapeamento elementar como mostrado na Figura 57. Com o feixe de elétrons secundários (Figura 56) foi possível detectar uma região rica em nanotubos de carbono na amostra BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F e densa em carbono através do EDS. Regiões com menor concentração de carbono foram atribuídas ao catalisador e impurezas vindas dos nanotubos.

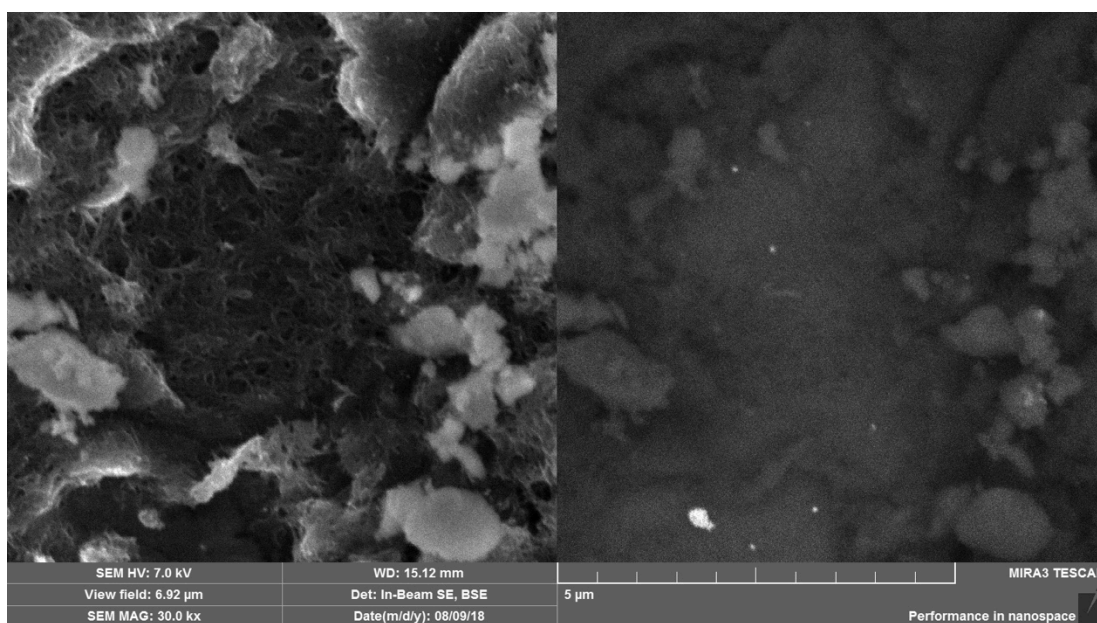


Figura 56: Imagens de MEV de NTCs ancorados em filmes de AuNPs DE BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

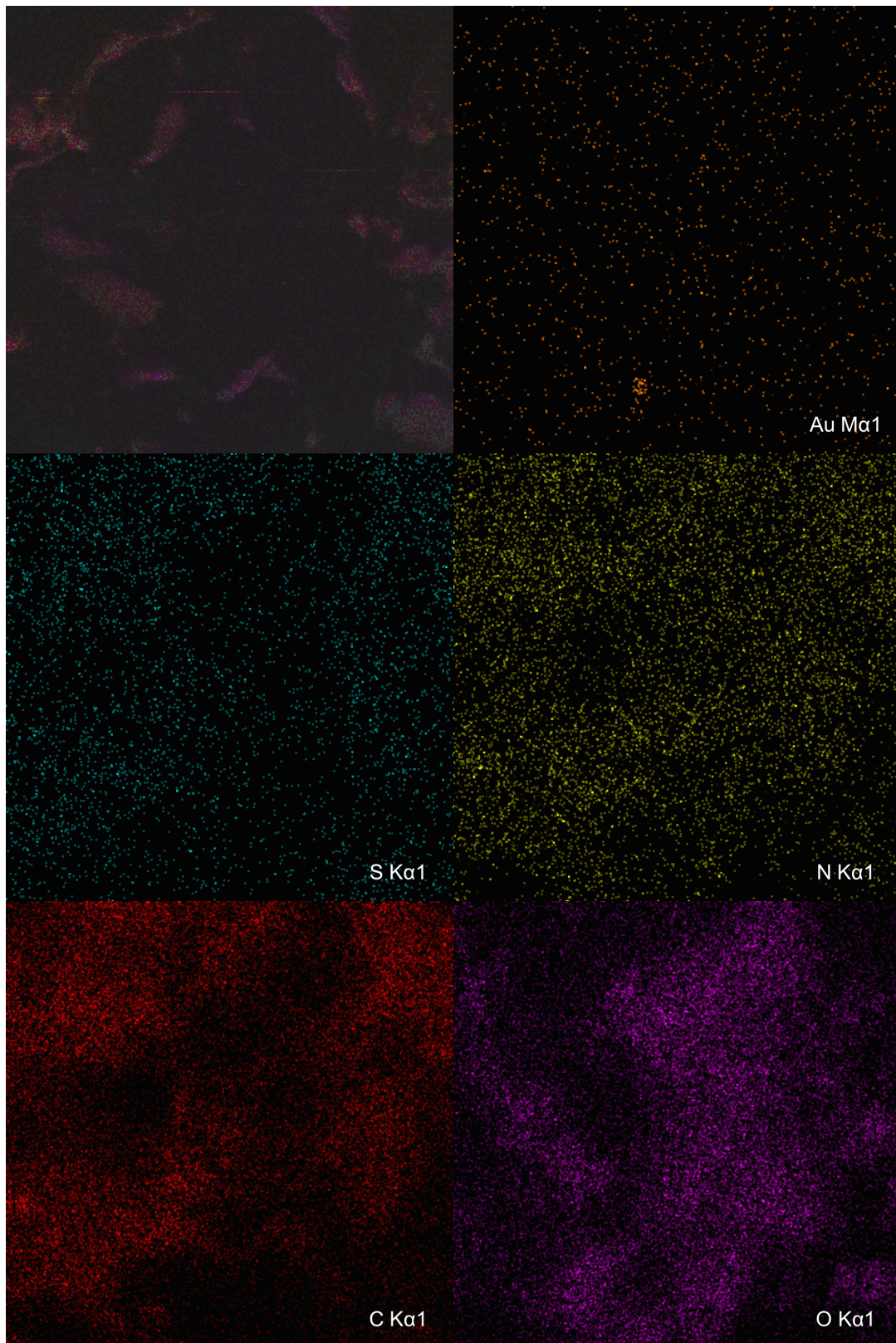


Figura 57: Mapeamento elemental da amostra BHT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Novamente o Au encontrou-se distribuído pela amostra através do filme de AuNPs. Os elétrons retroespalhados (Figura 56, à direita) permitiram diferenciar regiões concentradas de ouro (pontos claros), que concordou com o mapa do elemento. Os mapas de S e Au não coincidiram totalmente, mas ainda demonstram como a cisteamina interagiu com suas moléculas alvo e apresentou-se distribuída por toda a amostra.

Para a amostra de menor concentração de HAuCl_4 , $\text{BHT-Au}_4\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}_F$, além de nanopartículas de ouro, estruturas semelhantes a grandes pétalas de ouro foram encontradas ao longo do filme como mostrada na Figura 58.

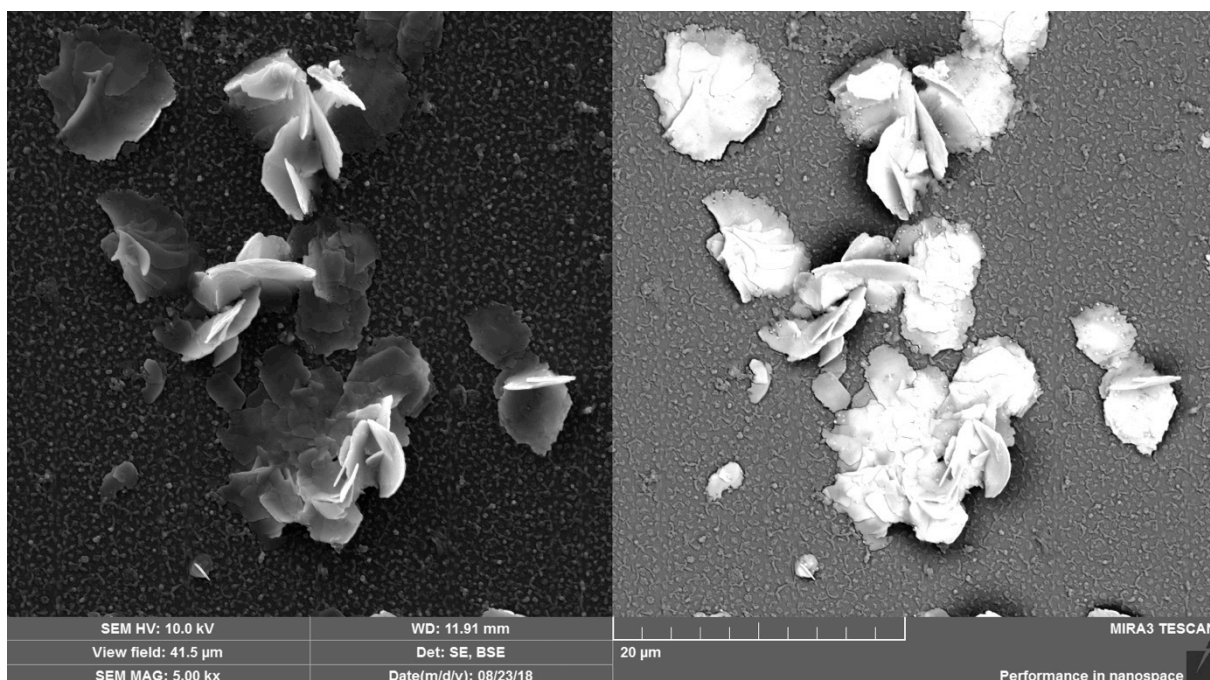


Figura 58: Imagens de MEV de estruturas de ouro da amostra $\text{BHT-Au}_4\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}$
Fonte: Autoria própria (2019).

