

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

JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA

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

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2013

JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA

CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUBSTRATO DE SÍLICA PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA

CRESIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUBSTRATO DE SÍLICA PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSOES ÓPTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca:

Membro 1 – Prof^a. Dr^a. Dayane Mey Reis

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. Eudes Lorençon

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora – Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso - Prof^a. Dr^a. Danielle Caroline Schnitzler (UTFPR)

Curitiba, 1º de outubro de 2013.

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

Aos meus pais Dóris e Tailor.

Pelo esforço e investimento empreendidos para me proporcionar a melhor educação possível, permitindo que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo o amor, carinho, dedicação e paciência na minha criação e educação, em especial à minha mãe pelo apoio às minhas decisões.

Agradeço à minha família pelo constante incentivo.

Agradeço ao meu namorado, Leonardo, por ter me dado forças e apoio durante o curso.

Agradeço à Professora Doutora Marcela Mohallem Oliveira pela orientação ao longo do projeto, pela paciência e disposição ao me atender nos momentos de dúvidas, pelo apoio e incentivo.

Agradeço à Professora Doutora Danielle Caroline Schnitzler e ao Professor Doutor Carlos Marcus G. da Silva Cruz por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 1.

Agradeço à Professora Doutora Dayane Mey Reis e ao Professor Doutor Eudes Lorençon por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 2.

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

Agradeço à colega Carolina Ferreira de Matos pela realização das leituras das lâminas na microscopia de força atômica (AFM) e pelo tratamento dado aos resultados.

Agradeço à colega Hiany Mehl pela realização das leituras das lâminas no espectrômetro Raman para verificação do efeito SERS.

Agradeço ao colega Eduardo G. Cividini Neiva pela leitura das lâminas no difratômetro de raios X.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica fornecida durante a realização do trabalho.

RESUMO

PEREIRA, Júlia de Carvalho. Crescimento de nanopartículas de ouro em substrato de sílica para futura aplicação em sensores ópticos. 2013. 92 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Nanopartículas (NPs) são consideradas materiais relativamente novos, pois são produzidas a partir de compostos já conhecidos, mas que, devido às pequenas proporções, possuem propriedades diferenciadas das do sólido *bulk*. Há vários métodos de síntese de NPs, podendo ser físicos, químicos ou biológicos. Dentre as NPs metálicas, as de ouro são as mais estudadas e aplicadas, sendo que nestas aplicações, está incluído seu uso em sensores de fibra óptica. Controlando algumas características das NPs, como tamanho médio e forma, acredita-se que pode-se chegar a aumentar a sensibilidade e sensibilidade de um sensor. A banda de absorção de um determinado conjunto de NPs metálicas depende do tamanho, da forma, do metal que compõe a nanopartícula e de outros fatores, como o meio que as circunda. Esta banda de absorção ocorre na região do espectro visível para ouro, prata e cobre, e é denominada banda *plasmon*, ocorrendo em função da ressonância dos elétrons de superfície frente à exposição a radiação eletromagnética de comprimento de onda específico. A ocorrência da banda *plasmon* faz com que sensores com NPs depositadas na superfície diferenciem pequenas mudanças no índice refrativo próximas à superfície do sensor. Ao aplicar uma camada de NPs de ouro na superfície da fibra óptica, pode-se criar um sensor de ressonância *plasmon* superficial altamente eficiente. O objetivo deste trabalho foi centrado na síntese e caracterização de NPs de ouro depositadas em lâminas de sílica, para a futura aplicação destas na superfície de sensores de fibras ópticas. Para isso, foram utilizadas lâminas de microscópico, que foram funcionalizadas com diferentes concentrações de 3-aminopropiltriétoxissilano, e em seguida recobertas com soluções de diferentes concentrações de ácido tetracloroáurico, e então reduzidas com diferentes concentrações de boroidreto de sódio. A caracterização destas lâminas foi feita com o auxílio de técnicas como difração de raios X, espectroscopia Raman e UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica. Apenas uma das amostras analisadas apresentou um filme suficientemente espesso para obtenção de resultados por DRX, fornecendo um valor médio de cristalito de 11,10 nm. A maioria das lâminas teve uma banda *plasmon* facilmente visualizada por UV-Vis, já os espectros Raman mostraram um sinal de –OH devido à água adsorvida na superfície do material, e as amostras não apresentaram efeito SERS relevante. As varreduras na AFM foram conclusivas a respeito da homogeneidade da distribuição das NPs sobre o substrato, bem como sobre a espessura dos filmes. As imagens de MET evidenciaram a presença de nanoesferas e, em algumas amostras, também nanobastões. A rota sintética deve ser estudada mais a fundo, inclusive aplicando outras variáveis, como tempo de exposição dos filmes a um analito, para avaliar a intensificação da banda *plasmon*.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, Sensores, Absorção *plasmon*.

ABSTRACT

PEREIRA, Júlia de Carvalho. Growth of gold nanoparticles in silica substrate for future application in optical sensors. 2013. 92 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Nanoparticles (NPs) are considered relatively new materials, as they are produced from already known compounds but, due to their small proportions, have differentiated properties from those of solid bulk. There are several methods for the synthesis of NPs, which can be physical, chemical or biological. Among the metallic NPs, the gold ones are the most studied and applied, been included in these applications its use in optic fiber sensors. Controlling some characteristics of the NPs, such as average size and shape, we believe that it is possible to enhance a sensor's sensibility and sensitivity. The absorption band of a particular set of metallic NPs depends on size, shape, metal that composes the nanoparticle and other factors, such as the surrounding environment. This absorption band occurs in the visible region of the spectrum for gold, silver and copper, and it is called plasmon band, occurring due to the surface electrons resonance upon the exposition to a specific wavelength of electromagnetic radiation. The occurrence of the plasmon band makes that the sensors with deposited NPs on their surface differentiate small changes in the refractive index close to the sensor's surface. By applying a layer of gold NPs on the optic fiber's surface, it's possible to create a highly efficient surface plasmon resonance sensor. The objective of this work was focused on the synthesis and characterization of gold NPs deposited in silica slides for future application of these NPs on the surface of optic fiber sensors. For this, it was used microscope slides, which were functionalized with different concentrations of 3-aminopropyltriethoxysilane and in sequence coated with solutions with different concentrations of chloroauric acid and then reduced with different concentrations of sodium borohydrate. The characterization of these slides was made with the aid of techniques such as X-ray diffraction, Raman and UV-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy and atomic force microscopy. Only one between the analyzed samples presented a film thick enough to get information on XRD, providing an average crystallite's size of 11,10 nm. Most of the samples had a plasmon band easily observed by UV-Vis, but the Raman spectra showed a –OH signal due to the water adsorbed on the material's surface, and the samples did not present a relevant SERS effect. The scanings in AFM were conclusive about the homogeneity of NPs distribution over the substrate, as well as the film's thickness. The TEM images showed the presence of nanospheres and, in some samples, nanorods also. The synthetic rout must be thoroughly studied, even applying other variables, such as the film's exposure time to an analyte in order to evaluate the plasmon band intensification.

Key-words: Gold nanoparticles, Sensors, Plasmon absorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA OSCILAÇÃO PLASMON PARA UMA ESFERA EM RESPOSTA À ECITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MOSTRANDO O DESLOCAMENTO DA NUVEM DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO RELATIVA À PARTÍCULA.....	21
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL (a) DO ARRANJO CRISTALINO SIMÉTRICO E PERIÓDICO DE UM CRISTAL DE COMPOSIÇÃO M_2O_3 , SENDO M UM METAL, E (b) REPRESENTAÇÃO DA REDE DO VIDRO DO MESMO COMPOSTO, MOSTRANDO A AUSÊNCIA DE SIMETRIA E PERIODICIDADE.....	22
FIGURA 3 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO APTES	23
FIGURA 4 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FUNCIONAMENTO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X	26
FIGURA 5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UM CRISTAL.....	26
FIGURA 6 – PROCESSO DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA.....	28
FIGURA 7 – MODO DE INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIR A ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO.....	29
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA MOSTRANDO AS TRANSIÇÕES BÁSICAS ENVOLVIDAS NO ESPALHAMENTO RAMAN.....	31
FIGURA 9 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO 4-AMINOTIOFENOL.....	33
FIGURA 10 – ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO RAMAN.....	34
FIGURA 11 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.....	35
FIGURA 12 – IGUALDADE DE FORÇAS DE INTERAÇÃO EM PICOS DIFERENTES (a) E (b) DE UMA MESMA AMOSTRA.....	35
FIGURA 13 – INCIDÊNCIA DO LASER NO CANTILEVER E SUA DETECÇÃO, SEGUIDA DA TRANSFORMAÇÃO EM IMAGEM, MOSTRADA PELO COMPUTADOR.....	37
FIGURA 14 – MODOS DE NÃO CONTATO (a) E CONTATO (b) DE INTERAÇÃO.....	37

FIGURA 15 – ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO.....	39
FIGURA 16 – INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS INCIDENTE COM UMA AMOSTRA (a) AMORFA E (b) CRISTALINA, OCORRENDO, RESPECTIVAMENTE, ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO.....	40
FIGURA 17 – FIGURAS DE DIFRAÇÃO ESPERADAS PARA UM (a) POLICRISTAL E PARA UM (b) SÓLIDO AMORFO.....	40
FIGURA 18 – POSSIBILIDADES DE FORMAÇÃO DE IMAGEM COM MET: (a) CAMPO CLARO E (b) CAMPO ESCURO OBTIDO COM O DESLOCAMENTO DA ABERTURA.....	41
FIGURA 19 – ESQUEMA DE LIMPEZA DAS LÂMINAS.....	43
FIGURA 20 – ESQUEMA DO PREPARO DAS SOLUÇÕES DE APTES.....	44
FIGURA 21 – ESQUEMA DA COLOCAÇÃO DAS LÂMINAS NAS SOLUÇÕES ÁCIDAS.....	45
FIGURA 22 – ETAPAS ONDE FORAM FEITAS CARACTERIZAÇÕES.....	46
FIGURA 23 – FOTO DAS LÂMINAS APÓS EXPOSIÇÃO AO NaBH ₄	50
FIGURA 24 – MONOCRISTAL (a) E POLICRISTAL (b).....	53
FIGURA 25 – IMAGEM DA AFM DE 10X10 μm DA LÂMINA BRANCO A.....	65
FIGURA 26 – PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LÂMINA BRANCO A.....	65
FIGURA 27 – IMAGEM DA AFM DE 10X10 μm DA LÂMINA BRANCO E.....	65
FIGURA 28 – PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LÂMINA BRANCO E.....	65
FIGURA 29 – IMAGENS DA AFM DO FILME DE NPs DA LÂMINA J1.....	66
FIGURA 30 – IMAGENS DA AFM DO FILME DE NPs DA LÂMINA J3.....	67
FIGURA 31 – PROJEÇÃO EM 3D DE 10X10 μm DA LÂMINA J3.....	68
FIGURA 32 – IMAGENS DA AFM DO FILME DE NPs DA LÂMINA J7.....	69
FIGURA 33 – PROJEÇÃO EM 3D DE 9, 43X9,43 μm DA LÂMINA J7.....	69
FIGURA 34 – PROJEÇÃO EM 3D DE 2X2 μm DA LÂMINA J7.....	70
FIGURA 35 – IMAGENS DA AFM DO FILME DE NPs DA LÂMINA J9.....	71
FIGURA 36 – PROJEÇÃO EM 3D DE 10X10 μm DA LÂMINA J9.....	71
FIGURA 37 – PROJEÇÃO EM 3D DE 2X2 μm DA LÂMINA J9.....	72
FIGURA 38 – IMAGEM DE UM GRÃO COM VÁRIAS NPs DE OURO	

	DEPOSITADAS NO SUBSTRATO DE SÍLICA, COM ESCALA DE 500, 200 E 200 nm.....	74
FIGURA 39 –	IMAGEM DE UM GRÃO COM VÁRIAS NPs DE OURO DEPOSITADAS NO SUBSTRATO DE SÍLICA, COM ESCALA DE 200, 100 E 50 nm.....	75
FIGURA 40 –	IMAGEM EM ESCALA DE 20 nm DE OUTRA PARTE DO MESMO GRÃO MOSTRADO NA FIGURA 39.....	76
FIGURA 41 –	IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DO GRÃO DA FIGURA 39.....	76
FIGURA 42 –	IMAGEM DA FIGURA DE DIFRAÇÃO DO GRÃO DA FIGURA 39...	77
FIGURA 43 –	IMAGEM DE NPs PRESENTES NA AMOSTRA J3 COM ESCALA DE 50 nm.....	77
FIGURA 44 –	IMAGEM DE NPs PRESENTES NA AMOSTRA J3 COM ESCALA DE 20 nm.....	78
FIGURA 45 –	IMAGEM DE NPs PRESENTES NA AMOSTRA J3 COM ESCALA DE 100 nm.....	78
FIGURA 46 –	IMAGEM DE NPs ESFÉRICAS PRESENTES NA AMOSTRA J7 COM ESCALA DE 200 E 100 nm.....	79
FIGURA 47 –	IMAGEM DE NANOBASTÕES PRESENTES NA AMOSTRA J7 COM ESCALA DE 50 nm.....	80
FIGURA 48 –	IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE NANOESFERAS DISPERSAS.....	81
FIGURA 49 –	IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE NANOESFERAS AGLOMERADAS.....	82
FIGURA 50 –	IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE NANOBASTÕES AGLOMERADOS DA AMOSTRA J9.....	83

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA LÂMINA J1 (APTES+ E Au+)..	51
GRÁFICO 2 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA LÂMINA J3 (APTES+ E Au-)...	52
GRÁFICO 3 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA LÂMINA J7 (APTES- E Au+)...	52
GRÁFICO 4 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 2:1 COM APTES+.....	54
GRÁFICO 5 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 2:1 COM APTES+-.....	55
GRÁFICO 6 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 2:1 COM APTES-.....	56
GRÁFICO 7 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 5:1 COM APTES+.....	57
GRÁFICO 8 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 5:1 COM APTES+-.....	58
GRÁFICO 9 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis RESSALTANDO A BANDA <i>PLASMON</i> DAS LÂMINAS 5:1 COM APTES-.....	58
GRÁFICO 10 – ESPECTRO RAMAN DO BRANCO D (LIMPA + PIRANHA + ESTUFA) COM 150 ACUMULAÇÕES.....	59
GRÁFICO 11 – ESPECTRO RAMAN COM 20 ACUMULAÇÕES DA AMOSTRA J1.....	60
GRÁFICO 12 – ESPECTRO RAMAN COM 50 ACUMULAÇÕES DA AMOSTRA J3.....	60
GRÁFICO 13 – ESPECTRO RAMAN COM 50 ACUMULAÇÕES DA AMOSTRA J7.....	61
GRÁFICO 14 – ESPECTRO RAMAN COM 50 ACUMULAÇÕES DA AMOSTRA J9.....	61

GRÁFICO 15 – ESPECTRO RAMAN DO 4-AMINOTIOFENOL SÓLIDO.....	62
GRÁFICO 16 – ESPECTRO RAMAN DO 4-AMINOTIOFENOL 10^{-3} mol.L $^{-1}$ EM VIDRO.....	62
GRÁFICO 17 – COMPARAÇÃO ENTRE AS INTENSIDADES OBTIDAS PARA O SÓLIDO DO 4-AMINOTIOFENOL SÓLIDO E PARA O VIDRO COM 4-AMINOTIOFENOL 10^{-3} mol.L $^{-1}$ COM AS AMOSTRAS J1 (a), J3 (b), J7 (c) E J9 (d).....	63
GRÁFICO 18 – HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS NPs NA IMAGEM 0,5X0,5 μ m DA AMOSTRA J1.....	67
GRÁFICO 19 – HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS NPs NA IMAGEM 0,5X0,5 μ m DA AMOSTRA J3.....	68
GRÁFICO 20 – HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS NPs NA IMAGEM 0,5X0,5 μ m DA AMOSTRA J7.....	70
GRÁFICO 21 – HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DAS NPs NA IMAGEM 0,5X0,5 μ m DA AMOSTRA J9.....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CORES DA RADIAÇÃO VISÍVEL.....	30
TABELA 2 – IDENTIFICAÇÃO DAS LÂMINAS DE SÍLICA DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES DE APTES, HAuCl ₄ E NaBH ₄ EM CADA LÂMINA.....	46
TABELA 3 – FINALIDADES E ETAPAS DAS ANÁLISES PARA A CARACTERIZAÇÃO.....	47

LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Å	Ângstrons
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
APTES	3-metiltriétoxisilano
Au ⁰	Ouro metálico
cm	Centímetros
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DRX	Difração de raios X
g	Gramas
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
GQM	Grupo de Química de Materiais
h	Horas
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	<i>Hertz</i>
J	Joule
K	Fator de Scherrer
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolts
L	Litros
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>
m	Metros
mA	Miliampères
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mW	Megawatts
N	Newton
nº	Número
NPs	Nanopartículas
NENNAM	Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais
nm	Nanômetros

pH	Potencial hidrogeniônico
rad	Radianos
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visível
°	Graus
°C	Graus Celsius
u.a.	Unidades de área
µL	Microlitros
µm	Micrômetros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 QUÍMICA DE MATERIAIS	20
3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	24
3.2.1 Difração de raios X	25
3.2.2 Espectroscopia eletrônica UV-Vis	28
3.2.3 Espectroscopia Raman	30
3.2.4 Microscopia de força atômica	34
3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão	38
4. METODOLOGIA	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.2.1 Limpeza das lâminas de vidro	42
4.2.2 Funcionalização da sílica	43
4.2.3 Preparo das soluções de H _{Au} Cl ₄	44
4.2.4 Preparo das soluções de NaBH ₄	45
4.2.5 Caracterização das amostras	46
4.2.6 Preparo da lâmina-teste	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	51
5.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS	53
5.2.1 Amostras com proporção boroidreto-ácido 2:1	53
5.2.2 Amostras com proporção boroidreto-ácido 5:1	57
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	59
5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	64
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	73
6. CONCLUSÕES	84
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
8. REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de se estudar e criar novos materiais é iminente, em função das diferenças significativas que eles podem trazer no desenvolvimento da sociedade, tanto no âmbito econômico quanto ambiental (ZARBIN, 2007). Dentre os materiais relativamente novos, estão as nanopartículas (NPs), que são compostos já conhecidos, porém obtidos numa escala nanométrica, e que, em função de seu tamanho extremamente reduzido, passam a exibir propriedades diferenciadas. NPs de ouro, por exemplo, foram sintetizadas e relatadas pela primeira vez há 150 anos, nos experimentos de Faraday, mas apenas nas últimas décadas é que foram desenvolvidas pesquisas e estudos para que tais NPs pudessem ser aplicadas em diversas áreas (TU; SUN; GRATTAN, 2012).

NPs são formadas a partir de um determinado tamanho crítico, abaixo do qual, ao menos uma das propriedades do sólido *bulk* (sólido macroscópico) passam a ser modificadas, por exemplo, propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, dentre outras (ZARBIN, 2007). O tamanho crítico varia tanto de acordo com o material do qual a nanopartícula é composta quanto com a propriedade que se deseja modificar. Abaixo do tamanho crítico, uma mesma propriedade pode variar de acordo com o tamanho e forma das NPs e com a concentração destas na dispersão, por exemplo, uma dispersão de NPs de ouro pode ter coloração diferente se as NPs forem cúbicas ou esféricas, ou se a concentração delas na dispersão for diferente, no entanto, acima do tamanho crítico, a cor do sólido *bulk* de ouro é dourada (OLIVEIRA, 2005, TU; SUN; GRATTAN, 2012).

NPs podem ser sintetizadas química e fisicamente, mas também foram feitos estudos de síntese biológica de NPs de ouro. Para realizar esta síntese biológica, no entanto, fatores como pH, temperatura e tempo de exposição de fungos, leveduras e bactérias sintetizadoras de NPs ao HAuCl_4 , por exemplo, devem ser estritamente controlados e, mesmo assim, o formato delas não pode ser controlado (GERICKE; PINCHES, 2006). Além disso, não se sabe a rota sintética neste caso, ficando difícil para este modo de produção de NPs competir com a síntese química (GERICKE; PINCHES, 2006).

A síntese química de NPs é conhecida também por método *bottom-up*, ou seja, de baixo para cima, que envolve a síntese de nanomateriais a partir de átomos

ou moléculas individuais, controlando o fim da reação e conseqüentemente o fim do crescimento do material, o que é feito através de rotas sintéticas específicas. A síntese física, chamada de *top-down*, ou seja, de cima para baixo, envolve a ruptura de uma porção do material bulk até que ele atinja o tamanho desejado, e pode ser feita por incidência de laser no sólido ou pela moagem deste em moinho de bolas, por exemplo.

NPs podem ser aplicadas em áreas como biomedicina, ótica ou eletrônica, e uma das áreas de aplicação potencial de NPs de ouro é a de sensores baseados em fibra óptica (GERICKE; PINCHES, 2006). Esses sensores são usados em diferentes situações, principalmente nas quais os demais sensores comuns não podem ser aplicados, por não serem adaptados para estes usos (GRATTAN; SUN, 2000). Além disso, sensores de fibra óptica são extremamente leves, compactos, geralmente minimamente invasivos e oferecem a possibilidade de ter uma transmissão eficaz, com uma única rede de fibras ópticas (GRATTAN; SUN, 2000).

A aplicação de NPs metálicas na superfície de fibras ópticas pode aumentar a sensibilidade das fibras, porém, as NPs podem ser aplicadas em diversos tipos de sensores, sendo que para cada um, há uma propriedade específica das NPs que pode ser acentuada e trabalhada, a fim de melhorar a sensibilidade deste sensor (TU; SUN; GRATTAN, 2012). Cada sensor pode requerer um tipo e um tamanho, forma, etc. de nanopartícula, e controlando-se isso, pode-se melhorar a sensibilidade e sensibilidade para vários tipos de analitos.

Sensores de ressonância de superfície *plasmon* (SPR – *Surface plasmon resonance*), construídos com a deposição de um filme de NPs metálicas sobre a fibra óptica do sensor, por exemplo, são utilizados como biossensores, uma vez que são altamente sensíveis e capazes de detectar mudanças mínimas no índice de refração em moléculas como DNA (CAO *et al.*, 2012). Além desta aplicação, estes sensores são utilizados na detecção de hidrogênio e demais sensores de fibra óptica têm sido usados para determinação de compostos orgânicos voláteis no ar além de serem amplamente utilizados na indústria petrolífera (WOLFBEIS, 2008, INTERNATIONAL PETROLEUM TECHNOLOGY CONFERENCE, 2009, ECHEVERRÍA *et al.*, 2012). Analitos orgânicos podem ser detectados por espectroscopia Raman, com efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), que serão discutidos posteriormente, fazendo com que as lâminas produzidas neste trabalho já possam atuar como uma forma primária de sensor (WOLFBEIS, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos deste trabalho estão de acordo com a linha de pesquisa do Grupo de Química de Nanomateriais da UTFPR (GQNano), que estuda materiais baseados em NPs metálicas e suas aplicações. O GQNano atua dentro de um grande projeto de pesquisa, o NENNAM - Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais, que tem sede na UFPR, e envolve a UEPG, a UEL, a UNICENTRO e a UTFPR. O NENNAM tem objetivos seccionados em três grandes grupos, sendo um deles basicamente relativo à síntese de nanomateriais, NPs e nanocompósitos, outro relativo à caracterização dos nanomateriais e o terceiro com relação ao estudo de propriedades e aplicações destes, principalmente em dispositivos fotovoltaicos, sensores e catalisadores.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o crescimento de NPs de ouro em lâminas de sílica, para que, futuramente, estas possam ser aplicadas diretamente na superfície de fibras ópticas, e analisar como estas NPs se comportam na superfície deste substrato frente à modificações de variáveis de síntese.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Crescer as das NPs de ouro na superfície de sílica em condições teste, visando encontrar uma condição ótima de crescimento com a finalidade de alcançar o controle do tamanho e da quantidade de NPs depositadas;
2. Avaliar a interferência da modificação das concentrações de ácido tetracloroáurico, de boroidreto de sódio e de APTES no material final obtido;
3. Utilizar as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman e espectroscopia UV-Vis para caracterizar extensivamente as lâminas com NPs depositadas em todas as etapas do procedimento experimental e verificar

como as amostras evoluem na medida em que são tratadas com o APTES, com o HAuCl_4 e com o NaBH_4 ;

4. Analisar os tamanhos das partículas, bem como os grupos funcionais presentes nas lâminas tratadas com as diferentes soluções de diferentes concentrações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUÍMICA DE MATERIAIS

A Química de Materiais relaciona a macroscopia dos materiais, que define as várias aplicações destes, com a perspectiva atômico-molecular característica da Química (ZARBIN, 2007). Com base nas relações entre estes termos, originaram-se várias áreas de estudo, dentre elas a nanotecnologia, que “(...) estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros.” (QUINA, 2004, p. 1028), chamadas nanopartículas (QUINA, 2004, ZARBIN, 2007). Estas NPs constituem materiais que são estudados pela ciência dos materiais, conhecida hoje como nanociência e nanotecnologia, que se apoia no “(...) fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material.” (ZARBIN, 2007, p. 1472).