Foram encontrados nesta amostra dois diferentes padrões na superfície do filme de nanocompósitos: estruturas como “grumos” de APTES (Figura 59) e NTCs ancorados (Figura 60). Esse último fora frequentemente encontrado na superfície das outras amostras de nanocompósitos enquanto que o primeiro aparecia juntamente com NTCs, raramente e isolados em regiões do filme.

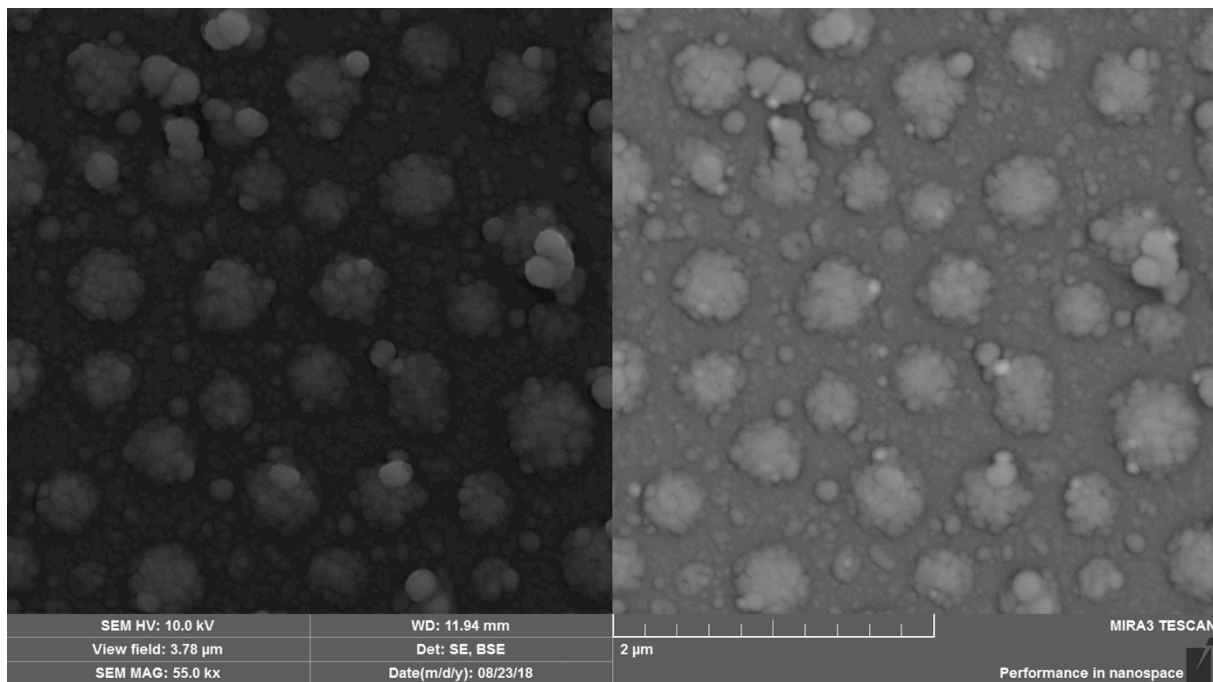


Figura 59: Imagens de MEV da superfície rugosa de APTES nas amostras BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

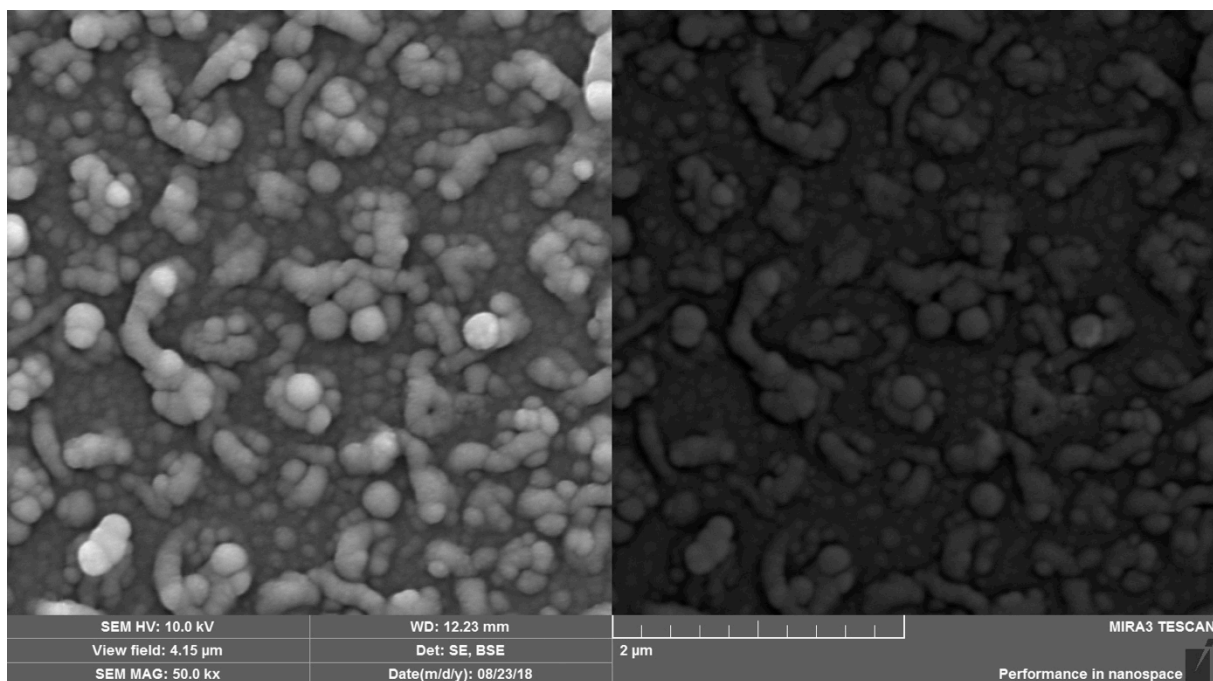


Figura 60: imagens de MEV da superfície com nanotubos de carbono ancorados na superfície de BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 61 mostra NTCs não funcionalizados (aglomerados e mais estreitos) no canto superior e esquerdo e NTCs funcionalizados dispersos e ancorados nos filmes de AuNPs. O mapeamento elemental pode ser visualizada na Figura 62.

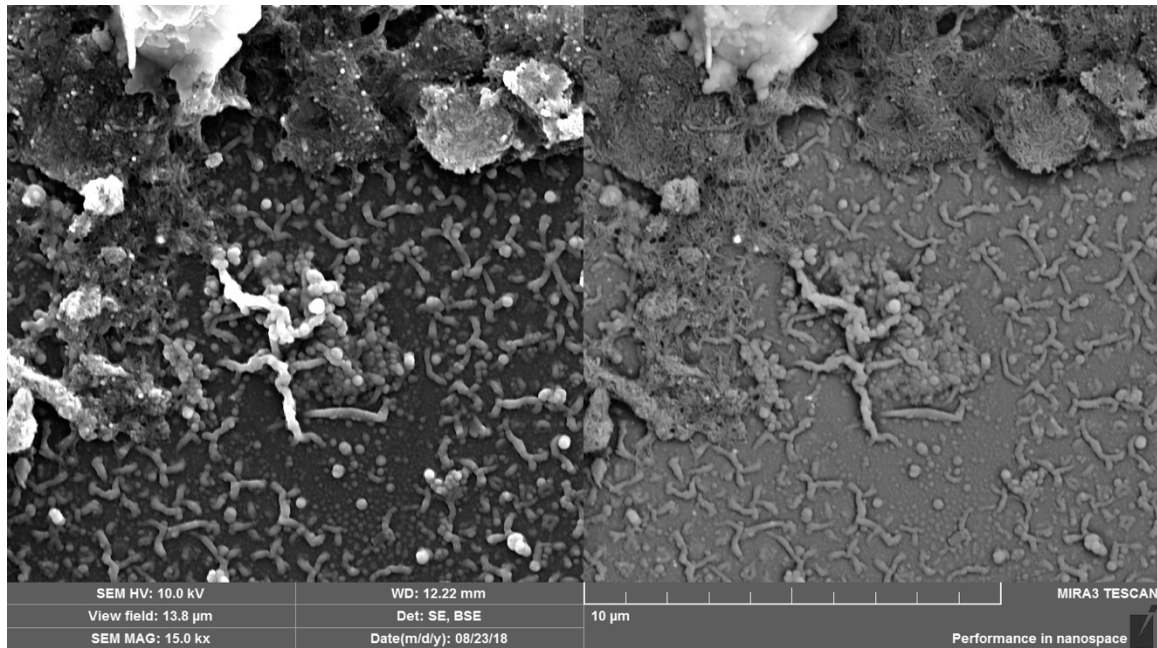


Figura 61: Imagem de MEV mostrando ouro, NTCs funcionalizados e não funcionalizados na amostra BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

A distribuição do ouro foi homogênea por todo o filme como esperado. O mesmo pôde ser observado para o enxofre, sugerindo sua maior interação. Aglomerados de NTCs no topo e centro da imagem obtiveram altas densidades de carbono. Notou-se que em regiões concentradas em carbono, possuía quantidades reduzidas em oxigênio.

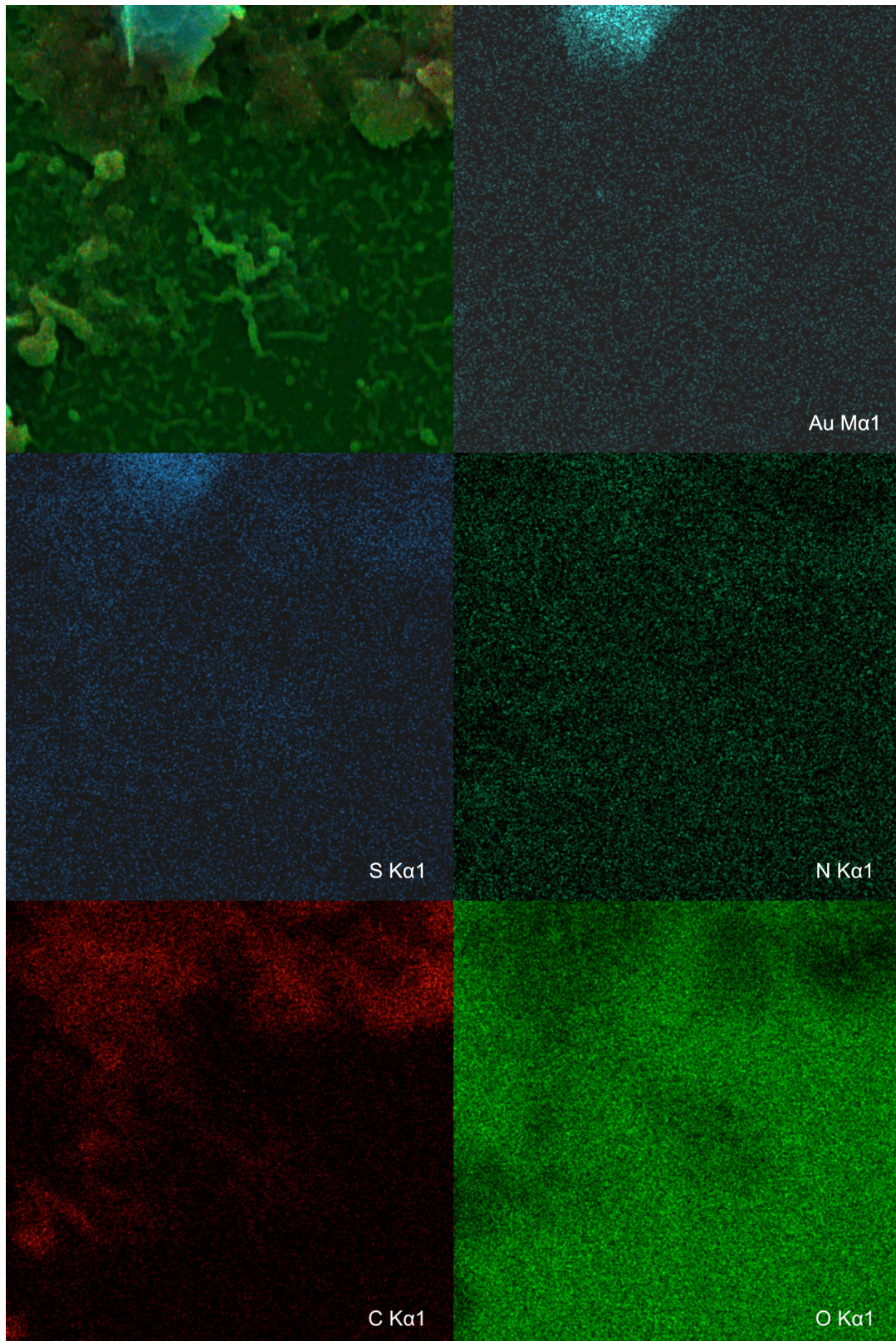


Figura 62: Mapa elementar da amostra BHT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

No geral, NTCs foram encontrados de dois modos: dispersos na superfície da amostra ou em aglomerados em regiões distintas. Isso mostra que, mesmo

formando uma dispersão estável de NTCs, isto não foi o suficiente quebrar todas as interações de van der Waals entre eles. Já os mapas elementares de enxofre mostram como a cisteamina esteve presente por todo o filme dos nanocompósitos, possivelmente pela sua forte interação com as AuNPs.

5.3.5.2 Filmes de nanocompósitos AAT-Au_xAP₁₀(50)/NTCU_F

A seguir serão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F e AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Do mesmo modo que as amostras BH-AuNP, a amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F apresentou indícios de nanotubos de carbono em sua superfície, como apresentada pela Figura 63.

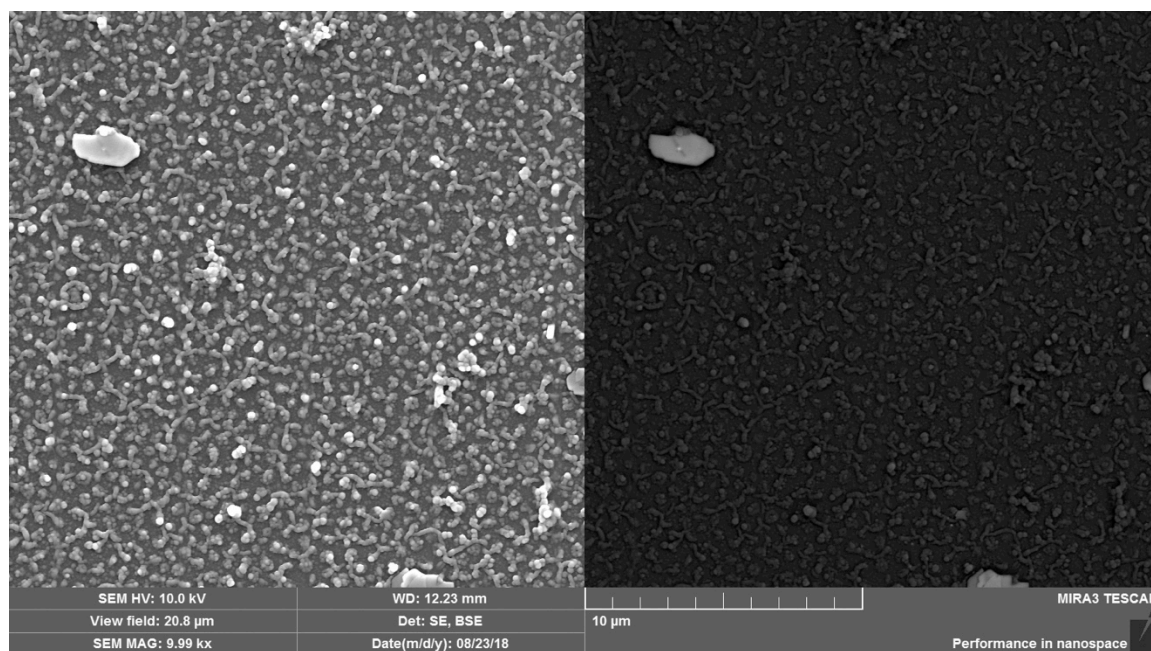


Figura 63: Imagem de MEV da superfície coberta de NTCs na amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F

Fonte: Autoria própria (2019).

As AuNPs na amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F cresceram com um padrão espacial diferenciado das demais amostras em determinadas regiões. Como apresentado na Figura 64, houve regiões semelhantes a fitas, onde nanopartículas cresceram em maior abundância.