O estudo das diferentes NPs tornou-se importante devido aos diferentes campos em que estas podem ser aplicadas, como química, biologia, física, medicina e a própria ciência de materiais (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). Partículas com tamanho extremamente reduzido apresentam propriedades ópticas, mecânicas, químicas, magnéticas e/ou eletrônicas diferentes das apresentadas pelos sólidos macroscópicos (*bulk*) compostos pelo mesmo material, além de apresentarem também uma grande área superficial, o que as torna tão interessantes nos âmbitos da pesquisa, da economia e do desenvolvimento (QUINA, 2004, ZARBIN, 2007, RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). As propriedades físicas nas NPs de maneira geral, e particularmente as de ouro dependem do tamanho, forma, concentração delas numa determinada dispersão ou superfície, bem como do estabilizante utilizado, se for o caso (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011).

NPs metálicas possuem propriedades altamente atrativas, que não são nem as do sólido *bulk* nem dos compostos moleculares, e podem ser utilizadas em diversas áreas, como na degradação de pesticidas, na purificação de ar e água e em sensores (KLAUS-JOERGER *et al.*, 2001, PRADEEP; ANSHUP, 2009, RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). Dentre as NPs metálicas, as de ouro são as mais utilizadas

e as mais estudadas, isto porque podem ser sintetizadas por diversos métodos (químicos, físicos, biológicos), são extremamente estáveis, resistentes à oxidação e podem ser aplicadas com várias finalidades (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011).

Após a síntese das NPs, é necessário caracterizá-las, pois isto fornece informações a respeito da sua distribuição no meio, do tamanho médio, da forma e da banda *plasmon* (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). A banda de absorção denominada de *plasmon* ocorre na região do espectro visível, e depende das propriedades internas das NPs metálicas, como seu tamanho, forma, qual metal está sendo analisado, como é o meio ao redor deste metal, além da alta razão de superfície/volume das NPs e das propriedades dielétricas (OLIVEIRA, 2005, DUANG *et al.*, 2012, TU; SUN; GRATTAN, 2012).

A banda *plasmon* ocorre em função da ressonância de superfície *plasmon* (SPR – do inglês, *surface plasmon resonance*), e esta característica faz com que NPs de ouro possam ser utilizadas em sensoriamento devido ao alto grau de sensibilidade da banda *plasmon*, que diferencia pequenas mudanças no índice refrativo das NPs próximas à superfície do sensor (LÉPINAY *et al.*, 2012). Esta banda “(...) ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo (...)” (OLIVEIRA, 2005, p. 36), como mostra a Figura 1.

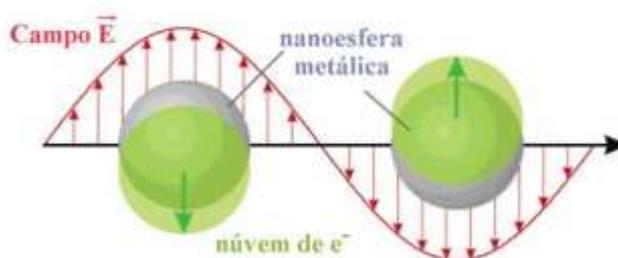


Figura 1 - Representação da oscilação *plasmon* para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula.

Fonte: OLIVEIRA (2005, p. 37).

O uso da SPR em um sensor deve-se ao fato dela ser sensível a pequenas mudanças no índice de refração próximo à superfície dele, não requerer um marcador e poder ser facilmente miniaturizada (LÉPINAY *et al.*, 2012). Com a presença da SPR, os sinais obtidos com o sensor são intensificados, o que acaba aumentando o limite de detecção deste sensor, facilitando a identificação da

mudança do índice de refração. É possível criar um sensor de ressonância *plasmon* de superfície local altamente eficiente aplicando uma camada de NPs de ouro na superfície da fibra óptica que compõe este sensor e, geralmente, quanto maior o tempo de exposição da fibra óptica à solução de AuCl_4^- , por exemplo, maior a espessura da camada de NPs formada, conseqüentemente maior é o efeito de ressonância de superfície *plasmon* e mais eficiente é o sensor (TU; SUN; GRATTAN, 2012). Como foi dito anteriormente, modificando o formato, o tamanho e/ou a quantidade destas NPs, uma propriedade do sensor pode ser modificada, a fim de tornar-se altamente sensível, e este sensor passa a ter um potencial para ser aplicado dentro de vários contextos (TU; SUN; GRATTAN, 2012).

Uma rota sintética utilizada para a deposição das NPs de ouro, que será devidamente descrita no próximo tópico, ocorre através do “crescimento” das mesmas na superfície desejada, no caso, a lâmina de vidro. Um material vítreo é, por definição, “(...) um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, o qual exibe o fenômeno de transição vítrea.” (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000), a transição vítrea é o fenômeno de transição do vidro em seu estado vítreo para o estado viscoelástico, que estão associados com a fluidez do material (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000, YOUNGMAN *et al.*, 1997). Os processos de produção do vidro, que geralmente envolvem fusão a altas temperaturas seguidas de um rápido resfriamento, impedem a formação de um sólido totalmente cristalino, organizado, como é mostrado na Figura 2.

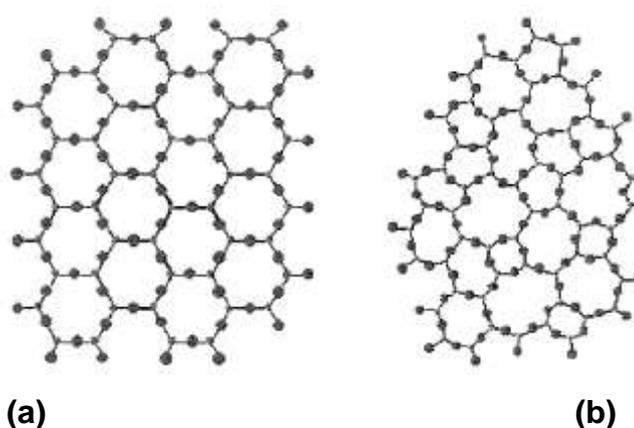


Figura 2 – Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição M_2O_3 , sendo M um metal, e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, mostrando a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000.

Vidros dopados com NPs de metais nobres, como ouro, têm sido alvo de vários estudos, por serem materiais promissores para aplicação em sensores, devido à grande faixa de frequências de absorção ressonante, ao tempo de resposta ultra-rápido e à resposta relacionada à ressonância de superfície *plasmon* (TENG *et al.* 2011). Estes vidros podem ser obtidos por diversos métodos, como fusão-resfriamento, deposição de vapor químico, troca iônica, implantação iônica (TENG *et al.*, 2011). Um método bastante promissor no que diz respeito ao controle de tamanho e forma de NPs depositadas em vidro é o método químico, baseado em precipitação controlada do material desejado, e este controle é essencial para a implantação do uso de NPs em equipamentos óticos e fotônicos (HUTTER; FENDLER, 2004, OLIVEIRA, 2005).

Sensores de fibra óptica podem ser usados em diversas aplicações, inclusive em áreas que sensores em maior escala não podem atuar (GRATTAN; SUN, 2000). Estas fibras ópticas são compostas por sílica, assim como as lâminas utilizadas neste trabalho, porém, as NPs metálicas não aderem à superfície da fibra se esta não estiver funcionalizada, ou seja, com sítios disponíveis para a ligação com o metal. Para otimizar a sílica da lâmina de vidro, foi utilizado o 3-aminopropiltriétoxissilano, referido como APTES (Figura 3), sendo que as NPs ligam-se à extremidade com o grupo $-NH_2$ do composto. Nos trabalhos de Wu e colaboradores (2011) e Fryčová e colaboradores (2012), o APTES foi usado de forma semelhante, como funcionalizante de superfície.

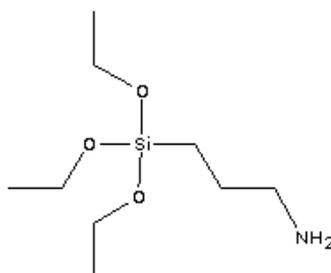
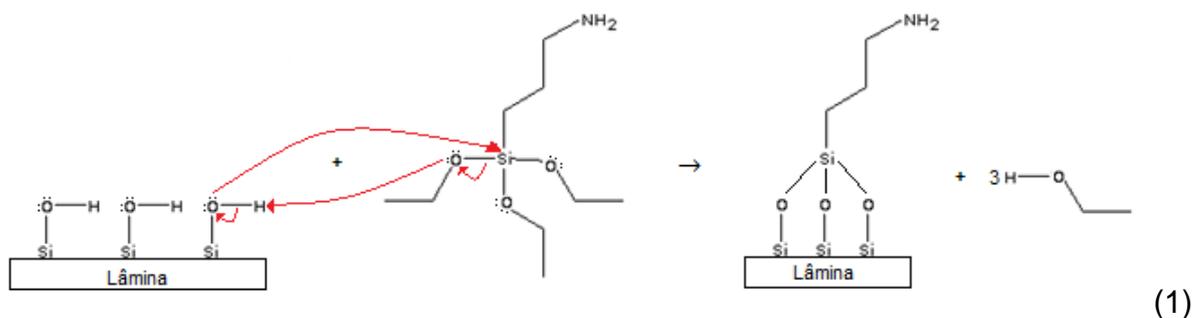


Figura 3 – Fórmula estrutural do APTES.

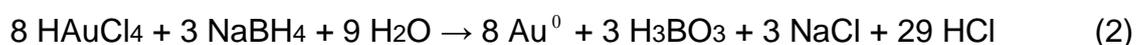
Fonte: NIST (2012).

Antes de funcionaliza a superfície com o APTES, no entanto, as lâminas passaram por um processo de exposição à solução piranha e aquecimento em estufa, etapas que serão detalhadas no tópico 4 deste trabalho, para que a superfície ficasse com uma maior quantidade de grupos silanóis expostos (ACRES

et al., 2012). De acordo com Fryčová e colaboradores (2012) e Acres e colaboradores (2012), o APTES se liga à superfície do vidro através destes grupos silanóis, de acordo com a reação (1), onde o oxigênio do grupo silanol se liga ao silício do APTES, eliminando três grupos etanol:



O ácido tetracloroáurico, HAuCl_4 , usado como solução base para a formação das NPs de ouro, possui ouro no estado de oxidação +III, e este ouro, ao ser exposto ao boroidreto de sódio, NaBH_4 , é reduzido a Au^0 (LEE, 1999), através da reação mostrada na Equação (2).



Após a etapa de síntese, uma etapa posterior e extremamente importante na síntese de um novo material diz respeito à sua caracterização extensiva, como será abordado no próximo tópico.

3.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A continuidade de qualquer trabalho de pesquisa que envolva a síntese de um novo material depende fundamentalmente de técnicas de caracterização apropriadas para o sistema de estudo. Neste trabalho específico, as lâminas de sílica foram caracterizadas em vários estágios da rota sintética, e os métodos utilizados foram espectroscopia Raman para verificar a funcionalização da lâmina e a deposição do sal de ouro, espectroscopia atômica UV-Vis para verificar a ressonância da banda *plasmon*, microscopia eletrônica de transmissão para verificar

a presença das NPs de ouro, difração de raios X para verificar a presença do ouro metálico e obter uma aproximação do tamanho médio das NPs e microscopia de força atômica para verificar a distribuição e o tamanho das NPs de ouro na superfície de sílica. A seguir, tem-se uma breve explanação sobre a base de cada uma destas técnicas.

3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é “(...) uma técnica versátil e não-destrutiva que revela informações sobre a estrutura cristalográfica de materiais naturais e sintéticos.” (BEDÊ, 2010, p. 35). Os raios X possuem comprimentos de onda curtos, em torno de 1 Å, que são da ordem de espaçamentos atômicos para sólidos, e são ondas eletromagnéticas de alta energia, que, quando incidem numa superfície cristalográfica, são espalhadas, produzindo mínimos e máximos de intensidades, gerados respectivamente por interferências destrutivas e construtivas (HALLIDAY, 2007, CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A difração ocorre quando a onda incidente encontra obstáculos capazes de dispersá-la e têm retículos cristalinos que são comparáveis em magnitude com o comprimento de onda (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986, CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Este fenômeno é consequência de uma relação de fases específica, estabelecida entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelo obstáculo em questão, sendo que quando estas ondas se juntam de modo a somar suas amplitudes, ocorre uma difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Estes raios não são refratados, e sim refletidos de acordo com o ângulo de incidência (θ) da superfície, que acaba sendo o mesmo ângulo de reflexão (θ), denominado ângulo de Bragg (HALLIDAY, 2007).

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar em quais ângulos ocorre difração em um determinado analito, e funciona como mostra a Figura 4 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

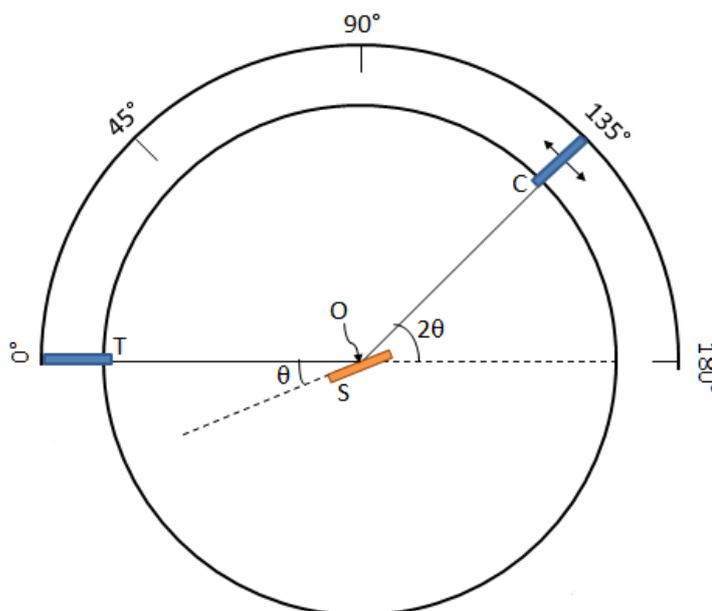


Figura 4 - Esquema simplificado do funcionamento de um difratômetro de raios X.
 Fonte: Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH (2012).

Na medida em que o detector C passa pelos diferentes ângulos, há a plotagem da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração (2θ), que é medido experimentalmente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Através da lei de Bragg (Equação 3), relaciona-se o comprimento de onda do raio X (λ) e a distância interatômica (d_{hkl}) (Figura 5) com o ângulo entre o raio incidente e os planos de difração (θ) (BEDÊ, 2010, CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

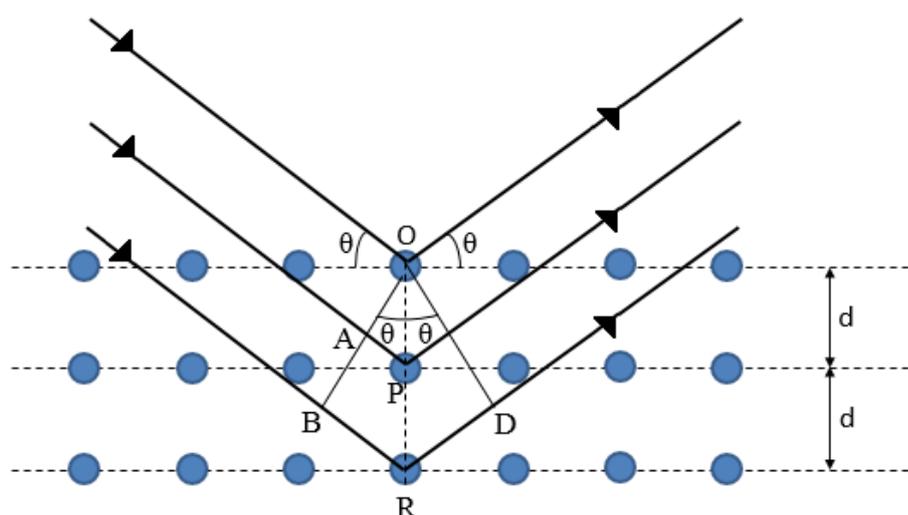


Figura 5 – Difração de raios X em um cristal.
 Fonte: Adaptado de SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

$$\begin{aligned}
 n\lambda &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\
 n\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

A determinação se dá devido à incidência do raio X na superfície em um ângulo θ , refletindo uma parte do feixe, também com um ângulo θ , e outra parte penetrando na amostra, sendo que esta acumulação de feixes espalhados é a difração detectada pelo aparelho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A partir da Figura 5, pode-se afirmar que a distância entre as camadas de átomos deve ser próxima ao comprimento de onda do raio incidente e estes átomos devem estar regularmente distribuídos no espaço (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Ao final do processo, obtém-se o difratograma da amostra, que é característico dela e, portanto, este procedimento é útil na determinação da estrutura cristalina da amostra (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quanto ao seu uso para caracterizar nanomateriais, esta técnica pode ainda oferecer informações como tamanho do cristalito, composição de fase e orientação da malha, sendo que o tamanho do cristalito pode ser obtido através da implementação da equação de Scherrer (Equação 4) (BEDÊ, 2010).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}
 \tag{4}$$

Onde t é o tamanho do cristal (nm), K é o fator de Scherrer, λ é o comprimento de onda do raio X (nm), β a largura a meia altura do pico de difração (rad), θ o ângulo de Bragg (rad) (CULLITY; STOCK, 2001, BEDÊ, 2010).

Com esta técnica é possível obter uma aproximação do tamanho médio das NPs da amostra através do difratograma obtido, no entanto, considerando que o difratômetro absorve o acúmulo dos feixes difratados e, como neste caso o filme de NPs de ouro depositado sobre a lâmina é muito fino, neste trabalho foi necessário complementar o difratômetro com um acessório de ângulo rasante. Este tipo de acessório faz com que o raio X incida com um ângulo rasante, apenas sobre a parte mais externa da amostra e não penetre a fundo nela. Observando a Figura 4, com o uso do acessório, o ângulo θ é o mais próximo de zero possível, variando entre 0,1 e 1°, e a amostra é ajustada de forma a ficar exatamente paralela ao feixe incidente. As especificações relacionadas ao acessório de ângulo rasante encontram-se no

tópico relacionado à metodologia da caracterização com DRX. Sabe-se que há muito mais sílica na amostra do que NPs de ouro, proporcionalmente, uma vez que o filme de NPs é fino, se comparado à espessura da lâmina (aproximadamente 1,1 mm) e, como o interesse não é na sílica e sim nas NPs, torna-se indispensável o uso deste acessório, para que haja a menor interferência possível relativa à sílica na amostra.

3.2.2 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

O princípio desta técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética no espectro na região do ultravioleta e visível, com consequente transição de um estado de energia fundamental para um excitado, em níveis eletrônicos (Figura 6) (PAVIA *et al.*, 2010). Ao absorver energia, ocorre, na maior parte das vezes, a transição de um elétron da molécula presente no orbital ocupado de maior energia para o de desocupado de menor energia, ou seja, uma transição HOMO-LUMO, porém, pode ocorrer apenas uma transição de um orbital ocupado para um desocupado de maior energia (PAVIA *et al.*, 2010). A transição HOMO-LUMO é mais favorável devido ao fato de requerer menor energia do que uma transição de um nível de menor energia (PAVIA *et al.*, 2010).

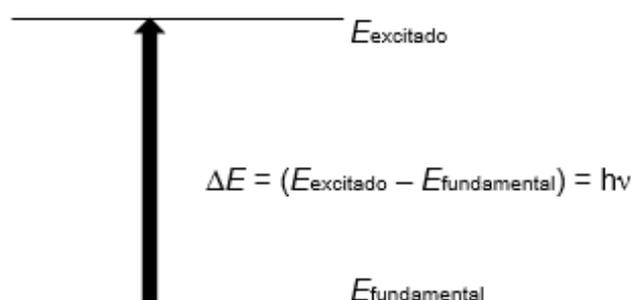


Figura 6 – Processo de excitação eletrônica.
Fonte: Adaptado de PAVIA *et al.* (2010).

O espectrômetro UV-Vis pode ser utilizado de forma a fazer a leitura da amostra em apenas um comprimento de onda ou de forma a fazer a varredura da amostra em todos os comprimentos de onda dentro do espectro UV-Vis, que é o caso deste trabalho, onde deseja-se verificar a existência ou não de banda *plasmon*. A amostra absorve uma porção da radiação incidente e transmite o restante a um

detector, onde há sua tradução para pulsos elétricos e em seguida sua passagem por um decodificador, que faz com que seja possível a interpretação deste pulso através de um gráfico de banda de absorção (WILLARD *et al.*, 1988). Um esquema simplificado de um espectrômetro UV-Vis é mostrado na Figura 7.

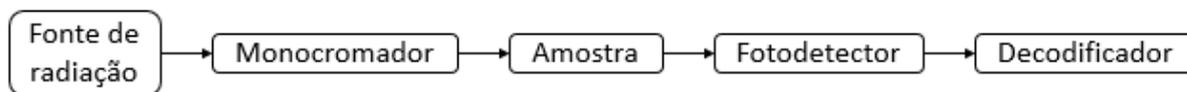


Figura 7 – Modo de instrumentação para medir a absorção de radiação.

Fonte: Adaptado de WILLARD *et al.* (1988).

A absorvância (A) de um analito neste tipo de caracterização é relacionada com a potência incidente na amostra (P_0), a potência transmitida pela amostra (P), a transmitância (T), a absorvidade molar (ϵ), o caminho óptico da amostra (b) e a concentração do analito (c) através da representação matemática da Lei de Beer (Equação 5) (PAVIA *et al.*, 2010).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (5)$$

NPs metálicas e nanoestruturas com dimensões significativamente menores que o comprimento de onda da luz de excitação são caracterizadas por uma intensa e ampla banda de absorção na região visível do espectro (HUTTER; FENDLER, 2004). A banda *plasmon* do ouro situa-se entre 500 e 600 nm, sendo que a largura e a altura da banda, assim como a posição do máximo de absorção dependem do tamanho, da distribuição de tamanhos, do formato, do meio circundante bem como da distância entre as partículas formadoras das NPs, pois há interações dipolo-dipolo entre estas partículas, que resultam da oscilação *plasmon* de uma única partícula (HUTTER; FENDLER, 2004, TU; SUN; GRATTAN, 2012).