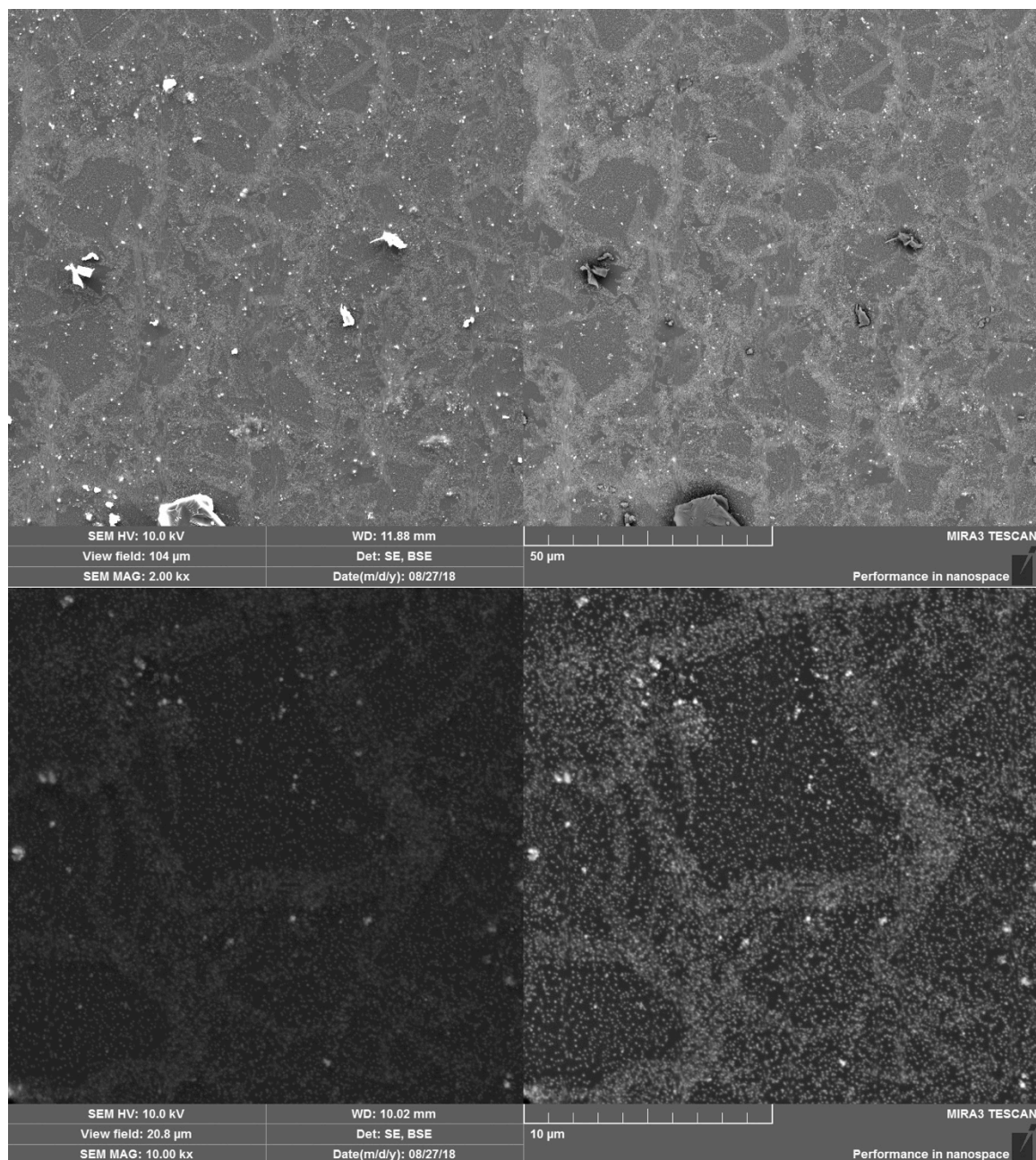


Figura 64: Imagem de MEV do padrão de crescimento de AuNPs na amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

Devido ao maior tamanho das nanoestruturas de ouro das AA-AuNPs, elas são mais visíveis no MEV do que as BH-AuNPs, entretanto não é possível observar seus formatos como mostra a Figura 65, em função da aglomeração também vistas nas imagens de MET anteriormente mostradas.

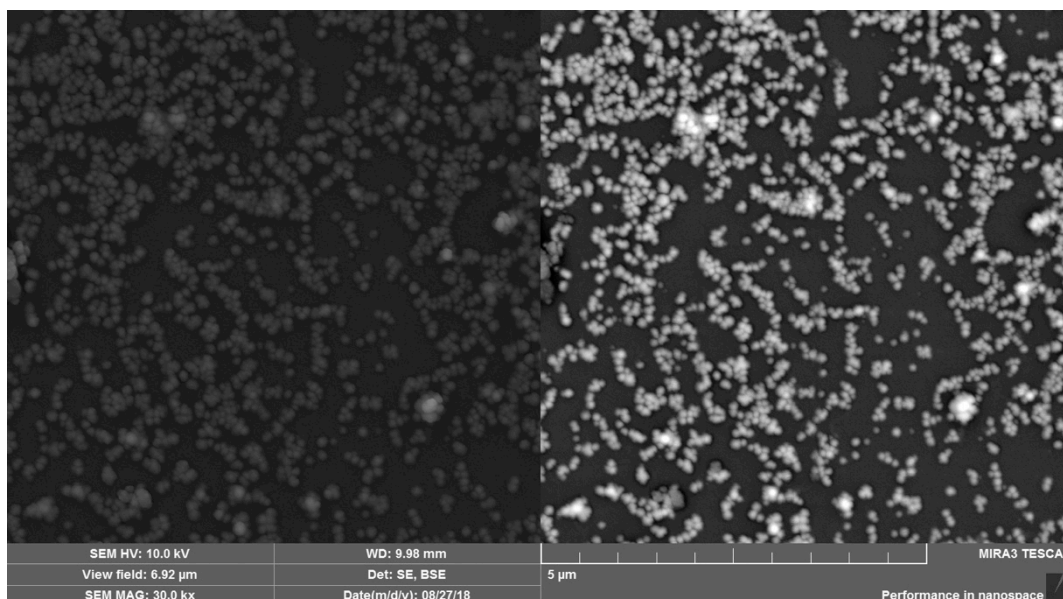


Figura 65: Imagens de MEV das AuNPs da amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Foi observado anteriormente, estruturas como pétalas para o ouro *bulk* nas amostras BH-AuNPs. Para AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F foram encontradas estruturas como prismas (Figura 66), sugerindo que o ácido ascórbico tenha influência no direcionamento do crescimento da nanopartícula. Porém o uso deste agente redutor não foi o suficiente para a formação de nanobastões de ouro, como visto nas imagens de microscopias eletrônicas de transmissão, e que somente após o tratamento térmico mais estruturas alongadas começaram a ser formadas, dando indício da grande proximidade das NPs nestas amostras.

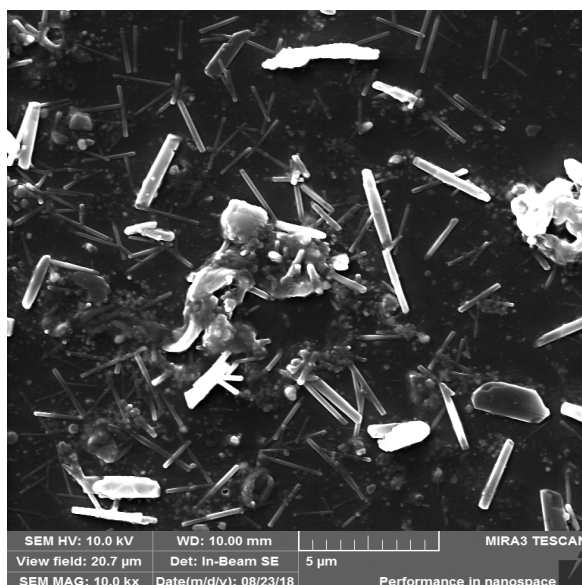


Figura 66: Imagem de MEV de ouro bulk nos filmes de AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 67 mostra AuNPs (canto inferior) e aglomerados de NTCs (canto superior). O contraste aqui para os dois tipos de feixes possíveis para a aquisição das imagens é mais intenso e observado para elétrons retroespalhados e foi possível notar contornos de NTCs em seus aglomerados e pontos claros para as AuNPs.

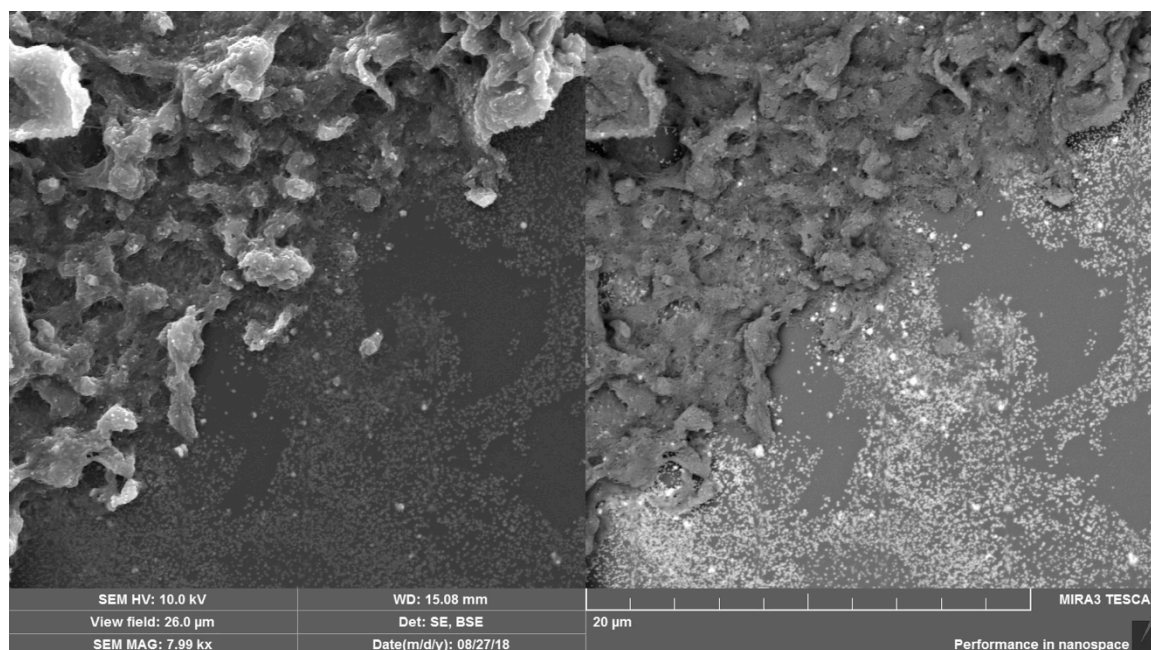


Figura 67: Imagem de MEV DE AuNPs e NTCs na amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando os mapas elementares de AAT-Au₃AP₁₀(50)/NTCU_F (Figura 68), fica evidente as regiões de AuNPs com grandes concentrações de ouro e as regiões de NTCs com grandes concentrações de carbono. Esses NTCs não apresentam grande grau de funcionalização individual mas sim no exterior de seus aglomerados.

O enxofre da cisteamina teve maior concentração nos nanotubos de carbono do que nas nanopartículas de ouro, resultado inesperado pela ordem de adição dos componentes (pois esta foi primeiro ligada aos filmes de AuNPs). Porém, ambos os ésteres-NHS dos NTCs e as AuNPs possuem forte interação com a cisteamina. Elementos como o nitrogênio e o oxigênio foram encontrados por toda a amostra.