Esta técnica não distingue a absorção que se deu pelo vidro da lâmina da que se deu pelas NPs de ouro, portanto faz-se necessário o uso de um branco, ou seja, uma lâmina sem NPs depositadas, para que, assim, o espectro resultante obtido seja devido somente à absorção das NPs, pois o resultado obtido com o branco é subtraído do resultado obtido com as amostras (EWING, 1998, WILLARD *et al.*, 1988). A Tabela 1 abaixo mostra aproximadamente os intervalos de comprimento de onda (nm) e as respectivas cores e complementos (cores

aparentes) dos analitos submetidos à radiação no espectro visível, salientando que a observação das cores complementares pode variar de acordo com o observador.

Tabela 1 – Cores da radiação visível.

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

Fonte: Adaptado de EWING (1998).

Uma vez que as NPs de ouro depositadas nas lâminas têm coloração rosada, espera-se que absorvam a radiação entre 498 e 530 nm aproximadamente.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Neste tipo de espectroscopia, analisa-se a luz dispersa (ou espalhada) pela amostra, não a transmitida ou seja, é observado o efeito ou espalhamento Raman, fenômeno que ocorre quando uma amostra é irradiada com uma luz monocromática de frequência ν_0 e esta é emitida com frequências diferentes da radiação original (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989, BUENO, 1990). A luz que é absorvida pela amostra tem uma frequência (ν_i) que se relaciona com a energia que é absorvida pela amostra (ΔE) através da Equação (6), sendo ν_0 a frequência inicial e h a constante de Plank ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$) (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989):

$$\Delta E = h|\nu_i - \nu_0| \quad (6)$$

Se a luz incidente for vista de todas as direções, é porque houve espalhamento Rayleigh, ou seja, elástico, o que não é interessante para esta

análise, pois neste tipo de espalhamento, as moléculas atingem um nível energético mais alto mas retornam ao nível inicial (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989, BUENO, 1990). Caracterizando uma amostra com um espectrômetro Raman, espera-se detectar o espalhamento inelástico (espalhamento Raman), no qual as moléculas também atingem um nível energético alto, porém não retornam ao nível inicial (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989, BUENO, 1990). O espalhamento Raman pode ser do tipo Stokes ou anti-Stokes, sendo que, no primeiro caso, a radiação espalhada pela amostra tem uma frequência menor que a radiação de excitação e, no segundo caso ocorre o inverso, ou seja, a radiação espalhada pela amostra possui frequência maior que a da fonte de excitação (GRASSELLI; BULKIN, 1991, SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Esses espalhamentos são explicados de forma menos abstrata na Figura (8).

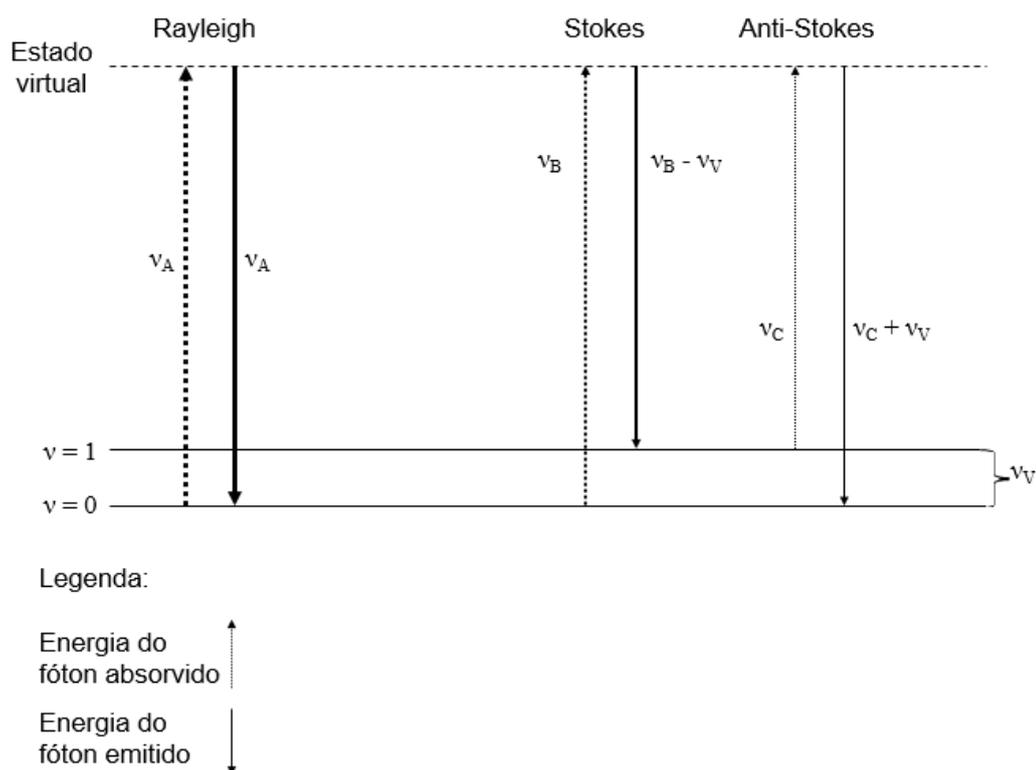


Figura 8 – Diagrama de níveis de energia mostrando as transições básicas envolvidas no espalhamento Raman.

Fonte: Adaptado de GRASSELLI; BULKIN, (1991), SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

Na Figura 8 pode-se observar os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes e em todos eles o feixe monocromático atinge um estado virtual de nível de energia, pois o comprimento de onda de excitação não está próximo a

uma banda de absorção (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). “Geralmente, o nível vibracional fundamental ($\nu = 0$) é mais densamente populado do que os níveis de vibração excitados, de maneira que as linhas Stokes são mais intensas do que as linhas anti-Stokes.” (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, p.496).

O espalhamento Raman pode ser explicado pela teoria quântica e pela clássica, sendo que de acordo com a primeira, apesar da frequência de irradiação das moléculas ser muito maior que as frequências vibracionais, não chega a atingir frequências eletrônicas (BUENO, 1990). Pela teoria clássica, ao introduzir uma molécula num campo eletromagnético, há a indução de um momento dipolo proporcional à polarizabilidade da molécula e, como esta polarizabilidade depende da conformação molecular, que é alterada com os deslocamentos dos núcleos durante as vibrações, o espectro Raman apresenta bandas características de grupos vibracionais (BUENO, 1990). Pode-se dizer que a polarizabilidade é a maleabilidade da nuvem eletrônica: quanto maior a polarizabilidade, mais maleável é a nuvem eletrônica. Devido ao fato da polarizabilidade do ouro não mudar durante a vibração, o ouro metálico é invisível a esta técnica. O efeito Raman pode ser obtido por excitons, fônons, *magnons*, modos fracos, níveis Landau, *plasmaritons*, *polaritons* e *plasmon*, que é a banda de maior interesse neste caso (BUENO, 1990).

Como dito anteriormente, o filme de NPs de ouro sobre a lâmina de sílica é muito fino, podendo ser considerado uma monocamada. O espalhamento Raman não é sensível o suficiente para oferecer respostas sobre uma monocamada, para isto, faz-se o uso do efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), que é, basicamente, uma intensificação do espalhamento Raman, além de ser um efeito capaz de melhorar a relação sinal/ruído, deixando o espectro Raman mais limpo (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). No caso deste trabalho, o uso deste efeito traz outro benefício, que é a supressão da emissão fluorescente, muito presente no vidro, e que acaba deixando o espectro mais ruidoso (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998).

Há uma série de teorias que buscam explicar o mecanismo responsável pelo efeito SERS, mas os que mais se destacam são os modelos eletromagnético e o molecular (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). O primeiro leva em conta a ressonância de superfície *plasmon* e a intensificação do campo eletromagnético devido à ela, já o segundo considera a interação da molécula espalhadora com a superfície e as modificações na polarizabilidade, causadas por esta interação (DE

FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). As teorias consideradas nos dois modelos fornecem um efeito SERS mais intenso juntos do que cada uma em separado, pegando como exemplo o efeito SERS em uma superfície lisa, na qual a contribuição em razão da ressonância eletromagnética é nula, e a contribuição em razão da teoria molecular não se mostra suficiente para atingir o limite máximo de detecção (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998).

O efeito SERS é observado mais intensamente em substratos de prata, ouro e cobre, pois eles têm ressonância *plasmon* significativa e, quanto mais polarizável é a molécula do analito, mais sensível ela é ao campo elétrico intensificado pela superfície, salientando que, no caso do efeito SERS, a superfície são as NPs de prata, ouro ou cobre (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). Esta intensificação pode ser explicada pela segunda teoria que explica o mecanismo responsável pelo efeito SERS, descrita acima. As lâminas de sílica, apesar de aparentemente serem lisas, microscopicamente são superfícies rugosas, o que também interfere na observação do efeito SERS (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). Neste trabalho, a molécula sonda utilizada para verificar a existência de efeito SERS nas amostras foi o 4-aminotiofenol (Figura 9), que liga-se às moléculas de ouro através do grupo –SH de forma semelhante à ligação das NPs com o APTES.

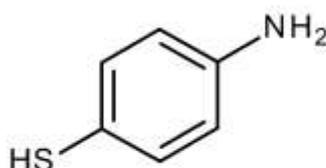


Figura 9 – Fórmula estrutural do 4-aminotiofenol.

Fonte: MERCK (2013).

O equipamento de espectroscopia Raman está simplificada esquematizado na Figura (10), e consiste, basicamente, na incidência do laser na amostra, que reflete a luz e esta é decodificada, gerando um espectro Raman (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989).

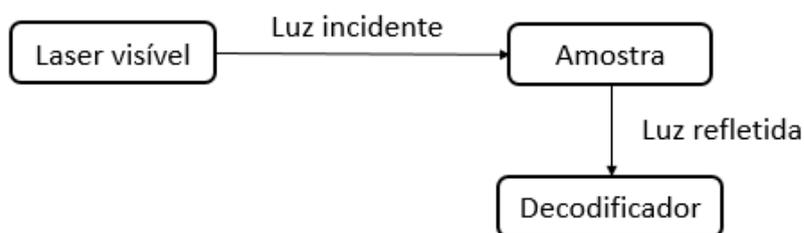


Figura 10 – Esquema de um espectrômetro Raman.
 Fonte: Adaptado de HARRIS; BERTOLUCCI (1989).

A espectroscopia Raman detecta compostos em baixas concentrações, e com a aplicação de ouro na superfície do sensor do Raman, é possível aumentar o sinal obtido, deixando-o mais visível, mas isso só é possível com a presença de agregados coloidais na superfície, pois partículas coloidais avulsas de ouro não são efetivas no aumento do sinal, mas aglomerados destes coloides aumentam o sinal obtido com o Raman, devido à interferência construtiva entre o feixe do espectrômetro e a ressonância *plasmon* dos coloides (WANG; RUAN; GU, 2006). A espectroscopia de espalhamento Raman mostra altos níveis de especificidade molecular, pois é uma técnica sensível, de alta detectabilidade (SHAN *et al.*, 2012). A espectroscopia Raman é uma técnica com alta reprodutibilidade, rápida e de fácil implementação e, ao verificar o efeito SERS, é possível identificar e analisar a homogeneidade e a presença de NPs na superfície de vidro com sílica (GRAHAM *et al.*, 2012, WANG *et al.* 2012).

3.2.4 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica faz parte da família das microscopias com sonda de varredura, que teve início com o microscópio de varredura por tunelamento (DUARTE, 2000, SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013). Estes tipos de microscópios detalham a amostra até um nível atômico, e a varredura contempla não somente os eixos x e y como também o eixo z, sendo possível, portanto, saber a altura do que se está analisando (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013).

A Figura 11 mostra o funcionamento simplificado de um microscópio de força atômica.

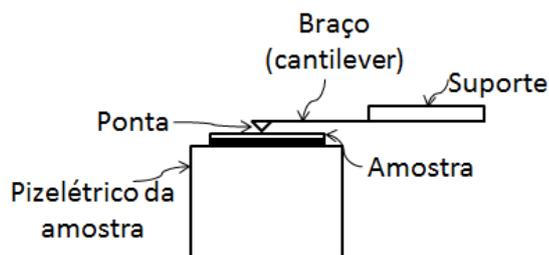


Figura 11 – Esquema simplificado do funcionamento de um microscópio de força atômica.

Fonte: Adaptado de SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

Observando a Figura 11, torna-se mais fácil o entendimento do funcionamento de um microscópio de força atômica, esclarecendo que estes tamanhos apresentados não correspondem à escala real das partes do equipamento, pois a ponta é micrométrica, sendo difícil enxergá-la a olho nu. A AFM tem como princípio a interação entre as forças da sonda e da amostra, fazendo com que este tipo de microscopia não seja utilizado necessariamente em amostras condutoras, mas também em amostras biológicas, por exemplo, a fim de traçar um mapa da superfície destas (DUARTE, 2000, TAATJES *et al.*, 2013). Esta interação é muito sensível, o que faz com que o equipamento seja necessariamente sensível a qualquer movimentação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). O cantilever é sensível à força, e é movimentado sobre a amostra seguindo um padrão e, para que este padrão seja mantido, sem que haja pequenas oscilações nesta força, utiliza-se um tubo pizelétrico, que pode movimentar tanto a ponta quanto a amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A ponta se movimenta de forma a manter a força de interação entre ela e a superfície da amostra constante, para que assim seja determinada a topografia da amostra. A Figura 12 demonstra como esta força se mantém constante ao longo da amostra.

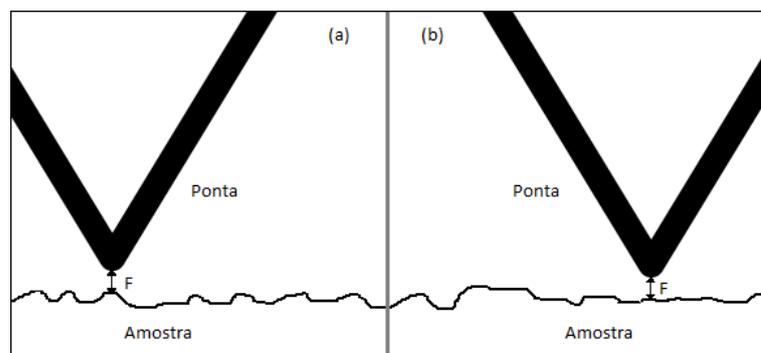


Figura 12 – Igualdade de forças de interação em picos diferentes (a) e (b) de uma mesma amostra.

Conforme a ponta se movimenta nos eixos x, y e z, a topografia da amostra se forma, e estas informações são detectadas e levadas a um computador, no qual é possível ver a imagem na medida em que vai se formando (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Depois de terminada a varredura, podem ser dados diversos tratamentos ao resultado obtido, sendo possível verificar a distribuição das NPs na superfície do vidro, no caso em questão, bem como a distribuição de tamanhos destas NPs. Manter a força constante é imprescindível, pois, se ela oscilasse demais, a leitura seria falha, podendo resultar em uma superfície lisa, quando, na realidade, era rugosa.

Para que o equipamento esteja alinhado, este conta com um laser que incide sobre o cantilever e com um defletor sensível à posição (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Tudo o que acontece durante a varredura da amostra e durante o alinhamento aparece na forma de imagens no computador acoplado ao equipamento, portanto é possível ao operador localizar onde está incidindo o laser e, sabendo onde ele deveria estar incidindo, é possível alinhar o equipamento e as medidas podem ser feitas com precisão (TAATJES *et al.*, 2013). Além desta função o laser detecta as variações na posição do cantilever, resultando no mecanismo de detecção das variações na superfície da amostra, o que acaba por fornecer o mapa topográfico desta amostra (TAATJES *et al.*, 2013). Como o cantilever é feito para oscilar em sua frequência ressonante, ao interagir com as forças de superfície da amostra, a amplitude de oscilação diminui, o que é identificado pelo laser, transmitido ao defletor e interpretado como um sinal no detector, passando a ser uma imagem no computador (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013). A Figura 13 abaixo mostra a incidência deste laser infravermelho no cantilever.

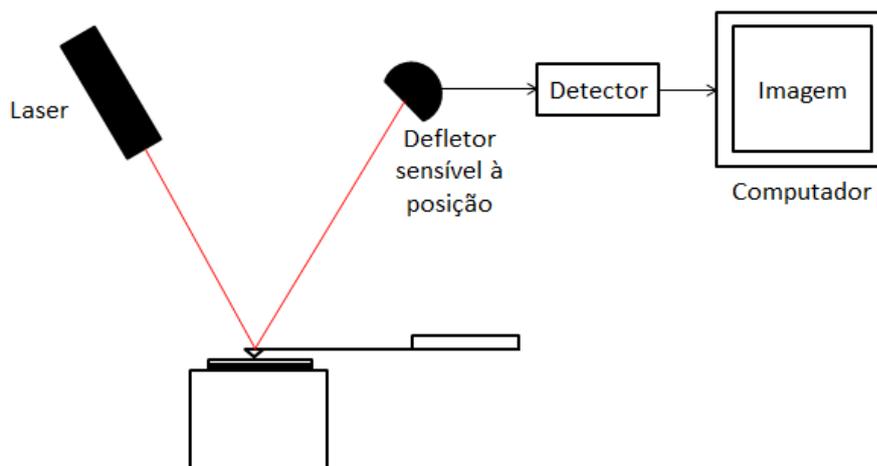


Figura 13 – Incidência do laser no cantilever e sua detecção, seguida da transformação em imagem, mostrada pelo computador.

Fonte: Adaptado de: SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

A interação entre a ponta e a amostra pode se dar por três métodos: não contato, contato e contato alternado, sendo que o primeiro não entra em contato direto com a amostra (Figura 14 a), o segundo entra em contato direto (Figura 14 b) e o terceiro oscila entre entrar e não entrar em contato com a amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013).

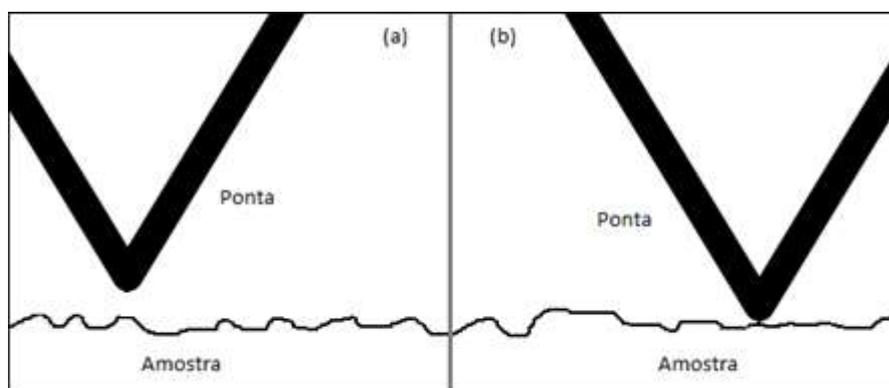


Figura 14 – Modos não contato (a) e contato (b) de interação.

Fonte: Adaptado de DUARTE (2000).

Para amostras muito frágeis ou muito rígidas, opta-se pelo método de não contato: no primeiro caso para não danificar a amostra; no segundo caso, para não danificar a ponta (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Amostras que contêm água na superfície fazem com que haja uma força capilar entre a amostra e a ponta, interferindo nas medidas, desta forma, este tipo de amostra, onde a amostra não está imersa em água, mas contém água na superfície, não se utiliza o método de contato (SKOOG; HOLLER, CROUCH, 2009). Além disso, algumas amostras

podem conter cargas eletrostáticas, o que altera a movimentação do cantilever, resultando em um falso resultado, devendo utilizar nestes casos o modo de não contato (SKOOG; HOLLER, CROUCH, 2009). No modo não contato, as forças de interação entre a ponta e a amostra são interações de van der Waals, e a distância entre as partes é de poucos nanômetros, mas esta distância é suficiente para gerar sinais menos intensos que os obtidos pelo modo contato (SKOOG; HOLLER, CROUCH, 2009). O método de contato alternado é utilizado para fazer a leitura de vários materiais, uma vez que seus benefícios e vantagens são intermediários com relação aos benefícios e vantagens dos métodos contato e não contato, sendo utilizado, por exemplo, para amostras biológicas (SKOOG; HOLLER, CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013).

3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Existem quatro tipos de microscopia: ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV), eletrônica de transmissão (MET) e de campo iônico (MCI), sendo que cada uma possui uma aplicação específica (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). O microscópio eletrônico de transmissão é fundamental neste trabalho pois, como dito anteriormente, as propriedades das NPs são extremamente dependentes de seus formatos e tamanhos e, com o microscópio eletrônico de transmissão, é possível verificar estas variáveis, a fim de confirmar o que é obtido com as demais técnicas de caracterização (ZARBIN, 2007, PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986).

O microscópio eletrônico de transmissão funciona com base na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, conforme este feixe é ajustado por uma sequência de lentes eletromagnéticas dentro de um tubo evacuado (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A Figura 15 mostra um esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão.

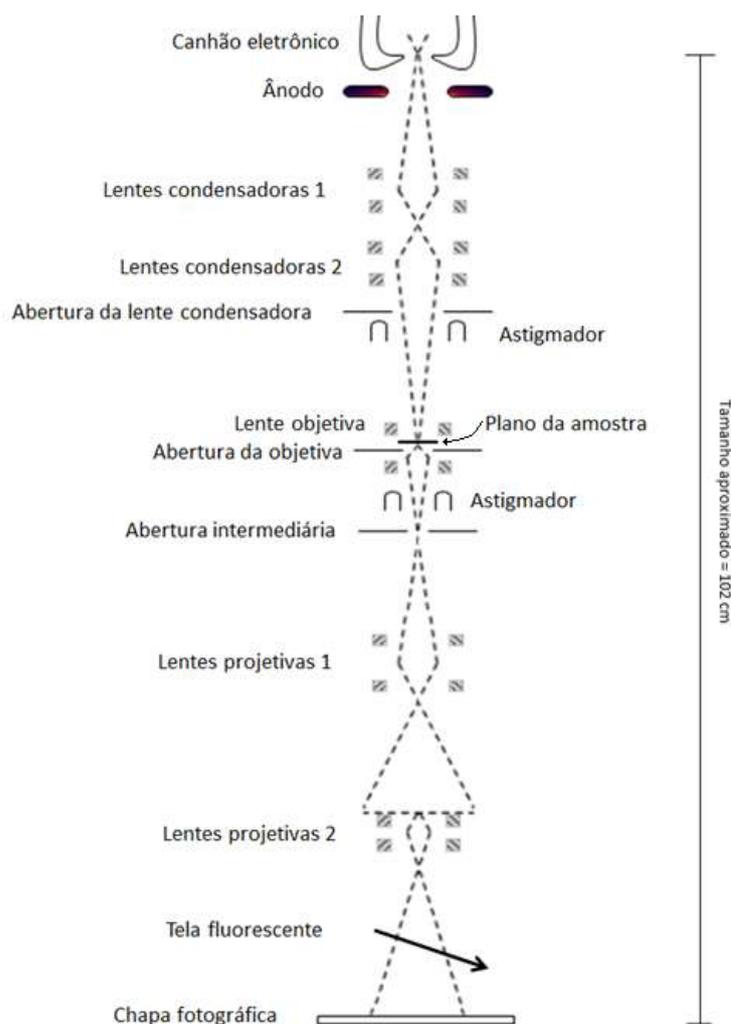


Figura 15 – Esquema do funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Dentre as várias lentes mostradas na figura acima, destaca-se a objetiva, uma vez que as condensadoras atuam apenas na produção de um feixe paralelo e suficientemente intenso para incidir na amostra, enquanto que a objetiva, a partir dos feixes eletrônicos que saem difratados da amostra, forma a primeira imagem da distribuição angular destes feixes, sendo que estes dependem do arranjo dos átomos na amostra (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). Em seguida, as lentes projetivas servem para aumentar a imagem ou o diagrama de difração formado na etapa anterior, que são observados na chapa fotográfica e, através de uma câmera acoplada ao microscópio, a imagem pode ser observada também na tela de um computador ligado ao equipamento (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986).