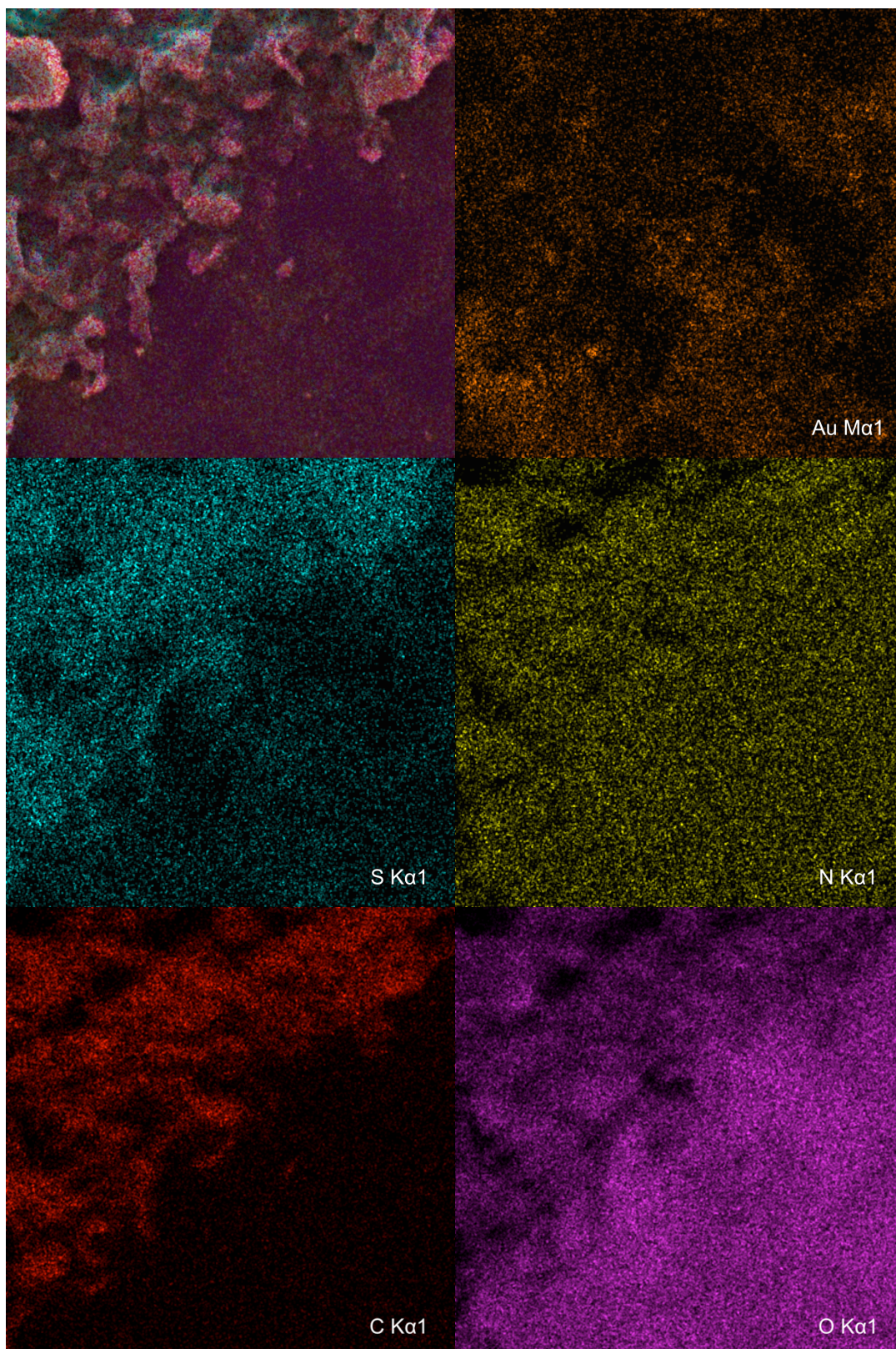


Figura 68: Mapas dos elementos Au, S, N, C e O da amostra AAT-Au₃AP₁₀(50)/ NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Estruturas de ouro cristalino *bulk* em formato de prismas também foram encontradas, porém em menor quantidade, na amostra de menor concentração de HAuCl_4 : AAT- $\text{Au}_4\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}_F$ (Figura 69).



Figura 69: Imagens de MEV de estruturas de ouro bulk em AAT- $\text{Au}_4\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}_F$.
Fonte: Autoria própria (2019).

Outra característica em comum, dessa vez para todas as amostras, foram os NTCs ancorados nos filmes de AuNPs. Na Figura 70, nanopartículas de ouro (pontos claros na imagem de feixe de elétrons retroespalhados) também são encontradas em regiões mais avantajada de nanotubos.

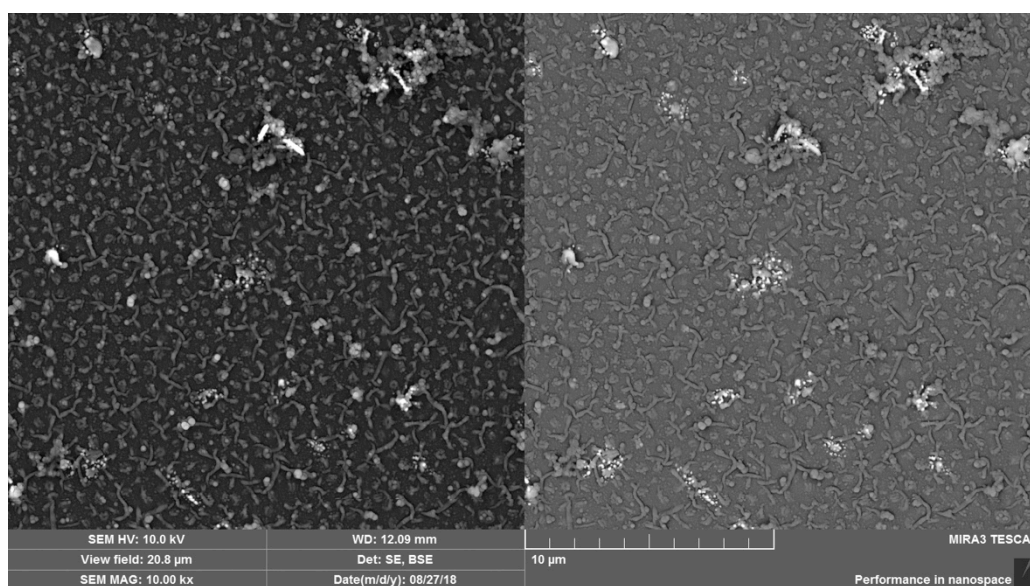


Figura 70: Imagem de MEV de NTCs ancorados nos filmes de AuNPs da amostra AAT- $\text{Au}_4\text{AP}_{10}(50)/\text{NTCU}_F$.
Fonte: Autoria própria (2019).

Aglomerados de NTCs ancorados foram vistos frequentemente para todas as amostras, sendo possível de se observar para AAT-Au₄AP₁₀(50)/ NTCU_F na Figura 71.

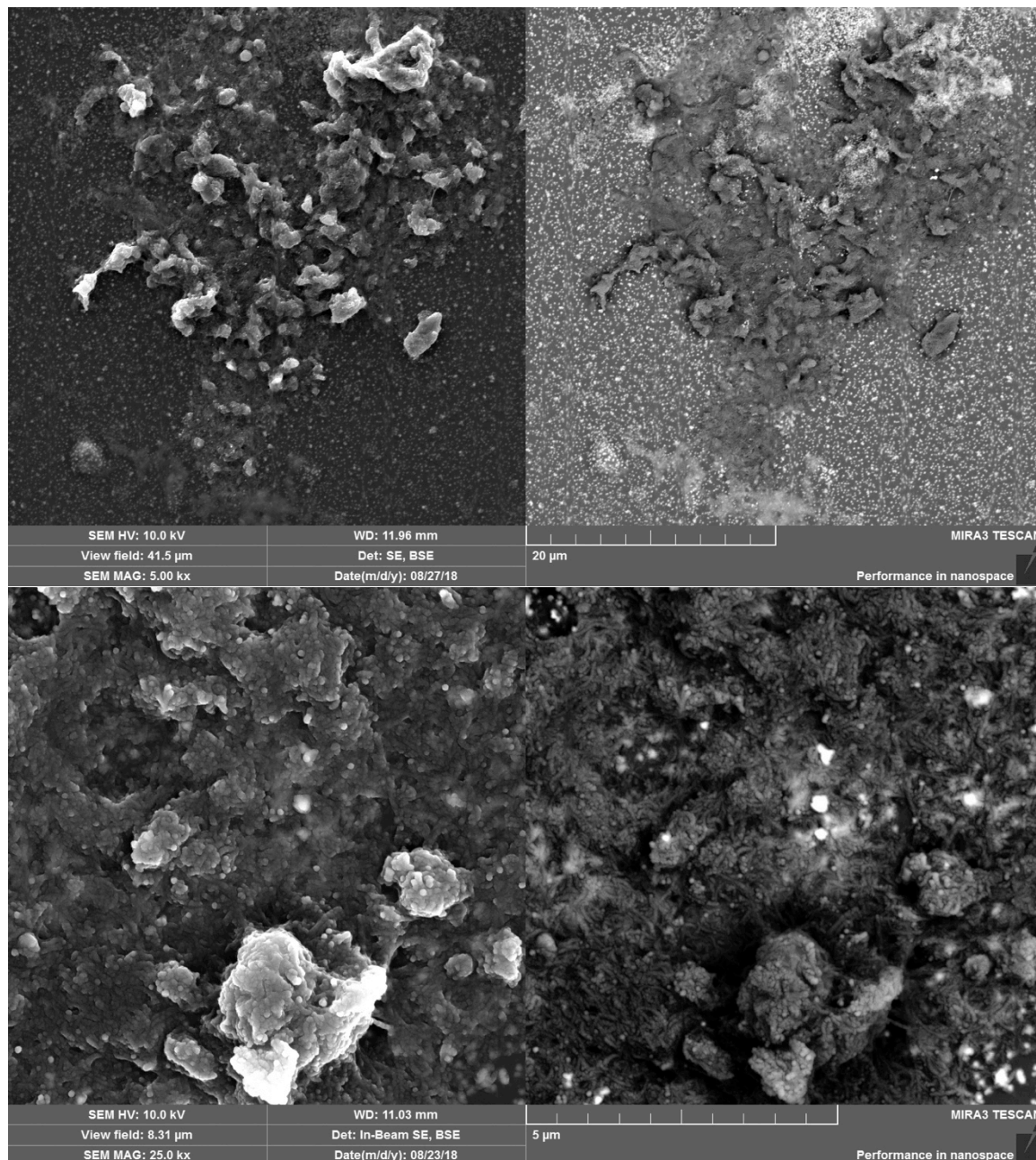


Figura 71: Imagens de MEV de aglomerados de NTCs ancorados em filmes de AuNPs da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/ NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