Com a MET é possível enxergar tanto amostras amorfas quanto cristalinas, no caso deste trabalho, como há tanto NPs quanto vidro na amostra, enxerga-se

uma mistura dos dois, tanto nas imagens quanto nas figuras de difração. Apesar deste fato, mesmo tendo proporcionalmente mais vidro do que NPs de ouro nas amostras em questão, as NPs são facilmente distinguidas da sílica, uma vez que num sólido amorfo os elétrons são espalhados em várias direções, e num arranjo cristalino os elétrons seguem numa mesma direção, intensificando o sinal da amostra cristalina em relação à amorfa (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A Figura 16 ilustra estas situações.

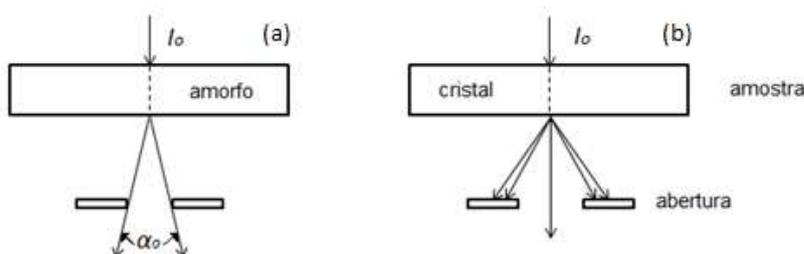


Figura 16 – Interação do feixe de elétrons incidente com uma amostra (a) amorfa e (b) cristalina, ocorrendo, respectivamente, espalhamento e difração.

Fonte: Adaptado de: PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Na imagem, a sílica apresenta-se mais translúcida, enquanto que as NPs de ouro são pontos ou regiões mais escuras; nas figuras de difração a diferença entre a sílica e as NPs não é vista tão facilmente, uma vez que há uma mescla entre as duas figuras de difração possíveis (Figura 17).

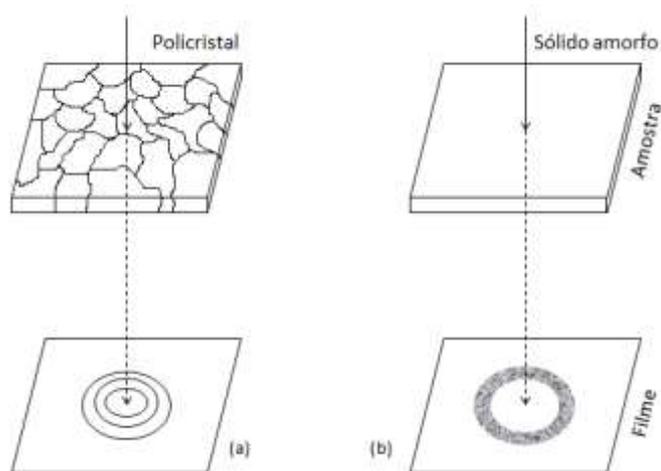


Figura 17 – Figuras de difração esperadas para um (a) policristal e para um (b) sólido amorfo.

Fonte: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Apesar de a sílica ser mais transparente e o ouro mais escuro, é possível que haja falsas interpretações, caso haja, por exemplo, muita sílica aglomerada, de forma a parecer NPs aglomeradas, ou com alturas muito diferentes, dificultando a

diferenciação de NPs e sílica. Para tirar esta dúvida, utiliza-se a imagem de campo escuro, na qual apenas as NPs aparecem, mas desta vez, não como formas escuras, e sim como formas brilhantes. Isto acontece porque ao invés de usar elétrons transmitidos, utilizam-se elétrons difratados para obter a imagem (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). O campo escuro pode ser obtido tanto pelo deslocamento da abertura da objetiva quanto pela inclinação da fonte de elétrons e, neste trabalho, as imagens de campo escuro foram obtidas pelo primeiro método (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A Figura 18 ilustra as diferenças entre os feixes para obtenção de campo claro e campo escuro, onde I_0 é o feixe incidente na amostra, I é o feixe transmitido, que gera a imagem de campo claro e I_1 é o feixe difratado, que gera a imagem de campo escuro.

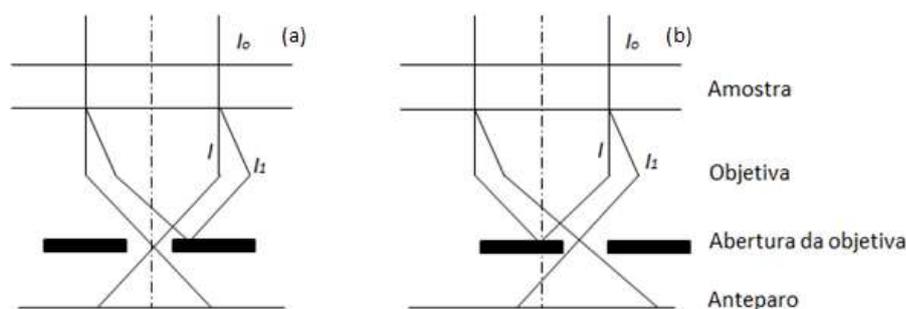


Figura 18 – Possibilidades de formação de imagem com MET: (a) campo claro e (b) campo escuro obtido com o deslocamento da abertura.

Fonte: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Vistas as técnicas descritas, a seguir será descrita a metodologia desenvolvida durante a execução deste trabalho.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

O Quadro 1 traz a relação de reagentes e materiais utilizados no procedimento experimental.

Materiais	Reagentes
<ul style="list-style-type: none"> - 9 béqueres de 40 mL - lâminas de vidro de microscopia - micropipeta de 2 – 20 µL - micropipeta de 20 – 200 µL - 2 béqueres de 50 mL - frasco plástico para armazenar as lâminas previamente limpas - chapa de aquecimento - pistola de ar quente - luvas de látex - cadinhos - estufa - microscópio de força atômica - espectrômetro UV-vis - difratômetro de raios X com acessório para filmes finos - espectrômetro Raman - microscópio eletrônico de transmissão 	<ul style="list-style-type: none"> - detergente neutro EXTRAN 10% - detergente comum - H₂O₂ P.A. 29 – 32% - H₂SO₄ concentrado - HNO₃ 0,2 mol.L⁻¹ - água deionizada - acetona - tolueno - 4-aminotiofenol 10⁻³ mol.L⁻¹ - HAuCl₄ 5.10⁻² mol.L⁻¹ - HAuCl₄ 5.10⁻³ mol.L⁻¹ - HAuCl₄ 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ - HAuCl₄ 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ - NaBH₄ 1.10⁻¹ mol.L⁻¹ - NaBH₄ 1.10⁻² mol.L⁻¹ - NaBH₄ 1.10⁻³ mol.L⁻¹ - NaBH₄ 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹ - NaBH₄ 2,5.10⁻² mol.L⁻¹ - NaBH₄ 2,5.10⁻³ mol.L⁻¹ - NaBH₄ 2,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ - APTES 0,5 mol.L⁻¹ - APTES 0,05 mol.L⁻¹ - APTES 0,005 mol.L⁻¹

Quadro 1 – Materiais e reagentes utilizados no procedimento experimental.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Limpeza das lâminas de vidro

Esta etapa do procedimento foi feita com base em Ronconi (2002). As lâminas foram lavadas com detergente comum e enxaguadas com água deionizada e em seguida deixadas de molho com detergente neutro (EXTRAN 10%), a 90°C por 2 h. Após esta etapa, as lâminas ficaram de molho em solução 0,2 mol.L⁻¹ de HNO₃,

a 90°C por 3 h. Antes do uso, as lâminas foram lavadas com água deionizada e acetona, e secas com ar quente. As lâminas que não foram utilizadas logo após a limpeza, ficaram armazenadas em solução de HNO₃, 0,2 mol.L⁻¹ num frasco de plástico com tampa, e antes do uso foram também lavadas com água deionizada e acetona e secas com ar quente. A Figura 19 mostra um esquema com estas etapas, a fim de facilitar o entendimento. Em toda a limpeza foram usadas de luvas de látex, para não contaminar as lâminas, que foram lavadas.

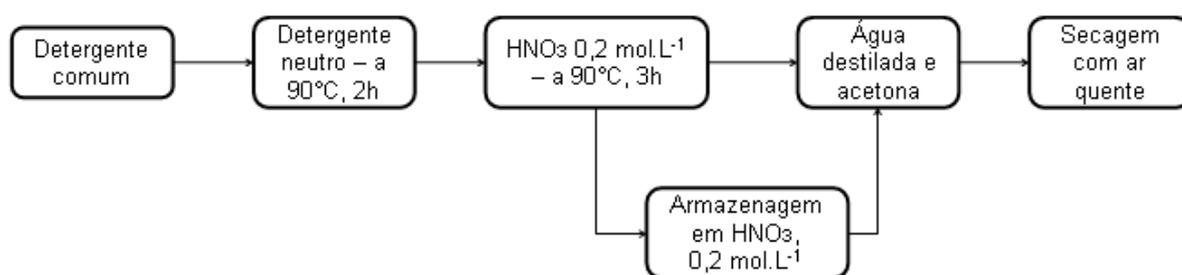


Figura 19 – Esquema de limpeza das lâminas.

4.2.2 Funcionalização da sílica

Esta e as demais etapas do procedimento foram feitas de acordo com modificações de metodologias já relatadas na literatura, como as de Oldenburg *et al.* (1998), Leff, Brandt e Heaf (1996) e de Duff e Baiker (1993).

Após a secagem das lâminas com ar quente, estas foram deixadas em solução piranha 2:1, feita com 15 mL de H₂O₂ e 30 mL de H₂SO₄ concentrado, por 30 minutos. Logo após o tempo decorrido, as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e colocadas em cadinhos para serem levadas à estufa a 250°C por 24 h. Como foram feitas várias lâminas por vez, em cada béquer de 50 mL, com 45 mL de solução piranha, foram colocadas 3 lâminas, e em cada cadinho, duas lâminas, tomando o devido cuidado para que se mantivessem afastadas umas das outras.

A sílica das lâminas de vidro foi funcionalizada com 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES), usando tolueno como solvente. Foram feitas três soluções de 40,0 mL, com três concentrações diferentes: 0,500, 0,050 e 0,005 mol.L⁻¹ de APTES, referidas como (A), (B) e (C), respectivamente. Em cada teste, foram mergulhadas 3

lâminas em cada béquer com APTES, conforme mostra a Figura 20. As lâminas foram mantidas nestas soluções por cerca de 3 h.

Além das lâminas preparadas para fazer a deposição, foram preparadas 5 lâminas para branco, uma delas bruta, sem limpar (branco A), uma lavada e colocada na solução piranha (branco B), uma lavada e deixada na estufa (branco C), uma lavada, colocada na solução piranha e deixada na estufa (branco D) e uma com todas as etapas e funcionalizada com APTES mais concentrado (branco E), totalizando 5 lâminas branco.

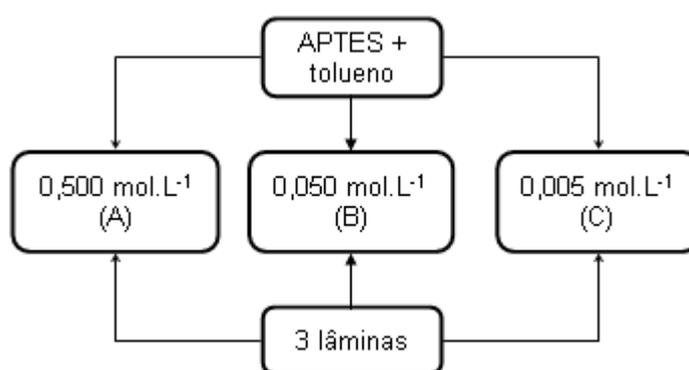


Figura 20 – Esquema do preparo das soluções de APTES.

4.2.3 Preparo das soluções de H_{AuCl}₄

Após o tempo decorrido com as lâminas em contato com o APTES, estas foram enxaguadas com tolueno e em seguida colocadas nas soluções de ácido tetracloroáurico.

Partindo de uma solução estoque de H_{AuCl}₄ de 0,5 mol.L⁻¹, foram feitas diluições com água deionizada para chegar nas concentrações de 5.10⁻² mol.L⁻¹, 5.10⁻³ mol.L⁻¹, 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ e 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ do ácido, referidas como solução (D), (E) (F) e (G), tendo 20,0 mL cada solução final. A solução de 0,5 mol.L⁻¹ foi preparada com 1,00 g de H_{AuCl}₄.3H₂O diluído em 5,08 mL de água deionizada.

Na solução (E) foi colocada uma lâmina que estava na solução (A), uma que estava na solução (B) e uma que estava na (C). O mesmo foi feito nas duas outras soluções, (F) e (G), como mostra o esquema da Figura 21. Antes de serem

mergulhadas nas soluções de ácido tetracloroáurico, as lâminas foram enxaguadas com tolueno, e foram mantidas nestas novas soluções por cerca de 3 h.

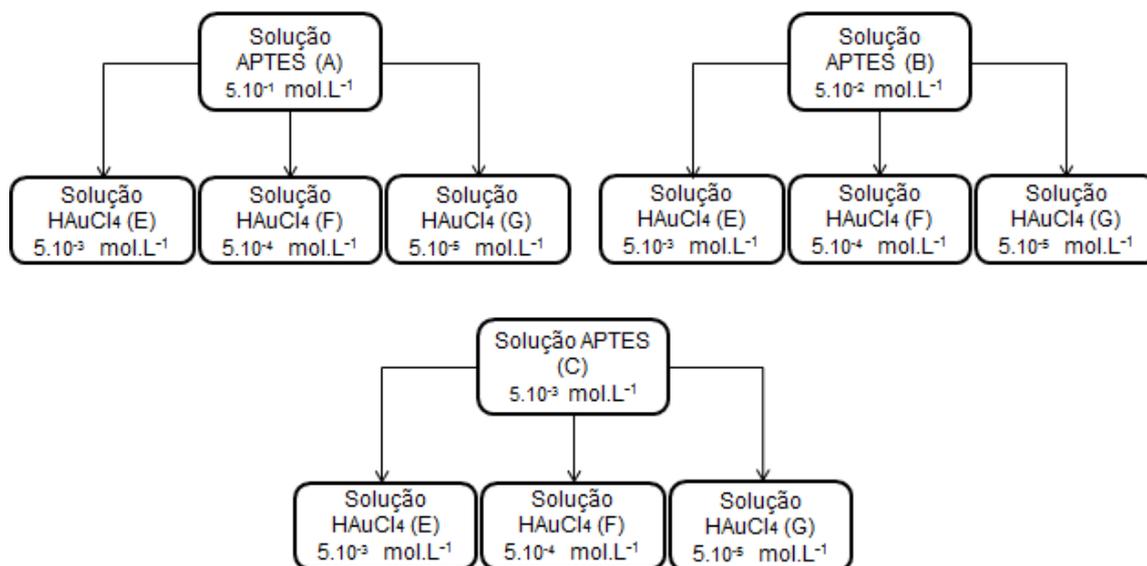


Figura 21 – Esquemas da colocação das lâminas nas soluções ácidas.

4.2.4 Preparo das soluções de NaBH_4

As soluções de boroidreto de sódio foram preparadas imediatamente antes do uso e, usando água deionizada como solvente, foram feitas soluções com relação boroidreto-ácido 2:1 e 5:1. As concentrações das soluções 2:1 foram de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (H), $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (I) e $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (J), e as das soluções 5:1 foram de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (K), $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (L) e $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (M), tendo 40,0 mL cada solução final.

Quando a proporção feita foi de 2:1, as lâminas da solução (E) foram mergulhadas na solução (H), as da solução (F) na (I) e as da solução (G) na (J). Quando a proporção feita foi de 5:1, as lâminas da solução (E) foram mergulhadas na (K), as da solução (F) na (L) e as da solução (G) na (M). Antes de serem mergulhadas nas soluções de boroidreto de sódio, as lâminas foram enxaguadas com água deionizada e então mantidas nestas novas soluções por cerca de 1 h.

Foram feitas 3 baterias de 9 lâminas com relação 2:1 e uma bateria com 9 lâminas com relação 5:1, totalizando 36 lâminas com ouro.

4.2.5 Caracterização das amostras

A Tabela 2 mostra a identificação de cada lâmina, bem como as concentrações de APTES, HAuCl₄ e NaBH₄ utilizadas, bem como a indicação da proporção HAuCl₄:NaBH₄ em cada uma delas.

Tabela 2 – Identificação das lâminas de sílica de acordo com as concentrações de APTES, HAuCl₄ e NaBH₄ em cada lâmina.

Identificação	Limpeza	Solução piranha	Estufa	[APTES] / mol.L ⁻¹	[HAuCl ₄] / mol.L ⁻¹	[NaBH ₄] / mol.L ⁻¹	Relação HAuCl ₄ / NaBH ₄
Branco A	-	-	-	-	-	-	-
Branco B	Sim	Sim	-	-	-	-	-
Branco C	Sim	-	Sim	-	-	-	-
Branco D	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-
Branco E	Sim	Sim	Sim	0,500	-	-	-
J1	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	2:1
J2	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2:1
J3	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	2:1
J4	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	2:1
J5	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2:1
J6	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	2:1
J7	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	2:1
J8	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2:1
J9	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	2:1
J10	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	5:1
J11	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻³	5:1
J12	Sim	Sim	Sim	0,500	5.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁴	5:1
J13	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	5:1
J14	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻³	5:1
J15	Sim	Sim	Sim	0,050	5.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁴	5:1
J16	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻²	5:1
J17	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻³	5:1
J18	Sim	Sim	Sim	0,005	5.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻⁴	5:1

A caracterização de todas as amostras foi feita após a lavagem das lâminas, depois de terem sido funcionalizadas e depois de terem sido mergulhadas nas soluções redutoras de NaBH₄, como mostrado na Figura 22.

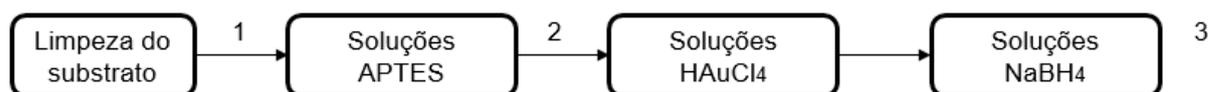


Figura 22 – Etapas onde foram feitas caracterizações.

Nem todas as lâminas foram caracterizadas ao final do processo devido ao fato de algumas técnicas serem mais laboriosas que outras. A Tabela 3 mostra em

quais etapas foram realizadas as caracterizações, com quais análises, com quais finalidades e em quais lâminas.

Tabela 3 – Finalidades e etapas das análises para a caracterização.

Análises	Etapas	Finalidades	Lâminas
DRX	3	Verificar o ouro metálico	J1, J3 e J7
UV-vis	1, 2 e 3	Verificar banda <i>plasmon</i>	Todas
Raman	1, 2 e 3	Verificar funcionalização da lâmina e deposição do sal	J1, J3, J7, J9 e branco D
AFM	1, 2 e 3	Verificar o tamanho e a distribuição das partículas, bem como a funcionalização da superfície	J1, J3, J7, J9, branco A e branco E
MET	3	Verificar o formato e o tamanho das NPs	J1, J3, J7 e J9

Estas 4 lâminas especificamente (J1, J3, J7 e J9) foram escolhidas porque apresentam, conforme mostrado na Tabela 2, APTES mais concentrado com ouro mais e com ouro menos concentrado e APTES menos concentrado com ouro mais e com ouro menos concentrado, sendo possível ter uma ampla visão do que acontece na medida em que estas concentrações são variadas.

- Difratômetro de raios X

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

- Espectrômetro UV-Vis

As evidências da existência da banda *plasmon* foram obtidas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 *Scinco S-1100*, na região de 200 a 900 nm, porém foram utilizados os resultados obtidos a partir de 350 nm. As análises foram feitas nas próprias placas, utilizando como branco a lâmina branco A, em modo de transmitância.

- Espectrômetro Raman

As análises relativas à espectroscopia Raman foram obtidas utilizando o equipamento *Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000*, acoplado a um microscópio óptico. O equipamento tem resolução espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação um laser de Ar (514,8 nm), com potência do laser de 0,2 mW, e as análises foram feitas diretamente nas lâminas, sendo que a faixa espectral a ser analisada foi de 180 a 4000 cm^{-1} , com acumulações variando entre 1 e 150. Antes de qualquer leitura, foi feito o espectro de um padrão, no caso, silício, para verificar o alinhamento do equipamento.

Foi usado o laser verde 514 nm, com 1% da potência do laser pra ver as amostras J1, J3, J7, J9 e branco D.

Para a análise do efeito SERS, as leituras do 4-aminotiofenol foram feitas na faixa de 200 a 2000 cm^{-1} , com uma acumulação, utilizando laser verde (514 nm), com 25% da potência do laser.

A verificação da presença do efeito SERS foi feita nas lâminas J1, J3, J7 e J9. As leituras foram feitas diretamente nas lâminas, após pingar o 4-aminotiofenol com concentração $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em cada uma delas e deixá-lo secar por 24 h em vácuo, sendo que este foi o analito escolhido por ser um analito padrão nesta técnica.

- Microscópio de força atômica

As imagens de topografia foram obtidas no modo de não-contato, em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 *Shimadzu*. A ponteira de silício (*Nanoworld*) utilizada tem constante de mola de 45 N.m^{-1} e frequência de ressonância nominal de 332 kHz. Foram analisados os filmes das lâminas J1, J3, J7 e J9, bem como os brancos A e E. Estas amostras foram coladas com fita adesiva dupla face no porta-amostra do microscópio, expondo suas superfícies à observação. As varreduras foram feitas em áreas de 0,5x0,5 μm , 2x2 μm e 10x10 μm a uma velocidade de 0.6 Hz e digitalizadas em 512x512 pixels. Antes das análises, a ponta foi testada, fazendo a varredura de uma amostra padrão, para que as imagens das amostras não fossem interpretadas erroneamente devido a um defeito na ponta.

- Microscópio eletrônico de transmissão

Para a amostra J1, o filme foi raspado e disperso em acetona; para as amostras J3, J7 e J9, uma parte da lâmina contendo o filme foi triturada e dispersa em acetona. Após feitas as dispersões, pingou-se uma gota de cada dispersão em quatro grades distintas de cobre recobertas com filme de carbono, esperou-se até que o solvente evaporasse, então foram feitas as leituras em modo baixa resolução, no equipamento JEOL JEM 1200 (CME-UFPR), com voltagem de 110 kV.

As técnicas de caracterização descritas acima foram utilizadas em colaboração com o Departamento de Química – UFPR, onde o GQNano mantém colaborações científicas, tendo acesso aos equipamentos.

4.2.6 Preparo da lâmina-teste

Anteriormente ao preparo de todas as lâminas, foi feita uma lâmina-teste para testar o procedimento inicial. Para esta lâmina, o procedimento de limpeza foi o mesmo, porém, neste caso, o APTES foi diluído em etanol, ficando com a concentração de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ (A), e a lâmina foi mantida nesta solução também por 3 h. Após esta etapa, a lâmina foi enxaguada com etanol e colocada na solução (D) de HAuCl_4 , com concentração $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e a lâmina foi deixada nesta solução também por 3 h. A solução de boroidreto utilizada teve relação 2:1, ou seja, foi de $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Esta lâmina foi caracterizada apenas ao final do processo, com as técnicas de DRX e MET.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se o sucesso da rota de síntese proposta neste trabalho, que foi adaptada da literatura, instantes após mergulhar as lâminas na solução de NaBH_4 , onde praticamente todas as amostras adquiriram uma coloração rosada, característica das NPs de ouro, como pode-se ver na Figura 23.



Figura 23 – Foto das lâminas após exposição ao NaBH_4 .

As lâminas 5:1 não foram caracterizadas com todas as técnicas porque, devido ao pouco tempo destinado às caracterizações, os filmes destas lâminas foram considerados visualmente irregulares, sendo caracterizados apenas os filmes da proporção 2:1, que estavam mais homogêneos.