A região mostrada na Figura 72 foi utilizada para EDS (Figura 73). Pontos claros (Figura 73) corresponderam aos de maior concentração de ouro, enquanto que na região inferior, de aglomerados de NTCs, foram obtidas as maiores quantidades de carbono na amostra. Enxofre foi encontrado por toda a amostra,

portanto a cisteamina foi ligada ao carbono e/ou ouro, mas ainda foi mais densa na região dos NTCs.

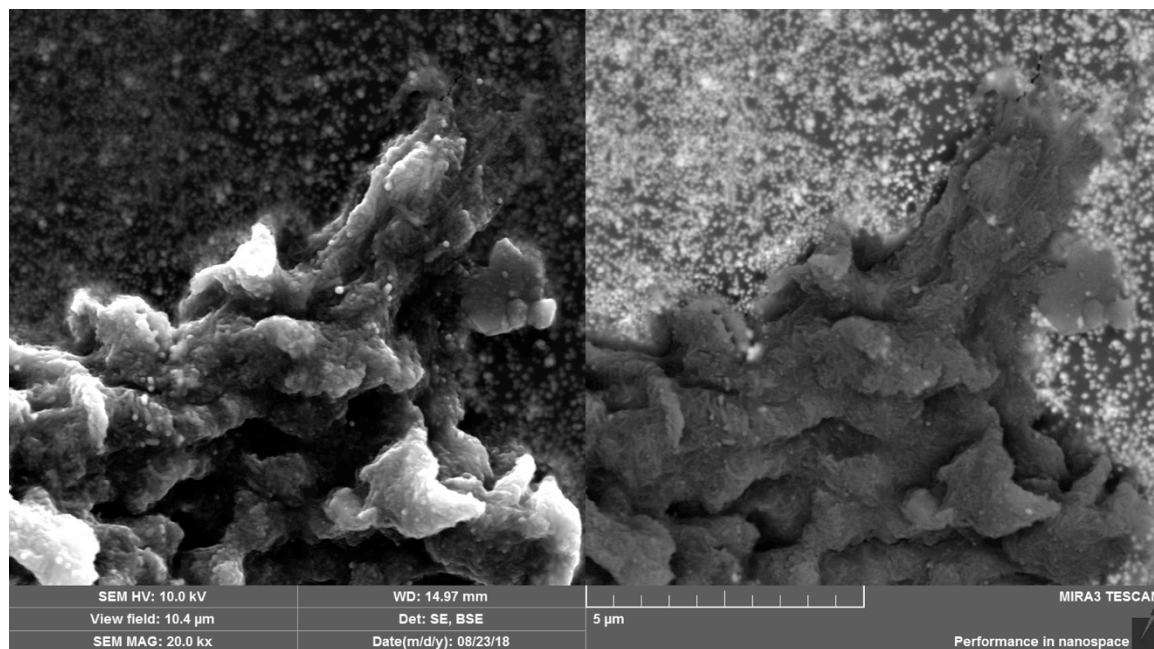


Figura 72: Imagens de MEV de NTCs ancorados em filmes de AuNPs da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/NTCU_F.

Fonte: Autoria própria (2019).

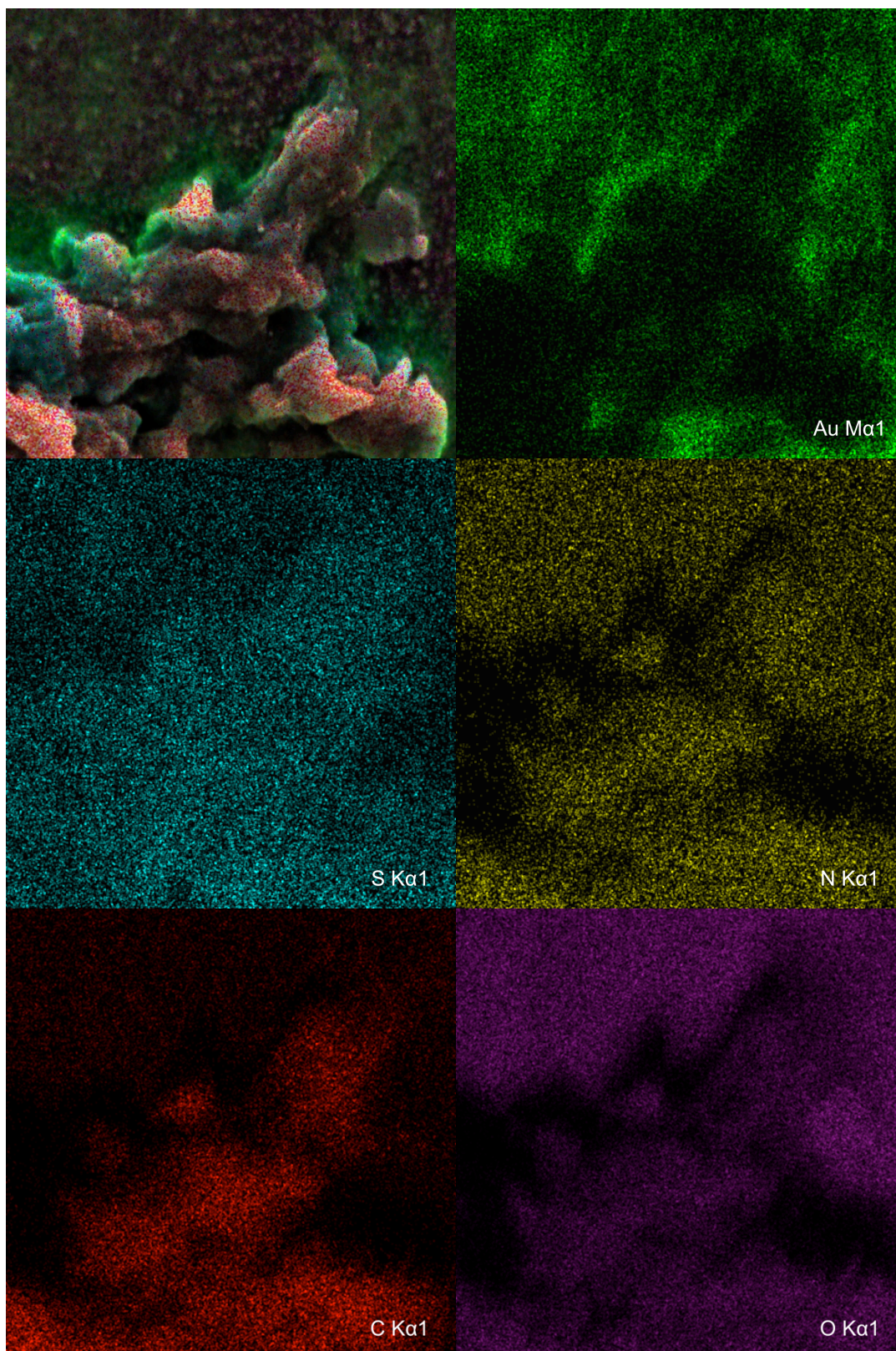


Figura 73: Mapas dos elementos Au, S, N, C e O da amostra AAT-Au₄AP₁₀(50)/ NTCU_F.
Fonte: Autoria própria (2019).

Nanotubos de carbono foram encontrados novamente em todas as amostras dispersos na superfície ou aglomerados. O enxofre, da cisteamina, apresentou

interações tanto com os NTCs quanto com as AuNPs, o que pôde ser observado durante a análise de EDS e pode ser um indicativo no sucesso da funcionalização dos NTCU_F.

Por fim, foi mostrado o sucesso na ancoragem de NTCs nos filmes de AuNPs suportadas em substrato de sílica através da presença das bandas D e G na espectroscopia Raman e modulações na banda plasmônica do ouro entre as regiões do espectro de 550 a 570 nm e 700 a 820 para os dois grupos de filmes de AuNPs, respectivamente de BH-AuNPs e AA-AuNPs, obtidas. Assim, fica claro que as amostras desenvolvidas no decorrer deste trabalho são candidatas fantásticas para uso em dispositivos que envolvam suas propriedades ópticas.

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanocompósitos de filmes de nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono ancorados foi obtida com sucesso. Para este trabalho foram sintetizados dois filmes de nanopartículas que apresentaram diferentes propriedades ópticas (devido ao formato e organização de suas nanopartículas) com a modificação do agente redutor (boroidreto de sódio e ácido ascórbico) em sua rota química.

Através de modificações da variação de parâmetros experimentais (concentração dos reagentes, tratamento térmico etc.) foi possível obter filmes de AuNPs de melhor qualidade. A formação de uma camada estável de APTES, comprovou ser fundamental para as etapas seguintes, conferindo-lhe maior resistência, aderência e homogeneidade ao filme de nanocompósitos. Um controle total sobre essa etapa ainda não foi obtido, porém os efeitos de destacamento do filme foram mitigados após o tratamento térmico, que demonstrou ser indispensável para uma melhor aderência do APTES e além disso, conseguiu-se ainda alterar propriedades ópticas das nanopartículas com tal tratamento.

As amostras AA-AuNPs apresentaram desvios do formato esférico e a possibilidade de se obter nanobastões de ouro através de aperfeiçoamentos na rota sintética utilizada. O desafio está no controle uniforme do formato das nanopartículas, o que permitiria bandas plasmônicas mais definidas e delgadas, além de uma maior reprodutibilidade.

Outra etapa importante foi a pré sonicação para ativação dos nanotubos de carbono. A técnica de oxidação utilizada aqui, somente com peróxido de hidrogênio, é branda comparada às demais existentes e não foi suficiente para separar completamente os aglomerados de nanotubos de carbono. Entretanto, não foi observado o rompimento das paredes do nanotubo com este método, mantendo assim suas propriedades importantes preservadas. Portanto, a união da etapa de sonicação e oxidação do nanotubo, permitiu uma maior funcionalização e ancoragem nos filmes de nanopartículas, que pôde ser observado visualmente e verificado em todas as técnicas de caracterização.

O tratamento térmico permitiu um deslocamento gradual (em relação a duração do tratamento) de até 109 nm para menores comprimentos de onda para

AAT-Au₄AP₁₀(50). Outra modulação na banda plasmônica foi após adição de nanotubos de carbono da qual foi obtido um deslocamento para maiores comprimentos de onda de até 63 nm para a mesma amostra. Resultados semelhantes foram observados para as amostras BH-AuNPs, em que os deslocamentos foram menores e sempre para maiores comprimentos de onda.

O controle dessa propriedades é extremamente interessante para sua aplicação em sensores, visto que para uma mesma rota sintética foi possível obter deslocamentos da banda plasmônica com a variação do tempo do tratamento térmico em uma temperatura inferior às encontradas na literatura. Esses deslocamentos aumentam a possibilidade de controlar a banda plasmônica para o comprimento de onda desejado para futuras aplicações em dispositivos.

Finalmente, os nanocompósitos sintetizados neste trabalho atingiram seus objetivos e aumentaram a possibilidade de exploração em diferentes e controláveis comprimentos de onda, na região do visível e infravermelho próximo, com a utilização de somente dois nanomateriais em conjunto: as nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono, o que abre o leque de aplicações pela presença dessas espécies e interação entre si.

7 PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

OS nanocompósitos de nanotubos de carbono ancorados nos filmes de nanopartículas foram obtidos, porém algumas das características do filme que podem e devem ser melhoradas são a adesão e a homogeneidade do nanocompósito. A formação de uma camada homogênea e bem aderida do silanizante permitiria tempos maiores de submersão em soluções o que proporcionaria, por exemplo, nanotubos de carbono mais igualmente distribuídos.

A silanização do APTES é complexa e com diversas variáveis que podem atrapalhar a formação da camada desejada. Novos estudos podem ser direcionados para um melhor controle da formação de uma mono ou multicamada. Uma sugestão seria o uso de APTES anidro, uma vez que a água é o catalisador de sua principal reação.

Estudos sobre a estabilidade do organosilano 3-aminopropiltriétoxissilano nos filmes de nanopartículas poderiam ser realizados para maior homogeneidade e reprodutibilidade das amostras e uma opção seria com o auxílio da técnica de microscopia de força atômica e testes para verificação de ângulos de contato, que permitiria indicar o arranjo do APTES e se esta está envolvida no destacamento do filmes, como já mencionado anteriormente a interação da APTES com os grupos silanóis da sílica e sua polimerização são fatores que afetam a qualidade do filme.

Os filmes de nanocompósitos, reduzidos por boroidreto e ácido ascórbico, demonstraram propriedades ópticas interessantes e diferentes entre si, como os máximos de bandas plasmônicas abrangendo entre 530 a 560 nm e 700 a 840 nm, respectivamente. Esses diferentes comprimentos de onda podem permitir o sensoriamento de moléculas detectadas nessas regiões.

Por fim, os filmes AA-AuNPs apresentaram as maiores modificações da banda plasmônica, porém, como observadas nas imagens de microscopia sua morfologia foi muito variada. Embora após o tratamento térmico, sua estrutura foi modificada e em sua maioria foram observadas estruturas alongadas semelhantes aos nanobastões, ainda há espaço na metodologia para padronizar os seus formatos e até a formação de nanobastões, como por exemplo a inclusão de agentes direcionadores de crescimento como o brometo de cetiltrimetilamônio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACRES, R. G. et al. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6289–6297, 2012.

ALLSOP, T. et al. Photonic gas sensors exploiting directly the optical properties of hybrid carbon nanotube localized surface plasmon structures. **Light: Science & Applications**, v. 5, n. 2, p. 1–8, 2016.

ATIEH, M. A. et al. Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2010, n. March 2017, p. 1–9, 2010.

ATWATER, H. A. The Promise of Plasmonics. **Scientific American**, p. 56–63, 2007.

BEN HADDADA, M. et al. Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces: Amine- vs thiol-terminated silane. **Gold Bulletin**, v. 46, n. 4, p. 335–341, 2013.

BORSOOK, H.; KEIGHLEY, G. Oxidation-reduction potential of ascorbic acid (Vitamin C). **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v. 19, n. Vitamin C, p. 875–878, 1933.

BROWN, K. R.; FOX, A. P.; NATAN, M. J. Morphology-Dependent Electrochemistry of Cytochrome *c* at Au Colloid-Modified SnO₂ Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 5, p. 1154–1157, 1996.

BRUS, L. E. Electron – electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence o. **J. Chem. Phys.**, v. 80, n. 9, p. 8, 1984.

BRUST, M. et al. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 801–802, 1994.

BUENO, W. A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. 1. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.

BURSILL, L. A. et al. Surface plasmon observed for carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 49, n. 4, p. 2882–2887, 1994.

CAETANO, F. R. et al. Gold nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes produced by biphasic modified method and dopamine sensing application. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, p. 43–50, 2017.

CHAKOLI, A. N. et al. Enhanced oxidized regenerated cellulose with functionalized multiwalled carbon nanotubes for hemostasis applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 94, p. 52372–52378, 2014.

CHEN, Q. et al. Photothermal therapy with immune-adjuvant nanoparticles together with checkpoint blockade for effective cancer immunotherapy. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–13, 2016.

COUNCIL, N. R. Chemical Sensors. In: **Expanding the Vision of Sensor Materials**. Washington, DC: The National Academies Press, 1995.

DAI, H. et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. **Nature**, v. 384, n. 6605, p. 147–150, 1996.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology,. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293–346, 2004.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.

DUFF, D. G.; BAIKER, A.; EDWARDS, P. P. A new hydrosol of gold clusters. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 272, n. 1, p. 96, 1993.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145–181, 1857.

FAROOQ, M. U. et al. Gold Nanoparticles-enabled Efficient Dual Delivery of Anticancer Therapeutics to HeLa Cells. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018.

FEYNMAN, R. There's Plenty of Room at the Bottom. **Engineering and Science**, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960.

FILHO, A. G. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

FISSAN, H. et al. Total surface area concentration measurements of nanoparticles in gases with an electrical sensor. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 84, n. 3, p. 365–372, 2012.

FONTES, A. M. “**Biotemplates**” para Automontagem de Nanopartículas de Ouro: Buscando Inspiração na Natureza para Sintetizar Estruturas Complexas. 2012. 108 p. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Federal da Bahia, Salvador.

FU, D. et al. Differentiation of Gas Molecules Using Flexible and All-Carbon Nanotube Devices. **The Journal of Physical Chemistry C Letters**, v. 112, p. 650–653, 2008.

GAO, C. et al. The new age of carbon nanotubes: an updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. **Nanoscale**, v. 4, n. 6, p. 1948–63, 2012.

GHOSH, P. et al. Gold nanoparticles in delivery applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1307–1315, 2008.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. **Chem. Rev.**, v. 107, n. 11, p. 4797–4862, 2007.

GIMENO, M. C. The Chemistry of Gold. In: **Modern Supramolecular Gold Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

GRABAR, K. C. et al. Preparation and Characterization Monolayers. **Anal. Chem. Anal. Chem. J. A In Advances in Spectroscopy**, v. 67, n. 4, p. 1217–1225, 1995.

GUPTA, V. K.; SALEH, T. A. Synthesis of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation. BIANCO, S. (Ed.). **Carbon Nanotubes - From Research to Applications**. Rijeka: Intech, 2011. p. 368.

HARUTA, M. et al. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. **Chemistry Letters**, p. 405–408, 1987.

HEIDEMANN, B. R. et al. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. **Applied Optics**, v. 54, n. 27, p. 8192–8197, 2015.

HIPPERT, F. et al. **Neutron and X-ray spectroscopy**. Dordrecht: Springer, 2006.

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

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation.” **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534–534, 28 Aug. 2011.

HU, L. et al. Facile preparation of water-soluble hyperbranched polyamine functionalized multiwalled carbon nanotubes for high-efficiency organic dye removal from aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.

HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. **Advanced Materials**, v. 13, n. 18, p. 1389–1393, 2001.

JØRGENSEN, B. et al. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 332–337, 2007.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications**. v. 111. Berlin: Springer, 2008.