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos com as diferentes técnicas de caracterização utilizadas, resultados estes que foram agrupados por técnica, para uma melhor compreensão.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como dito na introdução deste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para verificar a formação de ouro metálico nanoparticulado. Os gráficos abaixo mostram os difratogramas de raios X obtidos para as amostras J1, J3 e J7.

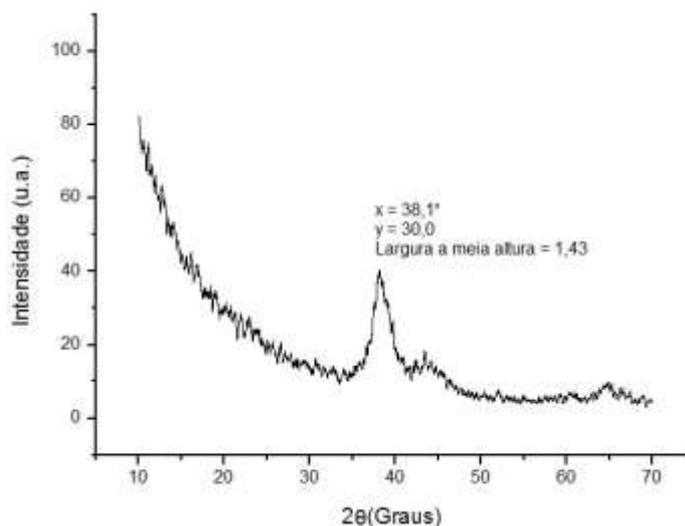


Gráfico 1 – Difratograma de raios X da lâmina J1 (APTES + e Au+).

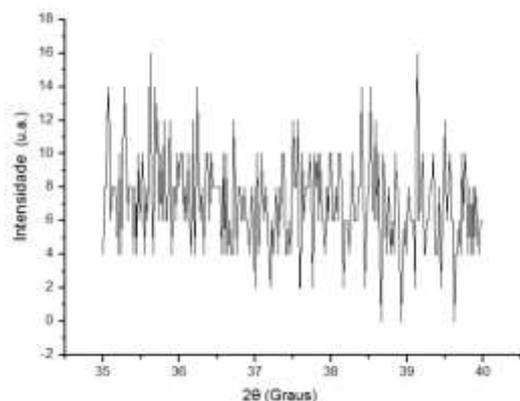


Gráfico 2 – Difratoograma de raios X da lâmina J3 (APTES+ e Au-).

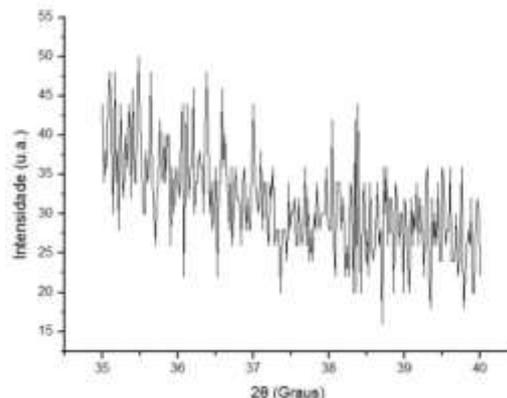


Gráfico 3 – Difratoograma de raios X da lâmina J7 (APTES- e Au+).

Mesmo com o acessório de ângulo rasante, apenas a amostra cujo filme era mais espesso (J1) apresentou sinal próximo a 38° , o que, segundo Montiel-González e colaboradores (2011), está relacionado à estrutura cristalina cúbica de face centrada do ouro, como esperado. Considerando estes resultados, observou-se que o pico teve uma largura a meia altura de $2\theta = 1,43^\circ$ ($\beta = 0,0125$ rad), e este pico é característico de nanoestruturas de ouro de acordo com Dhumale e colaboradores (2011), Montiel-González e colaboradores (2011) e Xu e colaboradores (2012).

Aplicando a Equação de Scherrer (Equação 3), encontram-se valores aproximados do tamanho do cristalito presente na amostra, uma vez que sabe-se a largura a meia altura do pico. O fator de Scherrer usado usualmente é 0,9, o comprimento de onda da radiação incidente foi de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$ e o pico ficou em $2\theta = 38,1^\circ$, portanto $\theta = 19,05^\circ = 0,3325$ rad (MACHADO, 2011). De acordo com Mohammadnejad, Provis e van Deventer (2013), a largura do pico aumenta conforme o tamanho do cristalito diminui; como a largura deste pico é grande, espera-se que o cristalito seja pequeno.

Substituindo estes valores na Equação 3, tem-se:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$$t = \frac{0,9 \cdot 0,15418}{0,0125 \cdot \cos 0,3325} = 11,10 \text{ nm}$$

O tamanho médio do cristalito é, portanto, de 11,10 nm. Vale lembrar que um cristalito nem sempre corresponde ao tamanho de uma nanopartícula, pois uma

nanopartícula pode ser composta por um cristalito (monocristalina) (Figura 24 a) ou por vários (policristalina) (Figura 24 b). NPs esféricas de ouro são mais comumente encontradas na forma de monocristais, de forma que este tamanho (11,10 nm) pode ser próximo ao tamanho real das NPs de ouro, o que será verificado com auxílio das demais técnicas utilizadas.

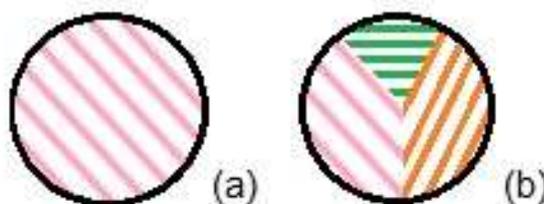


Figura 24 – Monocristal (a) e policristal (b).

Os resultados das lâminas J3 e J7 não passaram de ruídos, em função disso, a lâmina J9 (APTES- e Au-) não foi colocada em análise. As lâminas J3 e J7 não apresentaram resultado nem mesmo aumentando o ângulo de incidência do raio X, que faz com que o feixe incida não somente na superfície mas também adentre um pouco no substrato, indicando que estes filmes são muito finos para serem caracterizados com DRX.

5.2 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Em função da forte absorção *plasmon* de NPs de ouro, foram feitos espectros UV-Vis de todas as amostras, e alguns resultados estão descritos a seguir.

5.2.1 Amostras com proporção boroidreto-ácido 2:1

Os gráficos 4, 5 e 6 mostram os *plasmons* das lâminas, separados pelas concentrações de APTES; nos detalhes são mostradas as intensidades e os comprimentos de onda de cada banda.

- APTES+ (maior concentração da solução de funcionalizante)

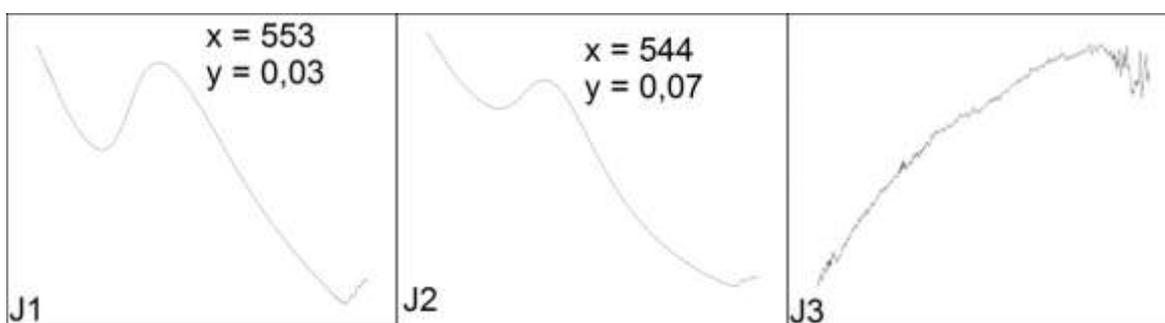
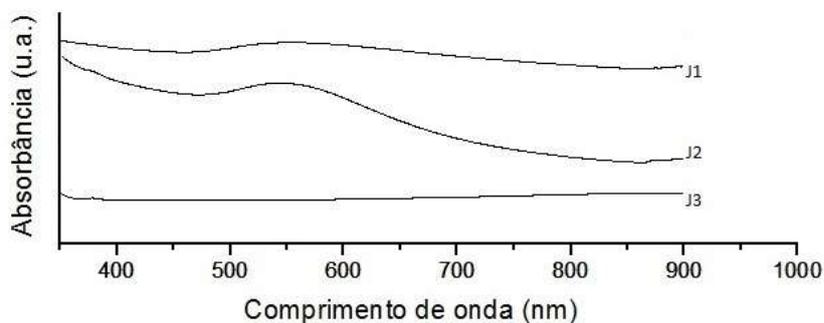


Gráfico 4 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 2:1 com APTES+.

A intensidade da banda *plasmon* é menor quando há uma maior quantidade de ouro, sendo que a concentração de APTES é a mesma (e a maior) em todos os 3 casos. Isto pode ter ocorrido porque, nesta amostra, houve aglomeração e uma parte do ouro depositado pode ter ficado acima do tamanho crítico, como nota-se pela coloração da lâmina J1 na Figura 23. Esta aglomeração fez com que o filme não ficasse com várias NPs distribuídas, mas sim com vários colóides de NPs dispersos, dificultando a oscilação coletiva dos elétrons que dá origem à banda *plasmon*.

No caso da amostra J3, há menos NPs no filme devido à menor concentração de ouro, fazendo com que não seja possível ver a banda *plasmon* com o uso do UV-Vis. Além disso, há, proporcionalmente, mais APTES na amostra do que ouro, o que pode ter suprimido a banda *plasmon*.

- APTES+- (concentração intermediária da solução de funcionalizante)

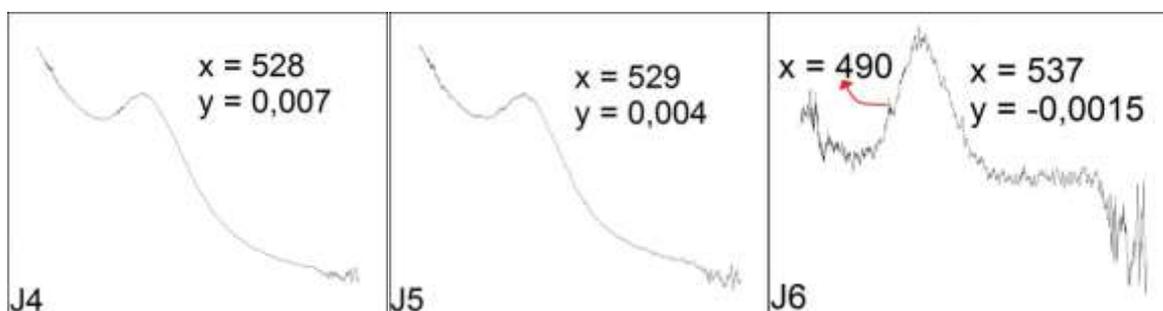
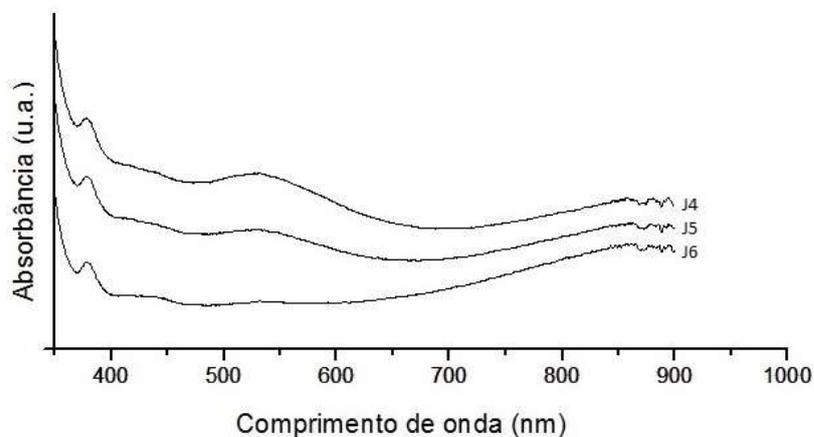


Gráfico 5 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 2:1 com APTES+-.

Com o APTES em concentração intermediária, a intensidade da banda *plasmon* decaiu proporcionalmente à quantidade de ouro. Tendo menos APTES, mesmo com o ouro em maior concentração, há menor formação de NPs na amostra J4 do que na amostra J1, uma vez que há menos sítios para que o metal se ligue ao substrato evitando, assim, a aglomeração e conseqüente decréscimo da intensidade da banda *plasmon*.

Na amostra J6, observa-se uma grande quantidade de ruído, o que se deve à menor espessura do filme, além disso, a intensidade ficou abaixo de zero devido à compensação do espectro com a lâmina branco A. Outra banda, de menor intensidade, em 490 nm, é observado nas três amostras, porém sua intensidade é maior na amostra J6. Esta banda deve-se à absorção ressonante do filme de ouro LANG *et al.*, 2011).

- APTES- (menor concentração da solução de funcionalizante)

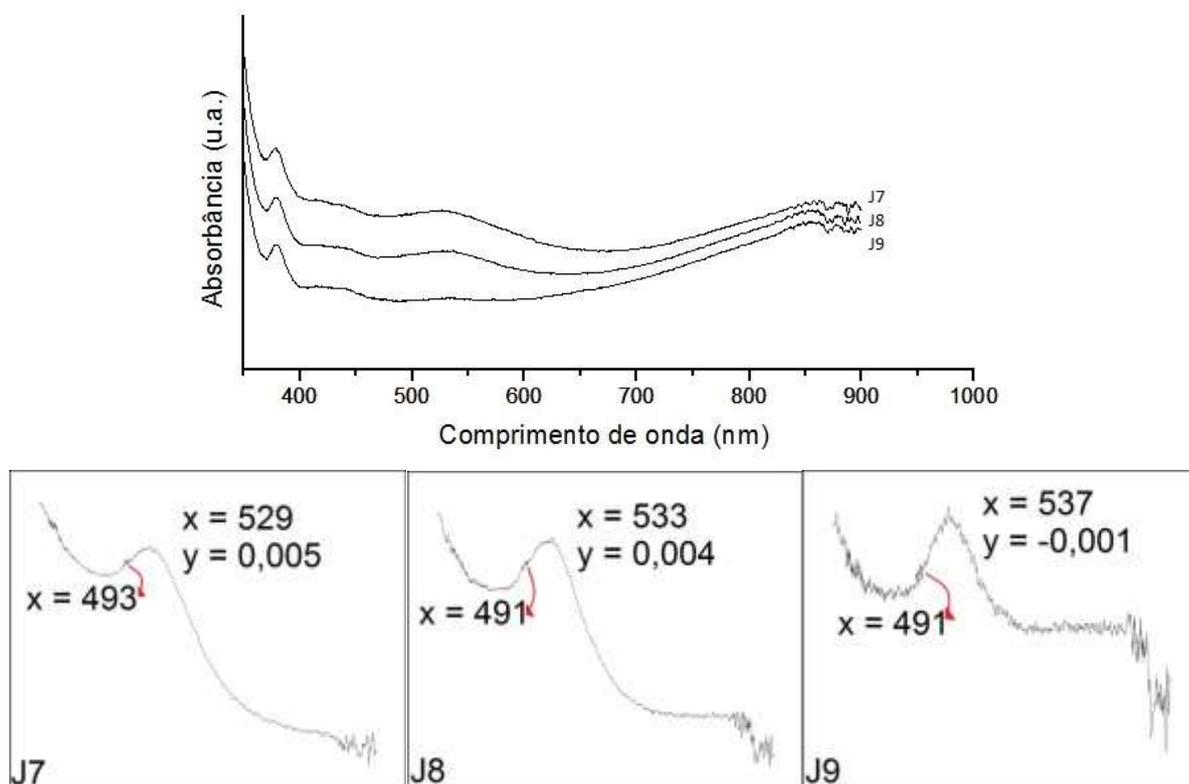


Gráfico 6 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 2:1 com APTES-.

Com o APTES menos concentrado, a intensidade da banda *plasmon* também decaiu conforme a concentração das soluções de ouro. A amostra J9 também apresenta muito ruído devido à espessura do filme. Observa-se que nestas três amostras também há a presença de um segundo sinal em aproximadamente 490 nm, como explicado anteriormente. Nas seis amostras em que este sinal aparece (J4, J5, J6, J7, J8 e J9), nota-se que a banda desloca-se no sentido de um menor comprimento de onda. Nas amostras J1 e J2, a banda situa-se 553 e 544 nm, respectivamente, e nas demais amostras, fica na faixa de 528 a 537 nm. O deslocamento pode ser devido à presença de outra banda *plasmon* em aproximadamente 520 nm, causada pela oscilação transversal de nanobastões presentes nas amostras, que serão mostrados a seguir, nas fotos de MET (CAO *et al.*, 2012). A tendência da banda *plasmon*, com uma menor quantidade de NPs, é diminuir a intensidade, ao passo que, ao aumentar o tamanho das NPs, a banda *plasmon* desloca-se no sentido de um maior comprimento de onda, o que também

pode ser a razão de ter havido este deslocamento nas bandas das amostras J4, J5, J6, J7, J8 e J9.

5.2.2 Amostras com proporção boroidreto-ácido 5:1

Os gráficos 7, 8 e 9 a seguir mostram os *plasmons* das lâminas, separados pelas concentrações de APTES; nos detalhes são mostradas as intensidades e os comprimentos de onda de cada banda.

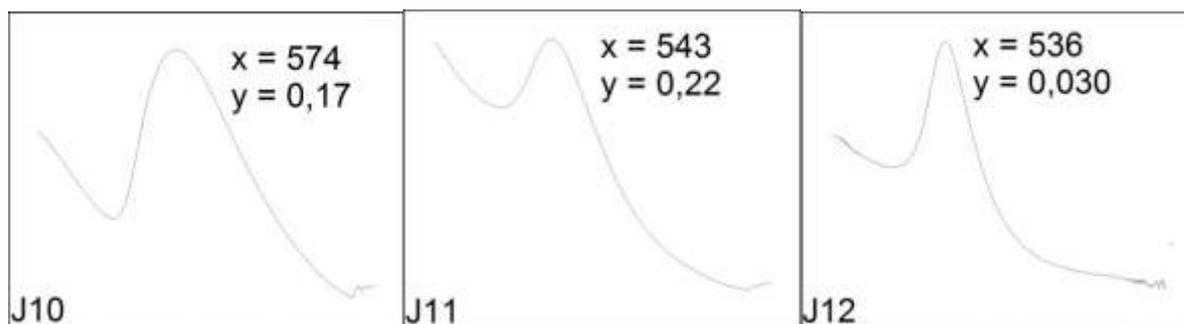
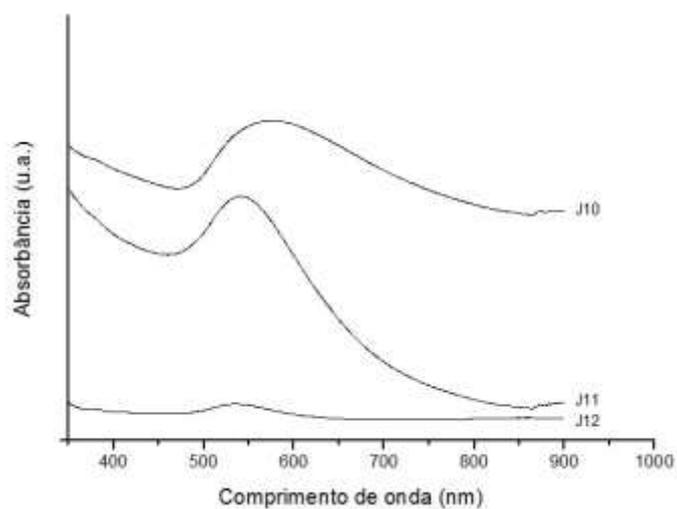


Gráfico 7 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 5:1 com APTES +.

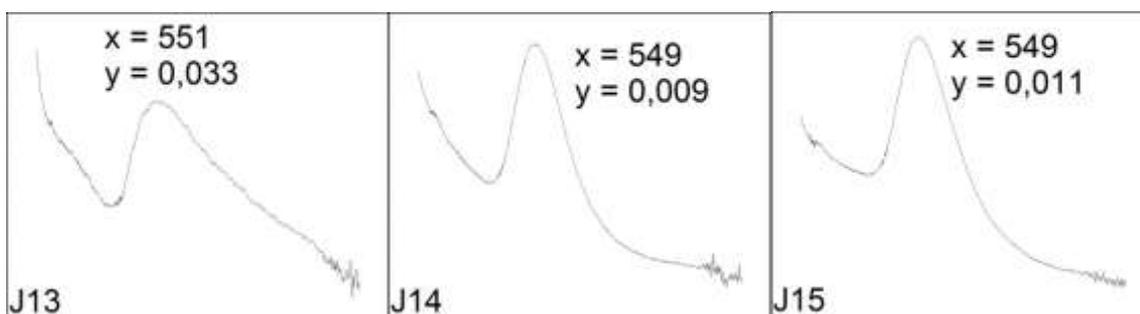
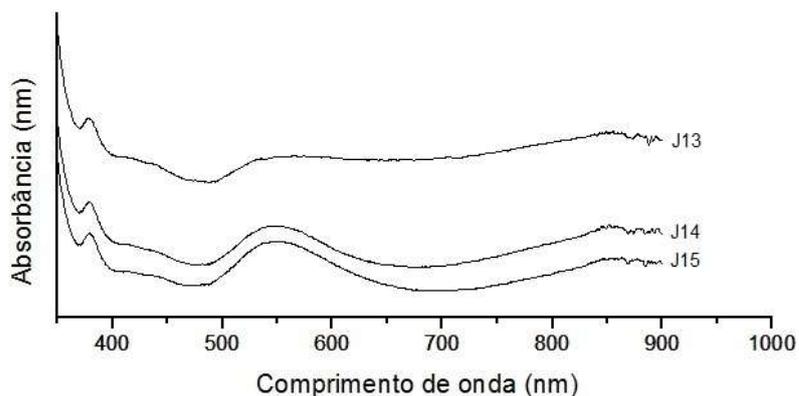


Gráfico 8 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 5:1 com APTES +.

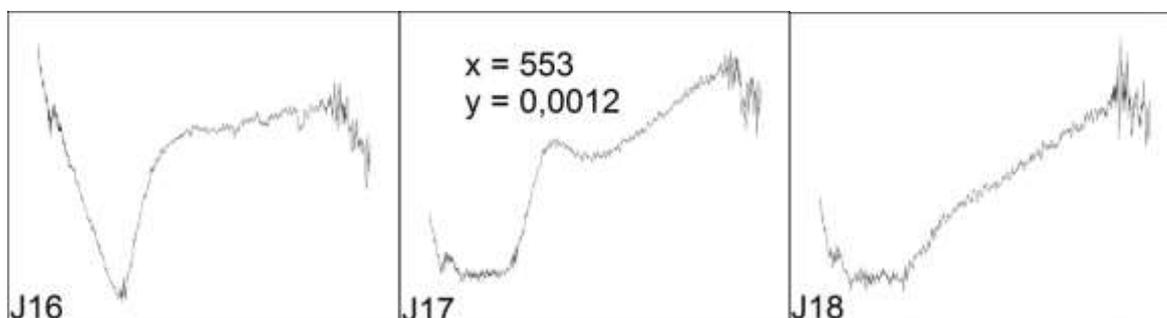
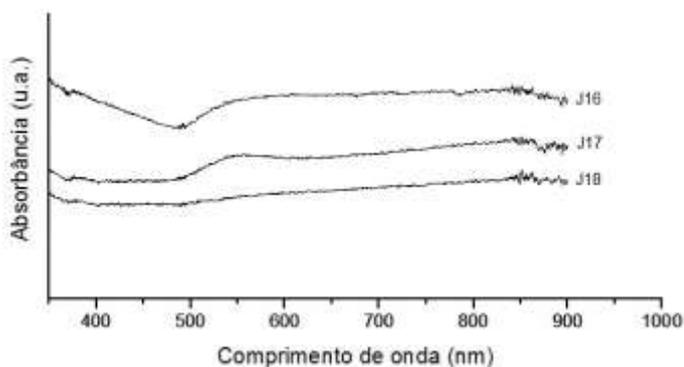


Gráfico 9 – Espectro de absorção na região do UV-Vis ressaltando a banda *plasmon* das lâminas 5:1 com APTES -.

Com exceção das lâminas J16, J17 e J18, as demais lâminas 5:1 apresentaram intensidade maior da banda *plasmon*, comparando com suas

equivalentes da proporção 2:1. Nenhuma lâmina 5:1 apresentou evidências da presença de nanobastões, e as intensidades foram sempre maiores com as concentrações médias das soluções de ouro, em uma mesma concentração de APTES. As amostras 5:1 não foram caracterizadas com as demais técnicas por apresentarem filmes não uniformes, conforme mostra a Figura 23. Um filme não homogêneo é desinteressante para a aplicação em sensores, pois se houver falhas no filme de NPs da fibra óptica, a sensibilidade e a sensibilidade desta podem ser alteradas negativamente.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O Gráfico 10 mostra o espectro Raman obtido a partir da lâmina limpa, após exposição à solução piranha e estufa.

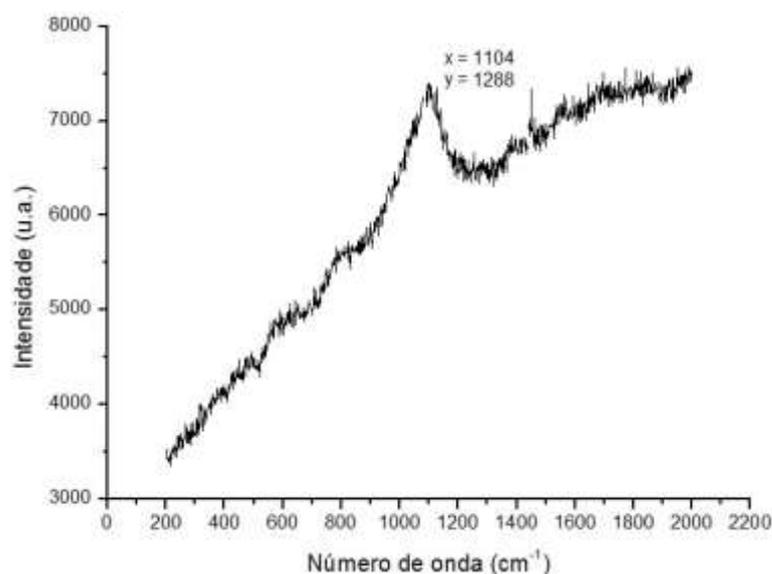


Gráfico 10 – Espectro Raman do Branco D (limpa + piranha + estufa) com 150 acumulações.

Nota-se uma intensa fluorescência neste espectro, sendo que a banda em aproximadamente 1090 nm deve-se ao estiramento Si-O-Si da rede de sílica (OLIVEIRA, 2000).

O Gráfico 11 mostra o espectro obtido com a amostra J1.

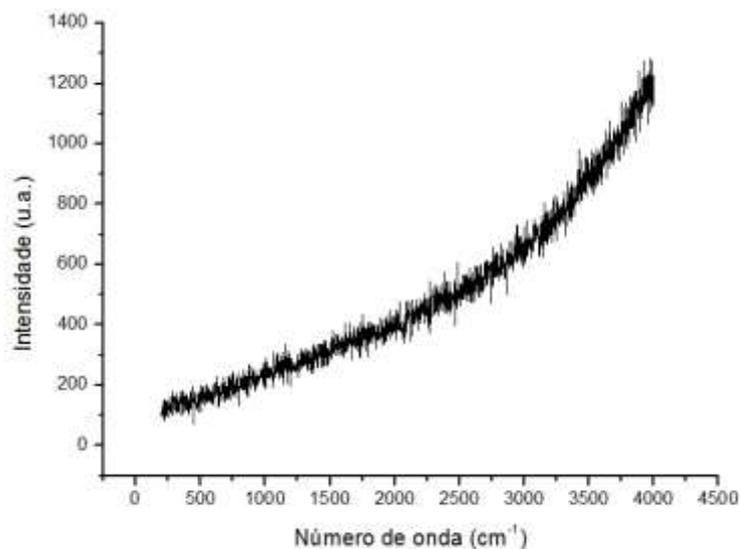


Gráfico 11 – Espectro Raman com 20 acumulações da amostra J1.

As bandas observadas no branco não foram observadas na amostra J1, pois o filme de NPs de ouro pode ter sido suficientemente espesso para encobrir os sinais da sílica e do APTES. As amostras J3 (Gráfico 12), J7 (Gráfico 13) e J9 (Gráfico 14) não apresentaram bandas abaixo de 3000 cm^{-1} , por isso seus espectros são mostrados a partir de 3000 cm^{-1} (J3) e 3400 cm^{-1} (J7 e J9).

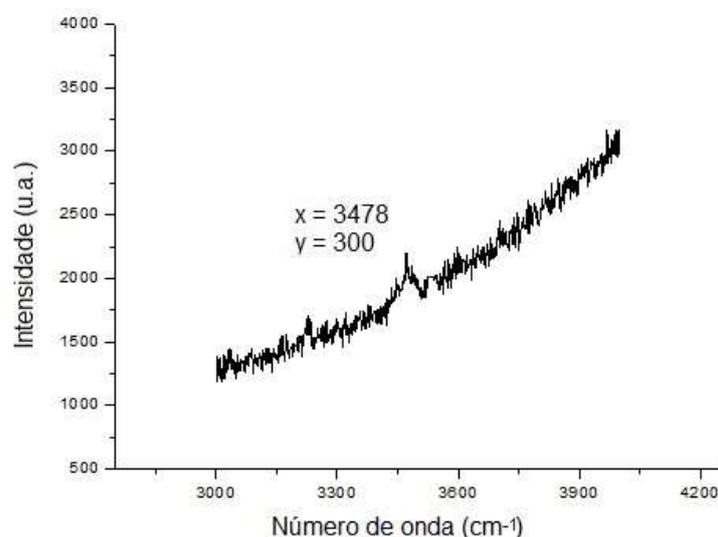


Gráfico 12 – Espectro Raman com 50 acumulações da amostra J3.

Uma série de bandas observadas em 3025 , 3089 , 3227 , 3340 , 3401 e 3480 cm^{-1} são designadas como bandas da água (FROST *et al.*, 2013). A banda em aproximadamente 3480 cm^{-1} pode dever-se ao grupo -OH da água que foi adsorvida na superfície e que ligou-se ao oxigênio da ligação Si-O-Si .

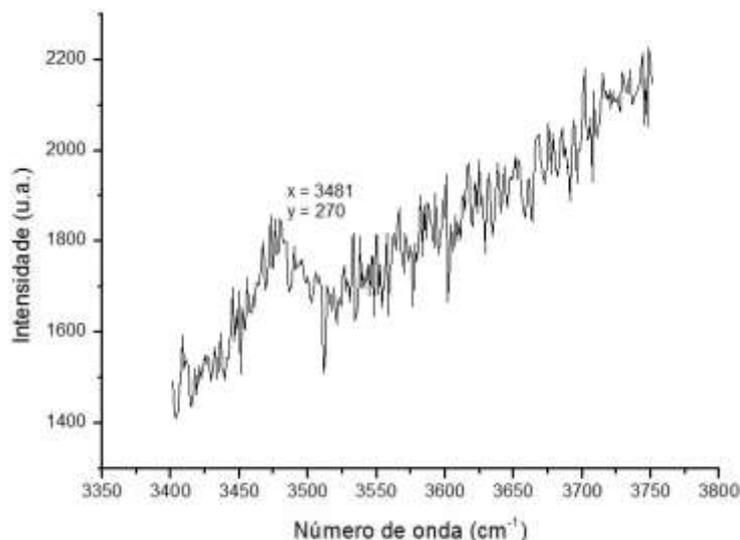


Gráfico 13 – Espectro Raman com 50 acumulações da amostra J7.

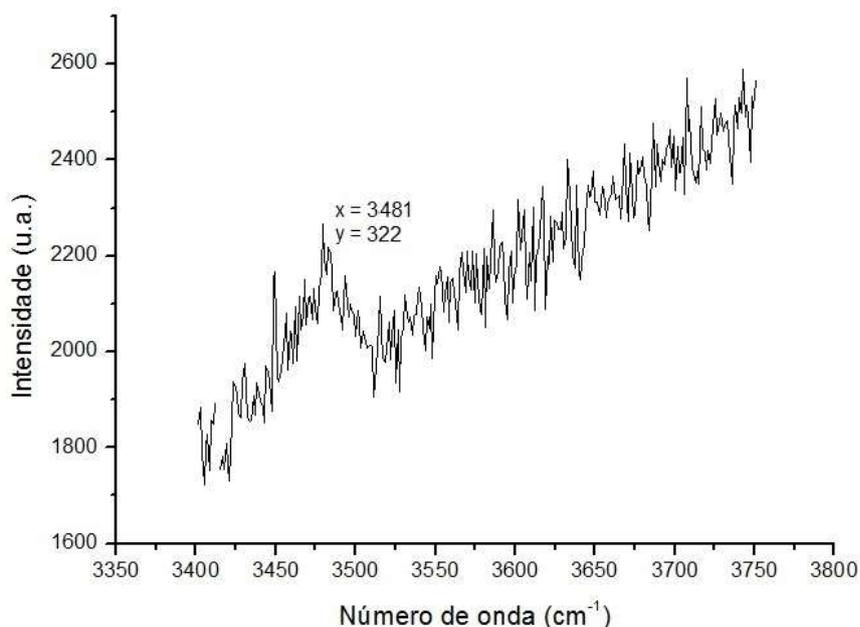


Gráfico 14 – Espectro Raman com 50 acumulações da amostra J9.

Nas amostras J7 e J9 apenas um sinal em 3481 cm^{-1} foi observado, que pode ser relacionado com a água adsorvida, como descrito anteriormente.

- Estudo da utilização das amostras como substrato para efeito SERS

A fluorescência é um fenômeno de espalhamento que, costumeiramente, tem sua intensidade cerca de 10000 vezes maior que o do espalhamento Raman, o que dificulta e frequentemente impossibilita a realização de tal análise em determinadas amostras. Uma das maneiras de se contornar este problema é a

deposição do analito sobre substratos contendo Au^0 ou Ag^0 nanoparticulados, causando o efeito SERS, assim, a primeira aplicação que amostras de tais metais depositados pode ter é como substrato para efeito SERS. Assim, as amostras J1, J3, J7 e J9 foram testadas, utilizando como analito para verificar a presença do efeito SERS o 4-aminotiofenol e, em seguida, foram levadas para realização de medidas em Raman. Este analito na presença do efeito SERS, tem seu sinal intensificado pela nanopartícula metálica, sendo que esta intensidade depende do tamanho da partícula, da quantidade de partículas, do metal, dentre outros fatores. A concentração do 4-aminotiofenol foi de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que é considerada uma concentração alta ou seja, se não for observado o efeito SERS com esta concentração de analito, o filme metálico não apresenta o efeito em questão. Os resultados estão apresentados a seguir.

Os gráficos 15 e 16 mostram os espectros Raman do 4-aminotiofenol sólido e do vidro com o 4-aminotiofenol $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

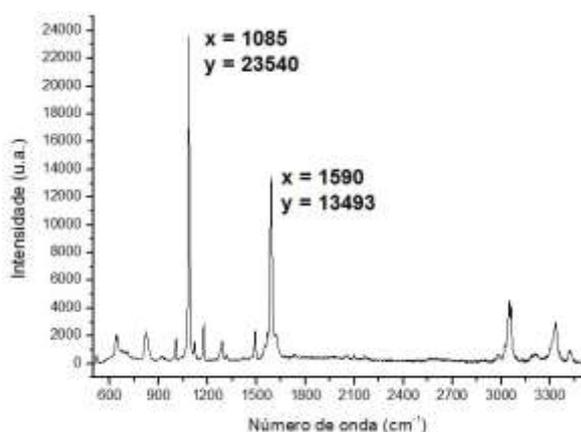


Gráfico 15 – Espectro Raman do 4-aminotiofenol sólido.

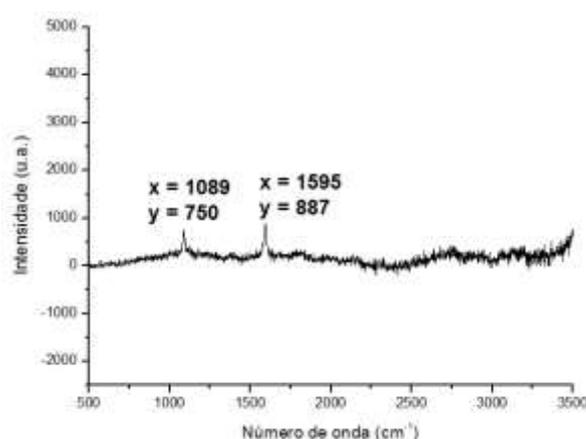


Gráfico 16 – Espectro Raman do 4-aminotiofenol $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em vidro.

O gráfico 17 mostra uma comparação entre os resultados obtidos para a verificação do efeito SERS nos filmes de ouro das amostras J1, J3, J7 e J9 com os espectros mostrados nos gráficos 15 e 16. No detalhe estão os sinais referentes às amostras, bem como as intensidades dos mais relevantes.

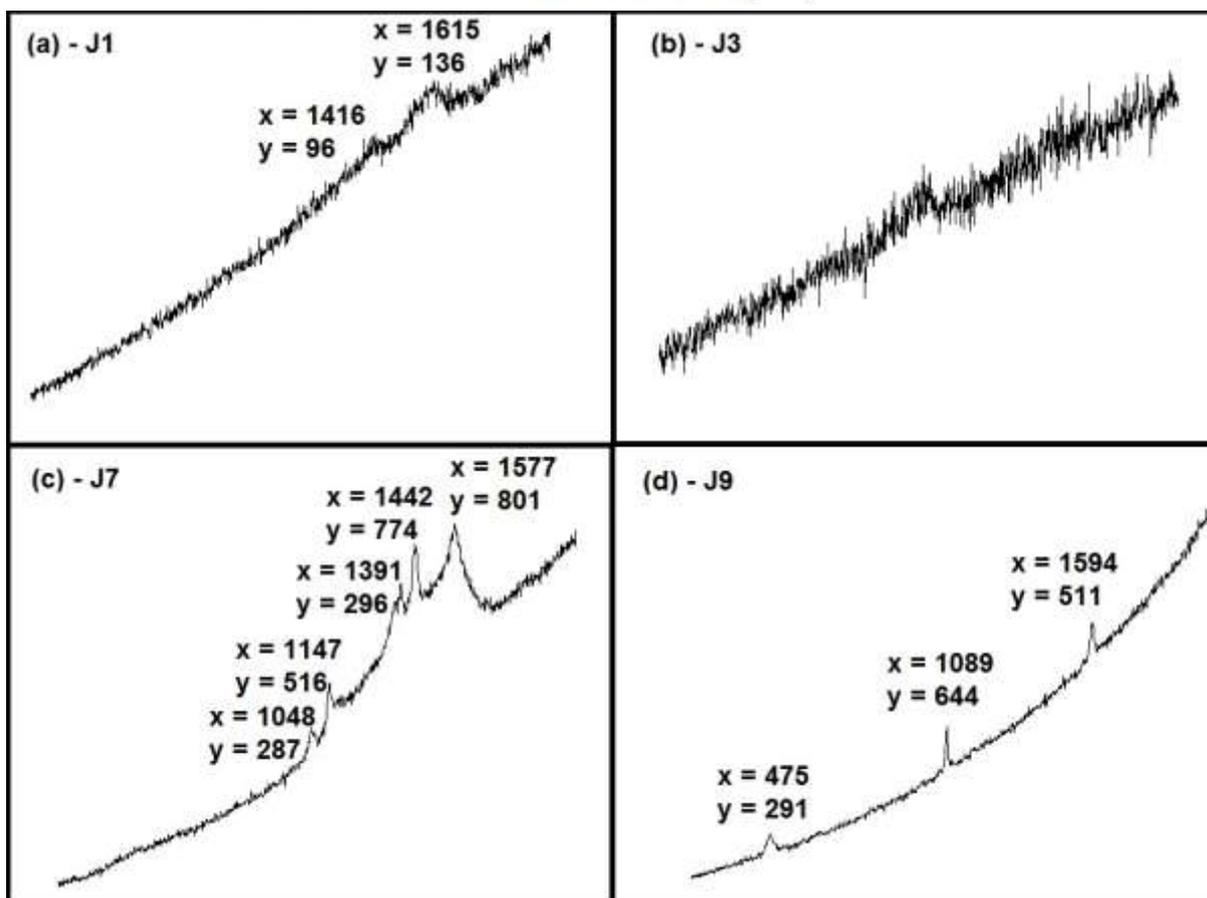
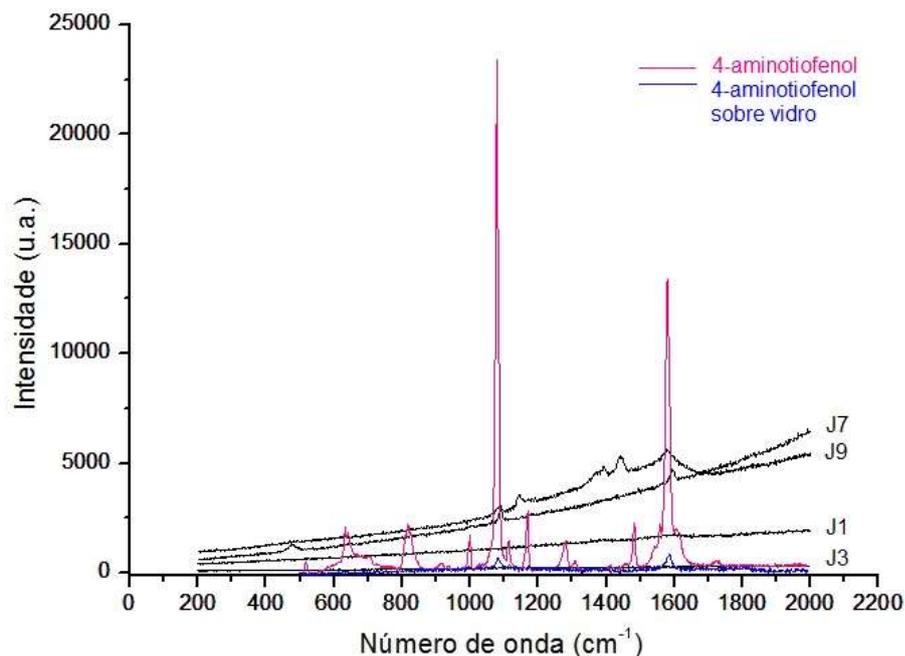


Gráfico 17 – Comparação entre as intensidades obtidas para o sólido do 4-aminotiofenol sólido e para o vidro com 4-amiontiofenol $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com as amostras J1 (a), J3 (b), J7 (c) e J9 (d).

No gráfico 15, observa-se que as bandas do 4-aminotiofenol são bastante intensas e nota-se que as amostras J1 e J3 não resultaram em intensificação significativa dos sinais do 4-aminotiofenol, indicando que não são substratos para

espalhamento SERS. A amostra J7 foi a que mais intensificou o sinal, e a amostra J9 também apresentou pequenos sinais, mas ainda assim, esta última amostra não mostrou intensificações muito significativas. Algumas bandas que apareceram na amostra J7 não aparecem no 4-aminotiofenol sólido, o que pode ser justificado devido à interação entre substrato e superfície, como foi dito na revisão bibliográfica relativa ao efeito SERS. Wang e colaboradores (2006) obtiveram intensificações significativas do sinal deste analito utilizando NPs de prata e também não obtiveram intensificação do sinal utilizando NPs de ouro. No trabalho de Wang e colaboradores (2012), verificou-se que o tamanho das NPs influencia na observação do efeito SERS, e que há um tamanho ótimo de nanopartícula para aumentar o sinal de um determinado analito. Além disso, Schatz (1984) comenta sobre o fato de NPs menores que 25 nm não serem efetivas para a observação do efeito SERS.

A homogeneidade do filme de NPs é outro fator que influencia no efeito SERS, uma vez que, como dito anteriormente, a oscilação dos elétrons é mais uniforme, gerando uma banda *plasmon* mais intensa. Um filme como o da amostra J1, que teve partículas aglomeradas, não apresentou o menor indício de efeito SERS, nem a amostra J3, que continha proporcionalmente mais APTES do que ouro, fazendo com que o filme ficasse muito fino. As outras duas amostras, J7 e J9, apresentaram pequenos sinais devido ao fato de seus filmes serem mais uniformes, pois a amostra J7 continha mais ouro do que APTES, proporcionalmente, e a amostra J9 continha tanto ouro quanto APTES nas menores concentrações. Pode-se afirmar, com estes resultados, que as NPs de ouro obtidas por esta rota sintética não apresentam intensificação de sinais Raman para o 4-aminotiofenol, excetuando a amostra J7, que mostrou um espectro muito diferente no observado no gráfico 16 do 4-aminotiofenol sobre vidro puro.

5.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Todos os trabalhos relacionados com nanomateriais dependem de técnicas de microscopia para sua caracterização extensiva e, em função das características das amostras aqui sintetizadas, uma das informações importantes é a homogeneidade do filme frente ao tamanho médio e a distribuição das NPs no substrato, sendo assim, foram feitas imagens com a AFM, apresentadas a seguir.

A Figura 25 mostra uma imagem 10x10 μm da lâmina bruta (branco A) e a Figura 26 uma imagem projetada em 3D da Figura 25. A Figura 27 mostra a lâmina funcionalizada com APTES (branco E) e a Figura 28 uma imagem projetada em 3D da Figura 27.

Ao lado de cada figura observa-se uma escala referente ao tamanho dos picos de APTES ou de NPs em cada filme. Esta escala baseia-se em cores, sendo que o branco é onde há o ponto mais alto (especificado logo acima da escala) e o preto é zero. A partir desta escala foi possível projetar as imagens em 3D.

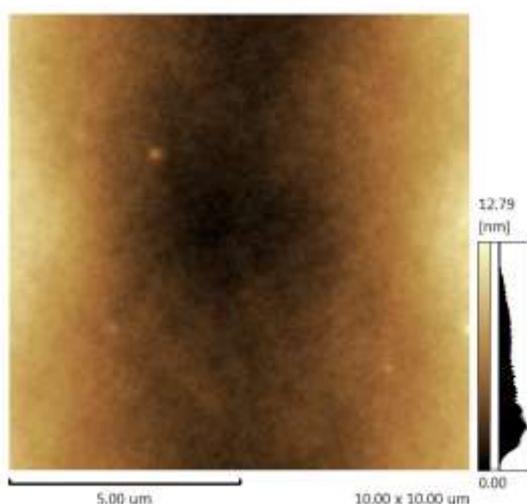


Figura 25 – Imagem da AFM de 10x10 μm da lâmina branco A.

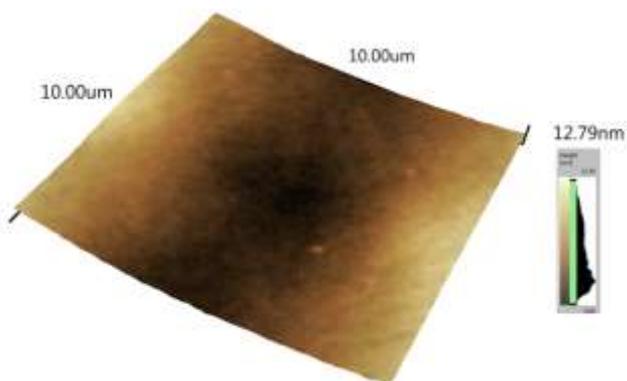


Figura 26 – Projeção em 3D da imagem da AFM da lâmina branco A.