JUNG, H.-S.; MOON, D.-S.; LEE, J.-K. Quantitative Analysis and Efficient Surface Modification of Silica Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–8, 2012.

KHOURY, C. G.; VO-DINH, T. Gold Nanostars For Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 48, p. 18849–18859, 2008.

KLIMPOVUZ, C. R. **Síntese de nanopartículas de ouro em substrato de sílica por diferentes rotas sintéticas , com posterior deposição de polímero luminescente para aplicação em sensores ópticos.** 2017, 95 p. Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharel em Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

KROTO, H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.

KYAW, H. H. et al. Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 2345–2353, 2015.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LEE, E. G. et al. Carbon nanotube-assisted enhancement of surface plasmon resonance signal. **Analytical Biochemistry**, v. 408, n. 2, p. 206–211, 2011.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa.** 5. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.

LEFF, D. V; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Organically-Soluble Gold Nanocrystals Functionalized with Primary Amines. **Langmuir**, v. 12, n. 20, p. 4723–4730, 1996.

LIN, Y. et al. Multicolor Colormetric Biosensor for the Determination of Glucose based on the Etching of Gold Nanorods. **Nature Publishing Group**, n. September, p. 1–7, 2016.

LIU, X. et al. Surface-Mediated Self-Coupling of Ethanol on Gold. **Journal of American Chemical Society**, v.131, p. 5757–5759, 2009.

LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: Formation and Color. **Materials Today**, v. 7, n. 2, p. 26–31, 2004.

LIZ-MARZÁN, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, n. 1, p. 32–41, 2006.

LOMANT, A. J.; FAIRBANKS, G. Chemical Probes of Extended Biological Structures : Synthesis and Properties of the Cleavable Protein Cross-linking Reagent [35S] Dithiobis (succinimidyl propionate). **Journal of Molecular Biology**, v. 104, p. 243–261, 1976.

MACIEL, I. O. et al. The two peaks G' band in Carbon nanotubes. **Physica Status Solidi B**. v. 245, n. 10, p. 2197–2200, 2008.

MATSUI, T. et al. Accurate Standard Hydrogen Electrode Potential and Applications to the Redox Potentials of Vitamin C and NAD / NADH. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, p. 369-376, 2015.

MAYER, K. M.; HAFNER, J. H.; ANTIGEN, A. À. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3828–3857, 2011.

MCDONAGH, C.; BURKE, C. S.; MACCRAITH, B. D. Optical chemical sensors. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 400–422, 2008.

MEINOL, K. **Nanotubos de carbono ancorados em filmes de nanopartículas de ouro para utilização em sensores ópticos**. 2015. 73 p. Trabalho de Conclusão do Curso de Bacharel em Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

MOORE, G. Progress In Digital Integrated Electronics. **IEEE Solid-State Circuits Newsletter**, v. 20, n. 3, p. 36–37, 2006.

MORAES, R. A. et al. The Effect of Different Chemical Treatments on the Structure and Stability of Aqueous Dispersion of Iron- and Iron Oxide-Filled Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p. 2191–2201, 2011.

NANTO, H.; STETTER, J. R. Introduction to Chemosensors. In: PEARCE, T. C. et al. **Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, OF THE N. A. A Review of the National Nanotechnology Initiative. In: **A Matter of Size: Triennial review of the national nanotechnology initiative**. 1. ed. Washington: The National Academies Press, 2006.

OLDENBURG, S. . et al. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, n. 2–4, p. 243–247, 1998.

OLIVEIRA, M. M. **Obtenção de Nanocompósitos de Óxidos Semicondutores Inseridos em Vidro Poroso Vycor via Decomposição de Precursores Metalorgânicos**. 2000. 109 p. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de Prata e seus Nanocompósitos com Polianilina: Síntese, Caracterização e Propriedades**. 2005. 167p. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ORTH, E. S. et al. Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v. 61, p. 543–550, 2013.

OSORIO, A. G. et al. H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2485–2489, 2008.

OZHIKANDATHIL, J.; BADILESCU, S.; PACKIRISAMY, M. Plasmonic Gold Decorated MWCNT Nanocomposite for Localized Plasmon Resonance Sensing. **Scientific Reports**, v. 5, n.13181, p. 1-11, 2015.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABA, Y. J. Attachment of 3-Aminopropyl triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 12963–12971, 2008.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PEREIRA, J. DE C. **Crescimento de Nanopartículas de Ouro em Substrato de Sílica Para Futura Aplicação em Sensores Ópticos**. 2013. 92 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel em Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

POSTHUMUS, W. et al. Crosslinking by polycarbodiimides. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 231–236, 2007.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. **Journal of Catalysis**, v. 176, p. 552–560, 1998.

QIAO, B. et al. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Applied Surface Science**, v. 351, p. 646–654, 2015.

RODRÍGUEZ-LORENZO, L. et al. Surface Enhanced Raman Scattering Using Star-Shaped Gold Colloidal Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 16, p. 7336–7340, 2010.

RONCONI, C. M. **Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos**. 2002. 147 p. Tese de Doutorado em Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SABRI, N. et al. Toward Optical Sensors : Review and Applications. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 423, p. 1–8, 2013.

SALVATIERRA, R. V. **Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido : Síntese , caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. 2014. 151 p. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SARDAR, R. et al. Gold nanoparticles: Past, present, and future. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 13840–13851, 2009.

SCHWEIZER, D. K.; EIGLER, E. K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. **Nature**, v. 344, 1990.

SEO, Y. S. et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol with gold nanoparticles synthesized by caffeic acid. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 7, p. 1-11 2017.

SHAGAN, A. et al. Near-Infrared Light Induced Phase Transition of Biodegradable Composites for On-Demand Healing and Drug Release. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 4, p. 4131–4139, 2018.

SHARMA, A. K.; JHA, R.; GUPTA, B. D. Fiber-Optic Sensors Based on Surface Plasmon Resonance: A Comprehensive Review. **IEEE Sensors Journal**, v. 7, n. 8, p. 1118–1129, 2007.

SHI, C. et al. Biosynthesis of gold nanoparticles assisted by the intracellular protein extract of *Pycnoporus sanguineus* and its catalysis in degradation of 4-nitroaniline. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 147, p. 1–8, 2015.

SHRIVER, D. F. et al. **Inorganic Chemistry**. 6. ed. Nova Iorque: Freeman, 2014.

SMITH, E. A.; CHEN, W. How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes. **Langmuir**, v. 24, n. 21, p. 12405–12409, 2008.

SONG, C. et al. Size dependence of structural parameters in fcc and hcp Ru nanoparticles, revealed by Rietveld refinement analysis of high-energy X-ray diffraction data. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–7, 2016.

SOUZA, A. D. M. **Simulações de sensores de gás nanoscópicos baseados em nanotubos de carbono: estrutura eletrônica e transporte de elétrons**. 2001. 102 p. Dissertação de Mestrado em Física - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SRIRAM, M. et al. Single nanoparticle plasmonic sensors. **Sensors (Switzerland)**, v. 15, n. 10, p. 25774–25792, 2015.

STEWART, M. E. et al. Nanostructured plasmonic sensors. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 494–521, 2008.

SUN, K. et al. Nanomaterial Fiber Optic Sensors in Healthcare and Industry Applications. **Advances in Nanomaterials and Nanostructures**. Wiley Blackwell, 2011.

TEIXEIRA, R. R. **Crescimento De Nanopartículas De Ouro Em Substrato De Sílica Para Futura Aplicação Em Sensores Ópticos**. 2014. 70 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharel em Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

The Lycurgus Cup. Disponível em: <<http://www.britishmuseum.org>>. Acesso em: 20 maio 2016.

TOUMEY, C. Plenty of room, plenty of history. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 12, p. 783–784, 2009.

TOUMEY, C. 35 atoms that changed the nanoworld. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 4, p. 239–241, 28 Apr. 2010.

TURKEVICH, J.; COOPER, P.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 55, p. 55–75, 1951.

TYAGI, H. et al. pH-dependent synthesis of stabilized gold nanoparticles using ascorbic acid. **International Journal of Nanoscience**, v. 10, n. 5, p. 857–860, 2011.

UPTON, M. H. et al. Effect of number of walls on plasmon behavior in carbon nanotubes. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 162–168, 2009.

VANÝSEK, P. **Handbook of Chemistry and Physics**. 92. ed. Nova Iorque: CRC Press, 2012.

VILLALPANDO-PÁEZ, F. et al. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN x nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 386, p. 137–143, 2004.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Química orgânica: estrutura e função**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2013.

WALDROP, M. M. The chips are down for Moore's law. **Nature**, v. 530, n. 7589, p. 144–147, 2016.

WANG, W. Introductory Chapter: What is Chemical Sensor? In: **Progresses in Chemical Sensor**. Londres: InTech, 2016.

WANG, X.; WOLFBEIS, O. S. Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors (2008 - 2012). **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 487–508, 2013.

WATT, J. **Low Temperature Deposition of Photocatalytically Active TiO₂ Coatings on Polymers**. 2016. 174 p. Tese de Doutorado em Química - Universidade Ghent, Gante.

YEOW, J. T. W.; WANG, Y. A review of carbon nanotubes-based gas sensors. **Journal of Sensors**, p. 1-24, 2009.

ZARBIN, A. J. G. (Nano)Materials chemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, K. et al. Carbon nanotube/gold nanoparticle composite-coated membrane as a facile plasmon-enhanced interface for sensitive SERS sensing. **Analyst**, v. 140, n. 1, p. 134–139, 2015.

ZHAO, P.; LI, N.; ASTRUC, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 3–4, p. 638–665, 2013.