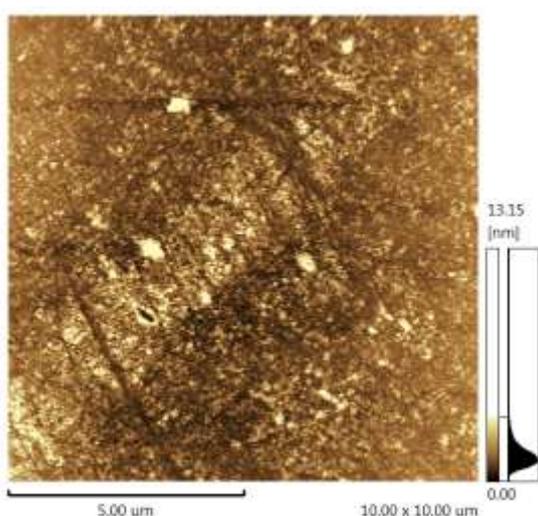


Figura 27 – Imagem da AFM de 10x10 μm da lâmina branco E.

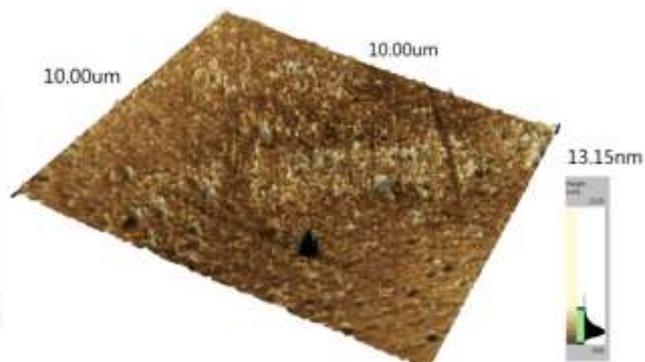


Figura 28 – Projeção em 3D da imagem da AFM da lâmina branco E.

Observa-se claramente a diferença entre as imagens do branco A e do branco E, podendo afirmar, portanto, que a funcionalização modificou a superfície do substrato. De acordo com a escala fornecida, o tamanho dos picos de APTES varia de aproximadamente 1 a 13 nm, sendo que a maioria situa-se no terço de tamanhos menores.

Para representar os resultados obtidos a partir das lâminas J1, J3, J7 e J9 foram feitas imagens em áreas 10x10, 2x2 e 0,5x0,5 μm , colocadas de tal forma que é possível ver as áreas exatas onde foi feita a varredura.

- Amostra J1 (APTES + e Au+)

A Figura 29 mostra o resultado da AFM para a lâmina J1.

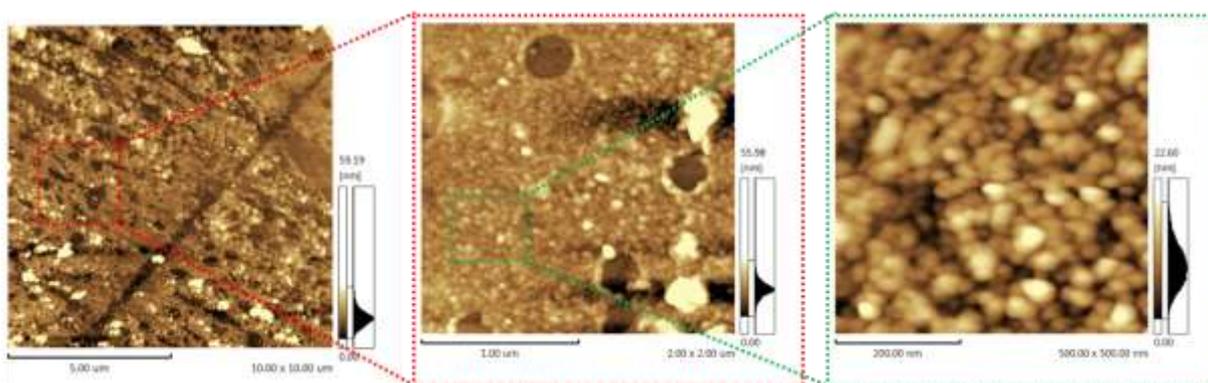


Figura 29 – Imagens da AFM do filme de NPs da lâmina J1.

O filme apresenta picos mais altos, que são as aglomerações de NPs, e picos menores, que são as NPs não aglomeradas, ou aglomeradas em menor quantidade. A altura dos picos na imagem de 0,5x0,5 μm varia de aproximadamente zero até aproximadamente 20 nm, sendo que a maioria dos picos fica abaixo de 10 nm, dando indícios de monocamadas de NPs. Nas demais imagens, de 10x10 e 2x2 μm , esta distribuição se mantém, no entanto elas apresentam picos maiores, que chegam a 59 e 56 nm, respectivamente. Devido a esta grande distribuição de tamanhos, não foi feita a imagem em 3D desta lâmina, porém, é possível verificar a distribuição dos diâmetros através do histograma a seguir.

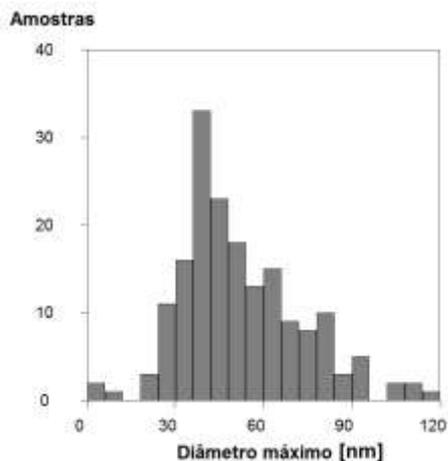


Gráfico 18 – Histograma da distribuição de diâmetros das NPs na imagem 0,5x0,5 µm da amostra J1.

Com o Gráfico 18 confirmou-se que há uma ampla distribuição de diâmetros nesta amostra, porém a maior parte deles situa-se na faixa de 36 a 42 nm.

- Amostra J3 (APTES + e Au-)

As imagens relativas à amostra J3 estão presentes na Figura 30.

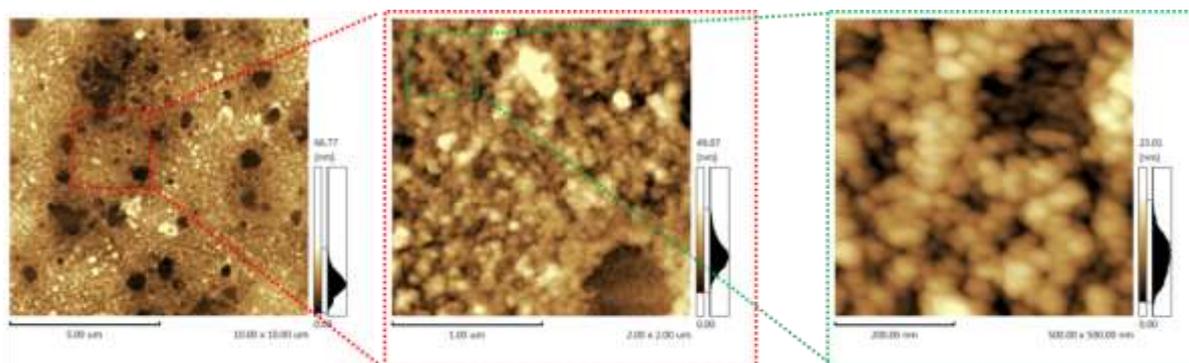


Figura 30 – Imagens da AFM do filme de NPs da lâmina J3.

A amostra J3 apresentou falhas no filme de NPs por ter a menor concentração de ouro dentre as possíveis ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), o que é coerente com os resultados do UV-Vis. Esta amostra apresentou a maioria dos picos na faixa de 5 a 10 nm, confirmando que este filme é muito fino para apresentar sinal na DRX. Com a imagem 3D (Figura 31) e com o histograma da distribuição de diâmetros (Gráfico 19) confirmam-se tanto o tamanho menor das NPs e a menor espessura do filme como a distribuição mais estreita de diâmetros.

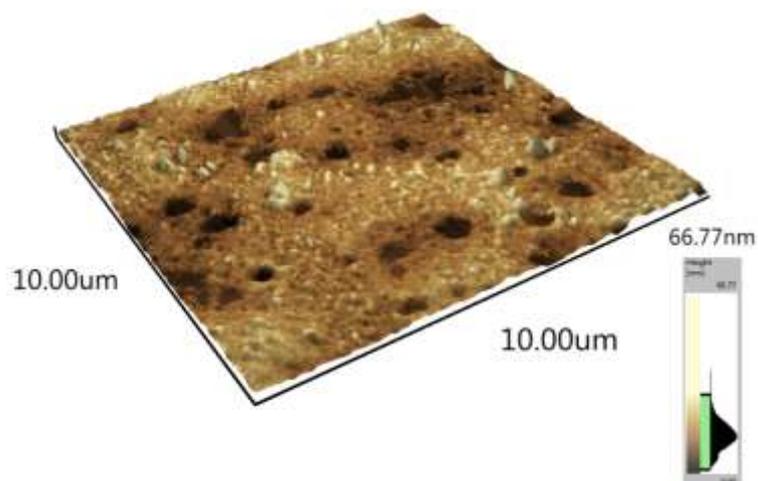


Figura 31 – Projeção em 3D de 10x10 μm da lâmina J3.

Na projeção 3D verificou-se a presença de picos com 66,77 nm ao lado dos vazios no filme, o que pode ser devido ao acúmulo de NPs e de APTES, porém a maior parte dos picos ficou abaixo da metade deste máximo.

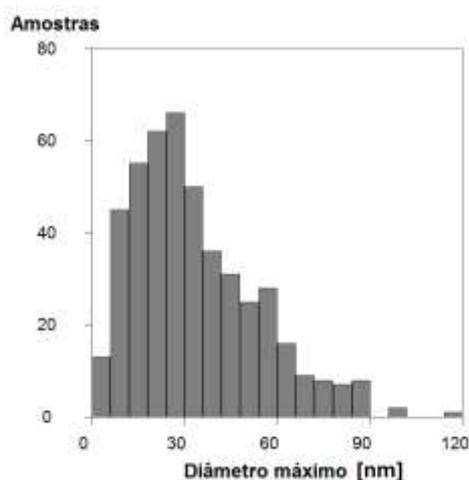


Gráfico 19 – Histograma da distribuição de diâmetros das NPs na imagem 0,5x0,5 μm da amostra J3.

A distribuição dos diâmetros varia menos que na amostra J1, sendo que o diâmetro da maior parte das NPs situa-se na faixa de 18 a 30 nm, o que condiz com o fato desta amostra não apresentar efeito SERS, pois NPs com tamanho abaixo de 25 nm não são muito efetivas na intensificação do efeito SERS (SCHATZ, 1984).

- Amostra J7 (APTES- e Au+)

A Figura 32 traz as imagens da amostra J7, mostrando um filme mais uniforme tanto na cobertura como na distribuição de tamanho das NPs.

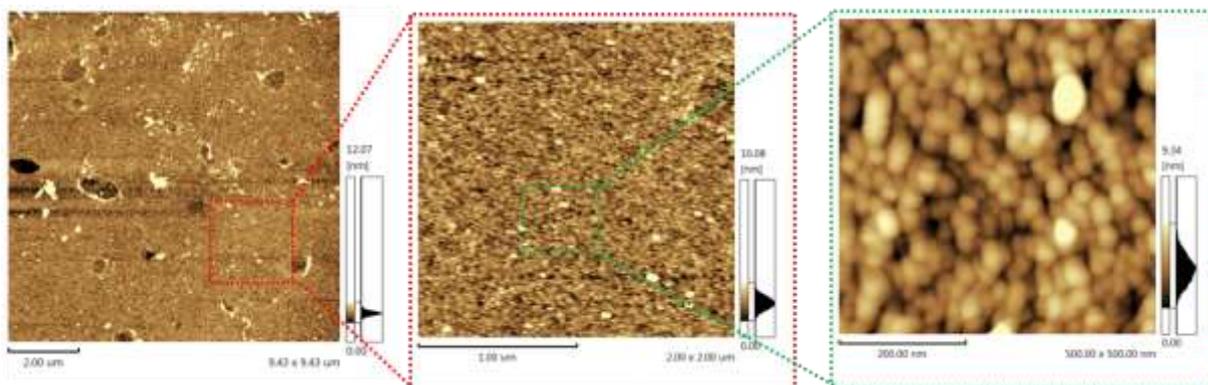


Figura 32 – Imagens da AFM do filme de NPs da lâmina J7.

Os picos mais altos desta amostra foram de 12, 10 e 9, aproximadamente, para as áreas de 10x10, 2x2 e 0,5x0,5 μm, respectivamente, no entanto, a maior parte dos picos ficou abaixo de 5 nm.

Da amostra J7 e da J9 foram feitas projeções em 3D tanto das áreas com 10x10 μm quanto das com 2x2 μm, pois as áreas de 2x2 μm foram selecionadas de tal forma que mostraram um filme mais uniforme.

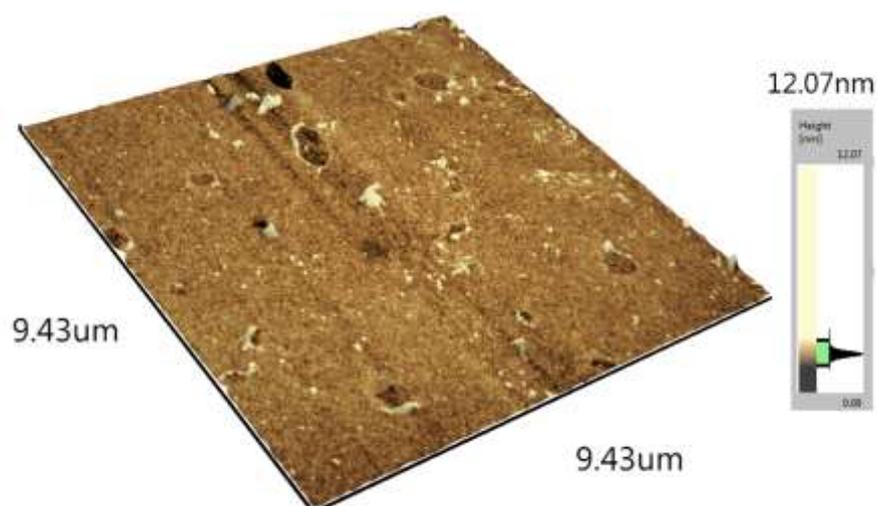


Figura 33 – Projeção em 3D de 9,43x9,43 μm da lâmina J7.

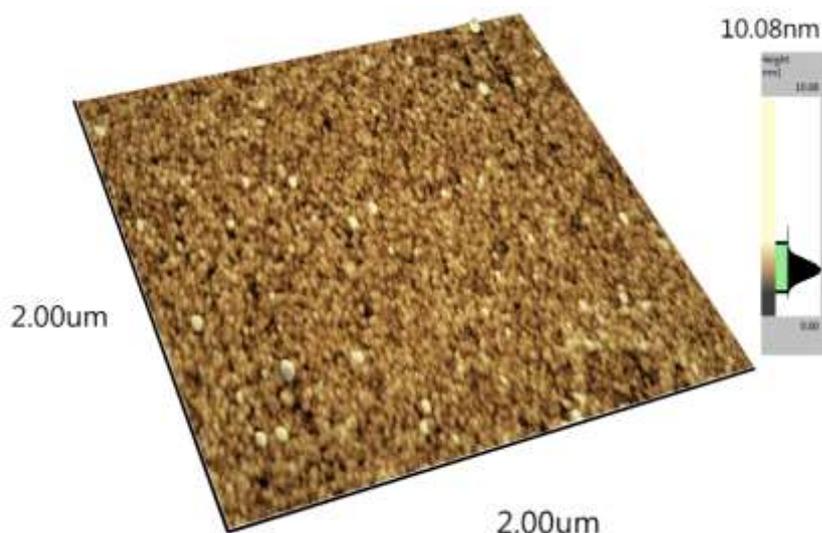


Figura 34 – Projeção em 3D de 2x2 μm da lâmina J7.

Nas duas projeções os filmes são extremamente uniformes, no entanto, na Figura 34, além disso, é possível ver também que as NPs estão distribuídas em tamanhos com uma pequena faixa de variação. No Gráfico 20 observou-se um aumento no tamanho médio do diâmetro das NPs em relação à amostra J3, ficando entre 36 e 42 nm, assim como na amostra J1. Estes diâmetros maiores justificam o fato desta amostra apresentar efeito SERS mais intensamente que as demais amostras.

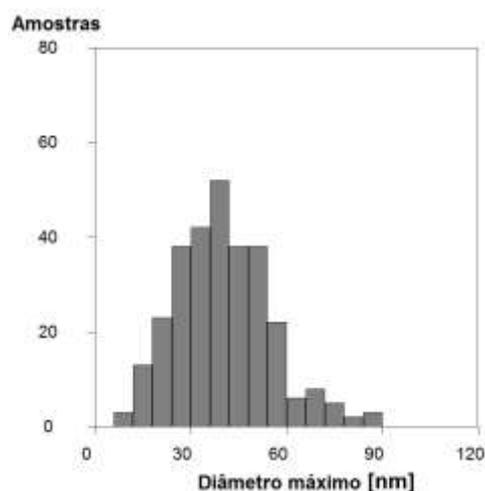


Gráfico 20 – Histograma da distribuição de diâmetros das NPs na imagem 0,5x0,5 μm da amostra J7.

- Amostra J9 (APTES- e Au-)

A Figura 35 exibe as imagens encontradas com a varredura da amostra J9.

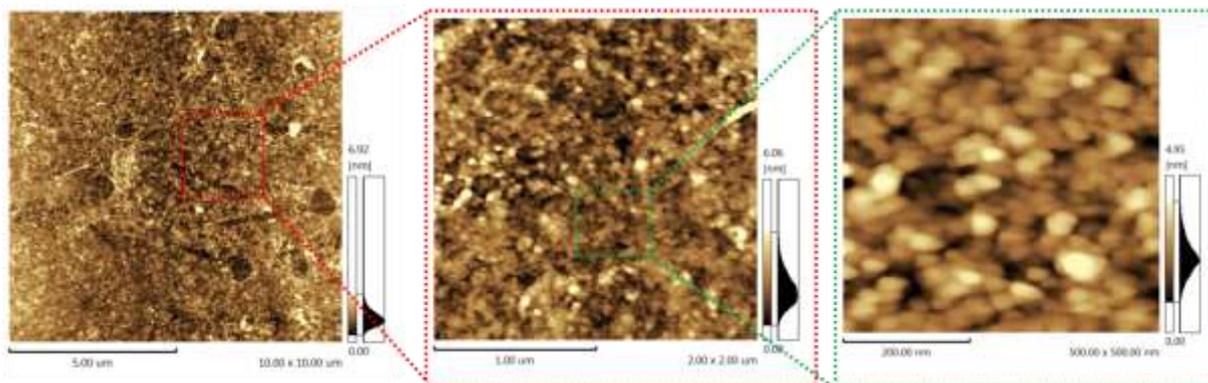


Figura 35 – Imagens da AFM do filme de NPs da lâmina J9.

Este filme continua uniforme, porém com menor quantidade de NPs do que no filme da J7, além disso, elas apresentam picos menores, o que faz com que este filme seja ainda mais fino que os demais. O pico máximo desta amostra foi de aproximadamente 6,9 nm (em 10x10 μm), sendo que o tamanho mais observado foi próximo a 3 nm.

As Figuras 36 e 37 mostram as projeções em 3D da amostra J9 para as áreas de 10x10 e 2x2 μm , respectivamente, através das quais se confirmam a uniformidade e a espessura mais fina do filme.

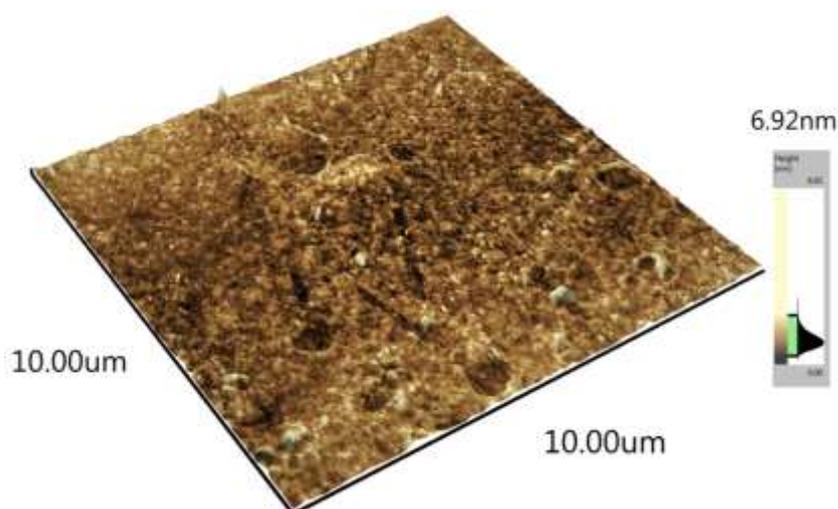


Figura 36 – Projeção em 3D de 10x10 μm da lâmina J9.

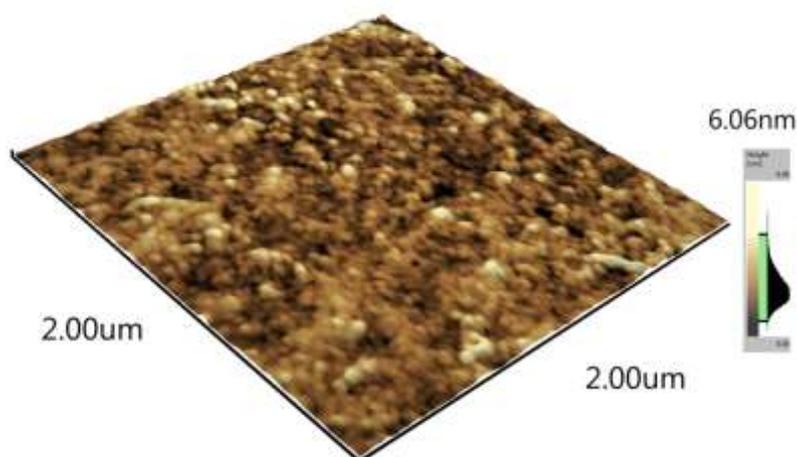


Figura 37 – Projeção em 3D de 2x2 μm da lâmina J9.

O histograma mostrado no Gráfico 21 informa que maior parte das NPs tem diâmetro médio entre 32 e 48 nm neste filme, confirmando que o efeito SERS não depende somente do tamanho das NPs como também da distribuição e proximidade entre elas, pois este efeito foi mais intenso na amostra J7 do que na amostra J9, que apresentou um filme com NPs de tamanhos maiores, porém mais afastadas umas das outras.

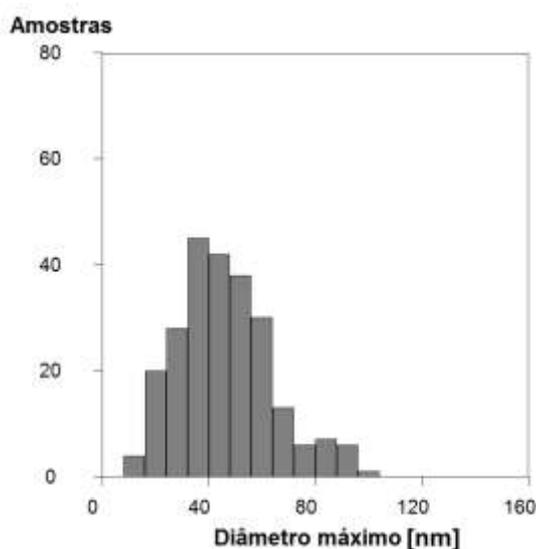


Gráfico 21 – Histograma da distribuição de tamanhos das NPs na imagem 0,5x0,5 μm da amostra J9.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para uma visualização mais detalhada do formato e tamanho médio das NPs de ouro obtidas neste trabalho, foram feitas imagens de MET, presentes a seguir. Vale ressaltar que para esta técnica, o preparo da amostra é particularmente importante, uma vez que amostras espessas não permitem a passagem do feixe de elétrons e, conseqüentemente, não permitem a formação da imagem, portanto, as amostras foram raspadas ou trituradas para sua preparação.

- Amostra J1 (APTES+ e Au+)

As Figuras 38, 39 e 40 mostram as imagens obtidas com a MET para a amostra J1. Na Figura 40 é possível observar NPs com tamanhos entre 10 e 5 nm, aproximadamente, depositadas em um substrato de menor contraste, como esperado para esta amostra.

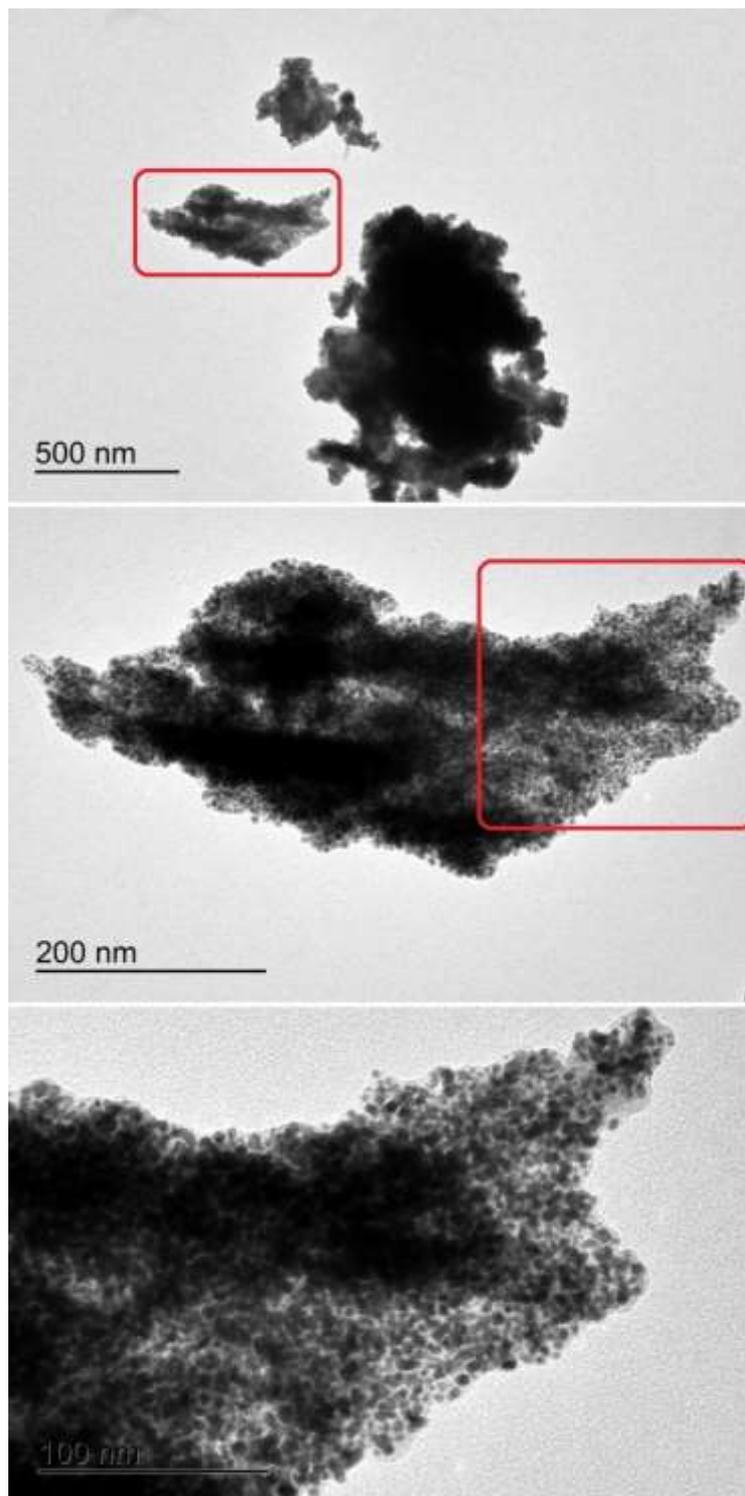


Figura 38 – Imagem de um grão com várias NPs de ouro depositadas no substrato de sílica, com escala de 500, 200 e 100 nm.

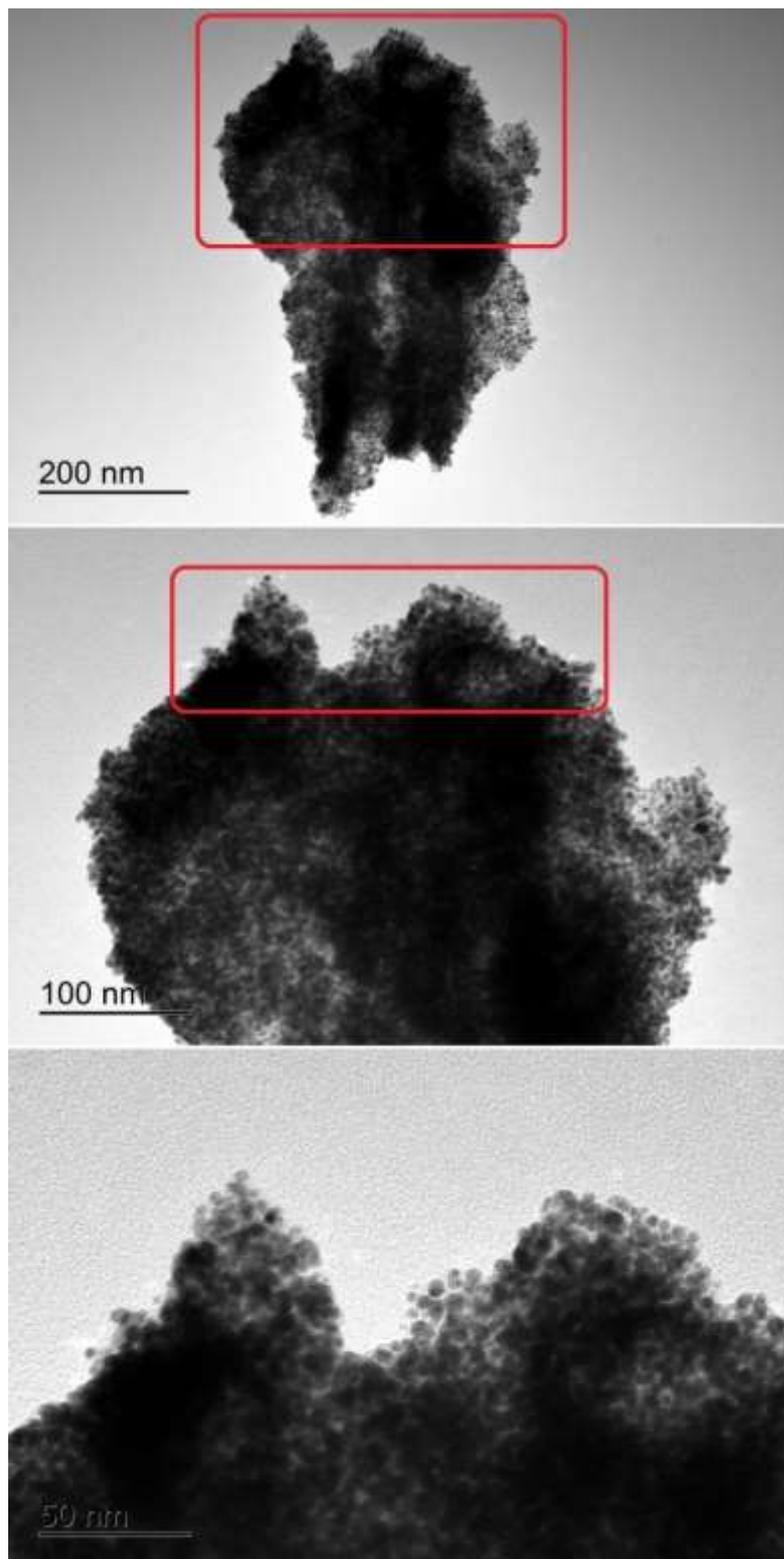


Figura 39 – Imagem de um grão com várias NPs de ouro depositadas no substrato de sílica, com escala de 200, 100 e 500 nm.

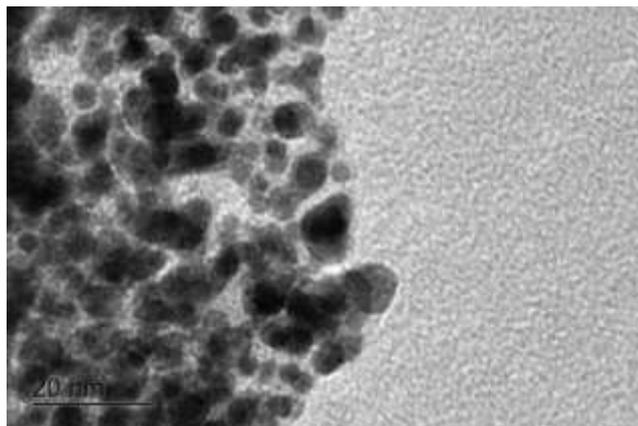


Figura 40 – Imagem em escala de 20 nm de outra parte do mesmo grão mostrado na Figura 39.

Conforme as caracterizações anteriores já haviam determinado, houve aglomeração de NPs nesta amostra, fazendo com que, mesmo com uma faixa de diâmetros grande, as NPs estavam aglomeradas em grãos distantes uns dos outros, dificultando a oscilação coletiva dos elétrons que originam a banda *plasmon*. A Figura 41 mostra uma imagem em campo escuro e uma em campo claro, de um mesmo grão de NPs, diferenciando, assim, as NPs cristalinas (altamente brilhantes) da sílica amorfa.

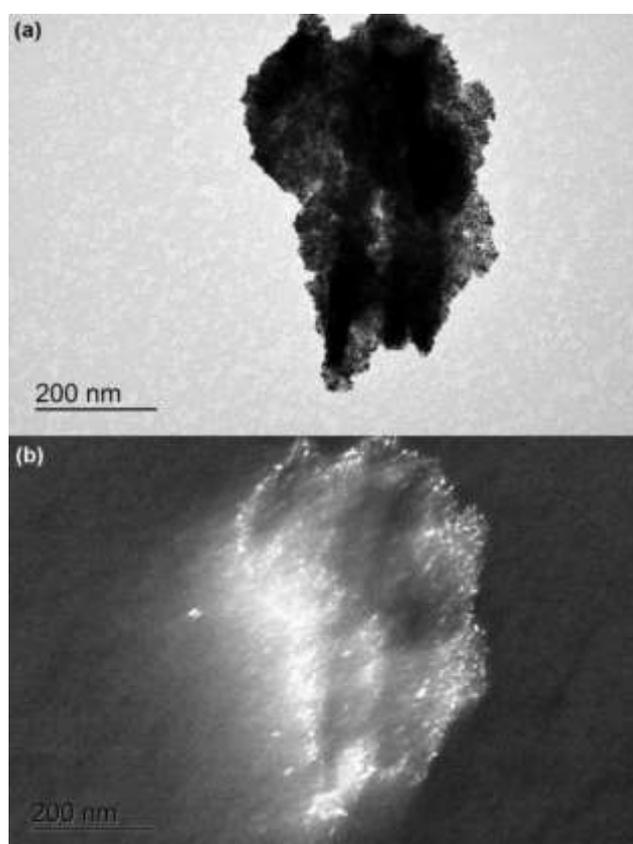


Figura 41 – Imagens em campo claro (a) e campo escuro (b) do grão da Figura 39.

A imagem em campo escuro (Figura 41 b) confirma que o que está presente na imagem de campo claro não é apenas sílica, e sim nanopartículas de ouro cristalinas, informação correspondente com a figura de difração de elétrons (Figura 42), que apresenta tanto os anéis esperados para uma amostra policristalina quanto o anel turvo esperado para um sólido amorfo, o que confirma a presença tanto das NPs de ouro quanto do vidro.

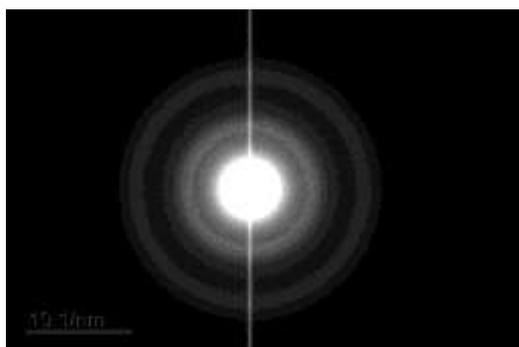


Figura 42 – Imagem da figura de difração do grão da Figura 39.

- Amostra J3 (APTES+ e Au-)

As Figuras 43, 44 e 45 mostram as imagens referentes à amostra J3, que contém APTES na maior concentração ($0,500 \text{ mol.L}^{-1}$) e ouro na menor concentração ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

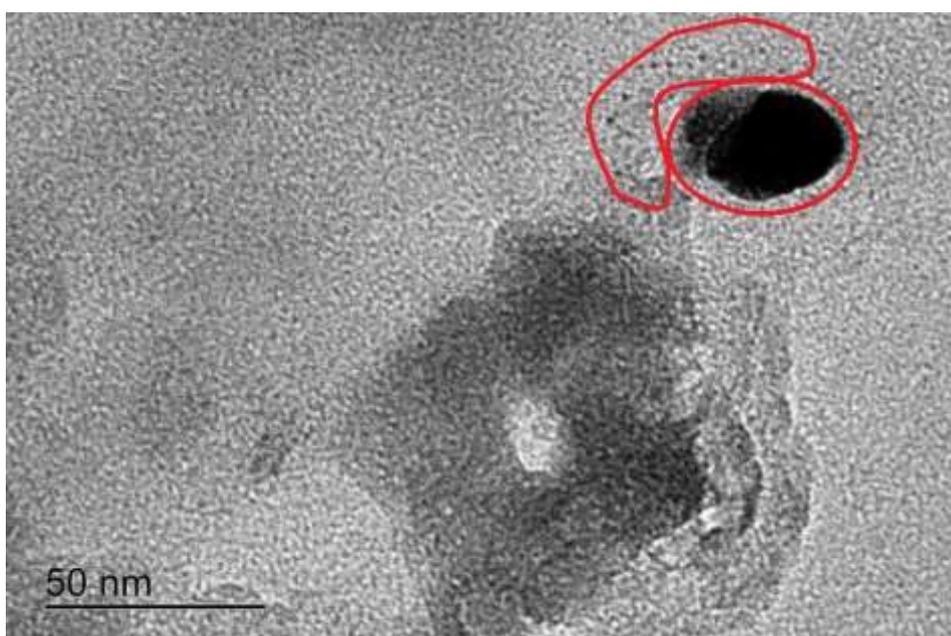


Figura 43 – Imagem de NPs presentes na amostra J3 com escala de 50 nm.

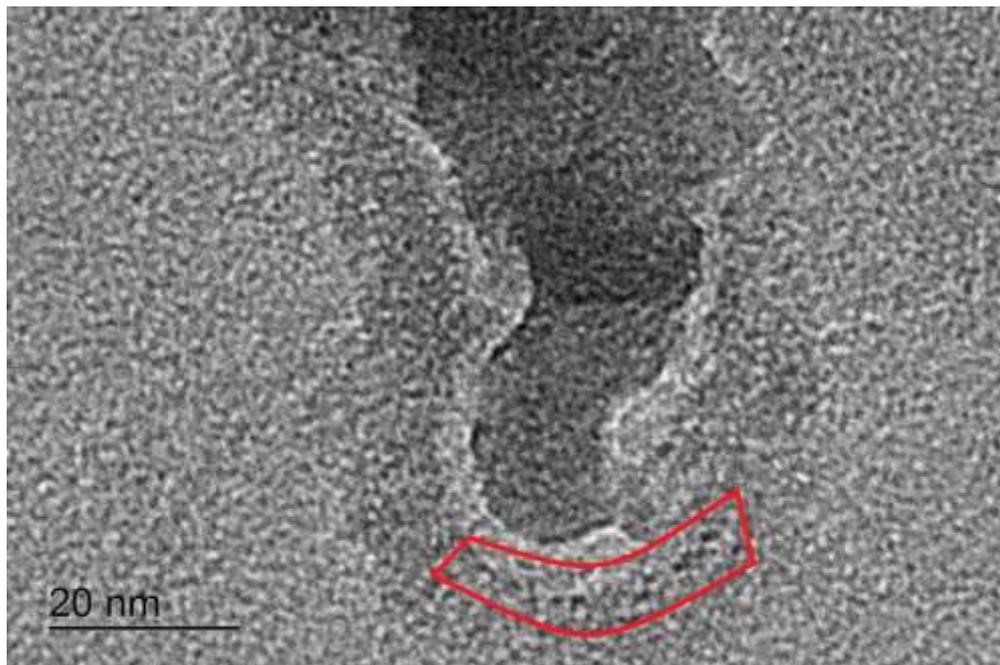


Figura 44 – Imagem de NPs presentes na amostra J3 com escala de 20 nm.

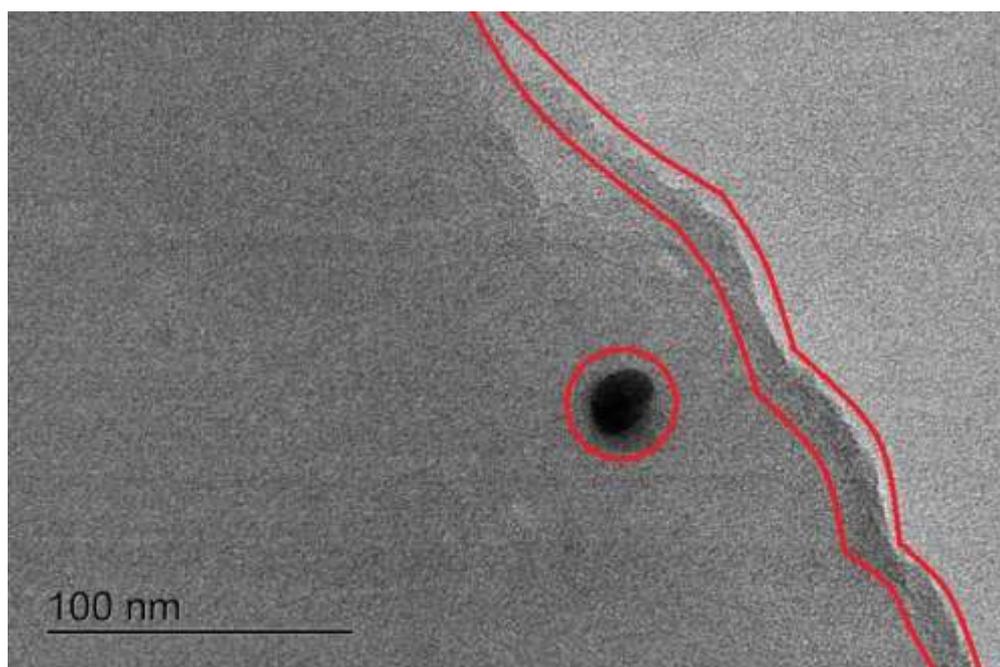


Figura 45 – Imagem de NPs presentes na amostra J3 com escala de 100 nm.

Pelas imagens, nota-se que estas NPs são muito pequenas, menores que 5 nm, sendo de difícil visualização, o que confirma os resultados obtidos com a AFM e UV-Vis. Além de pequenas, elas estão muito dispersas, o que dificulta a observação da banda *plasmon* nesta amostra e, além disso, esta e as duas amostras a seguir foram trituradas na preparação, fazendo com que haja mais sílica no meio.

- Amostra J7 (APTES- e Au+)

Para a amostra J7 houve a presença tanto de NPs esféricas como em forma de bastões, fatos confirmados pelas Figuras 46 e 47, respectivamente, confirmando o motivo do deslocamento da banda *plasmon* nesta amostra.

De acordo com estas imagens, houve a formação de nanoesferas e nanobastões de, aproximadamente, 10 nm e 20 nm, respectivamente.

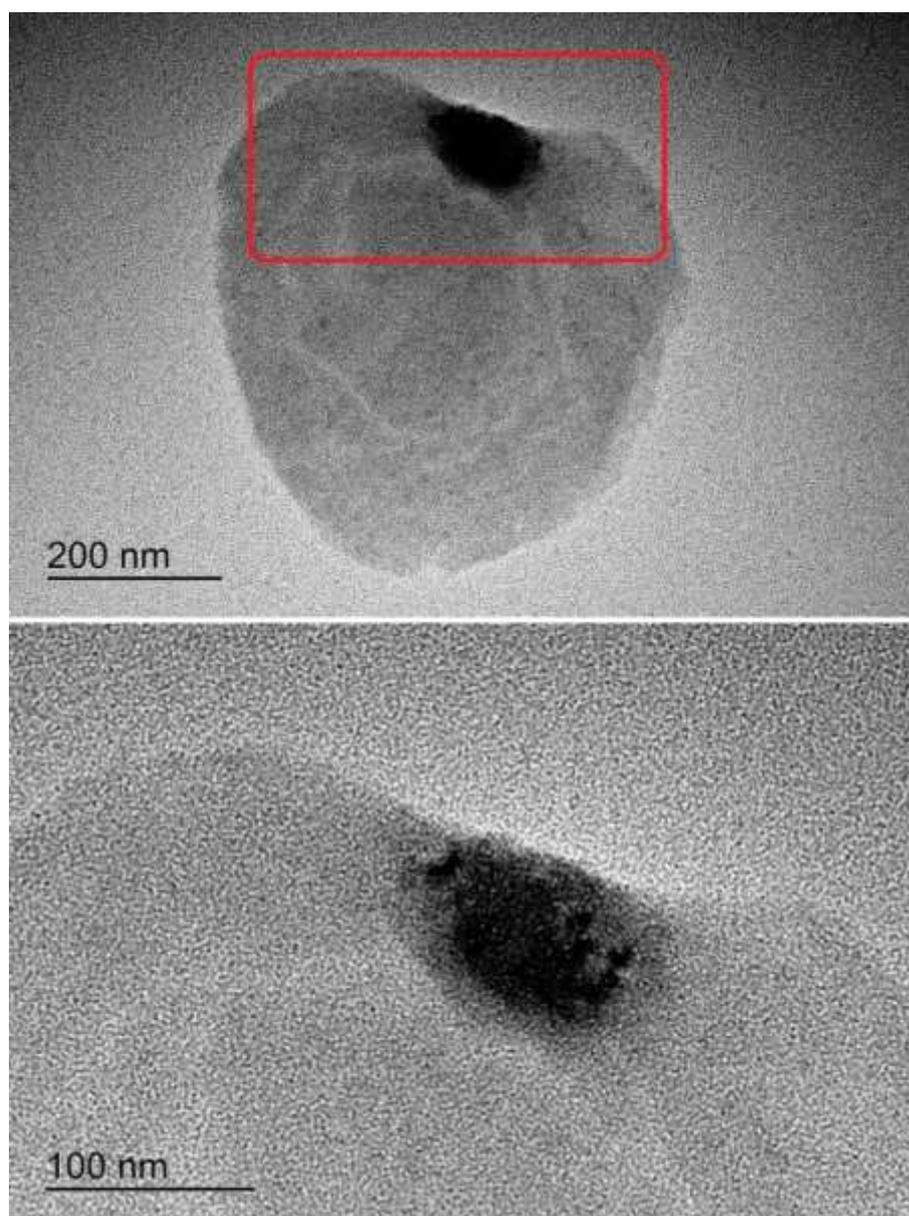


Figura 46– Imagem de NPs esféricas presentes na amostra J7 com escala de 200 e 100 nm.

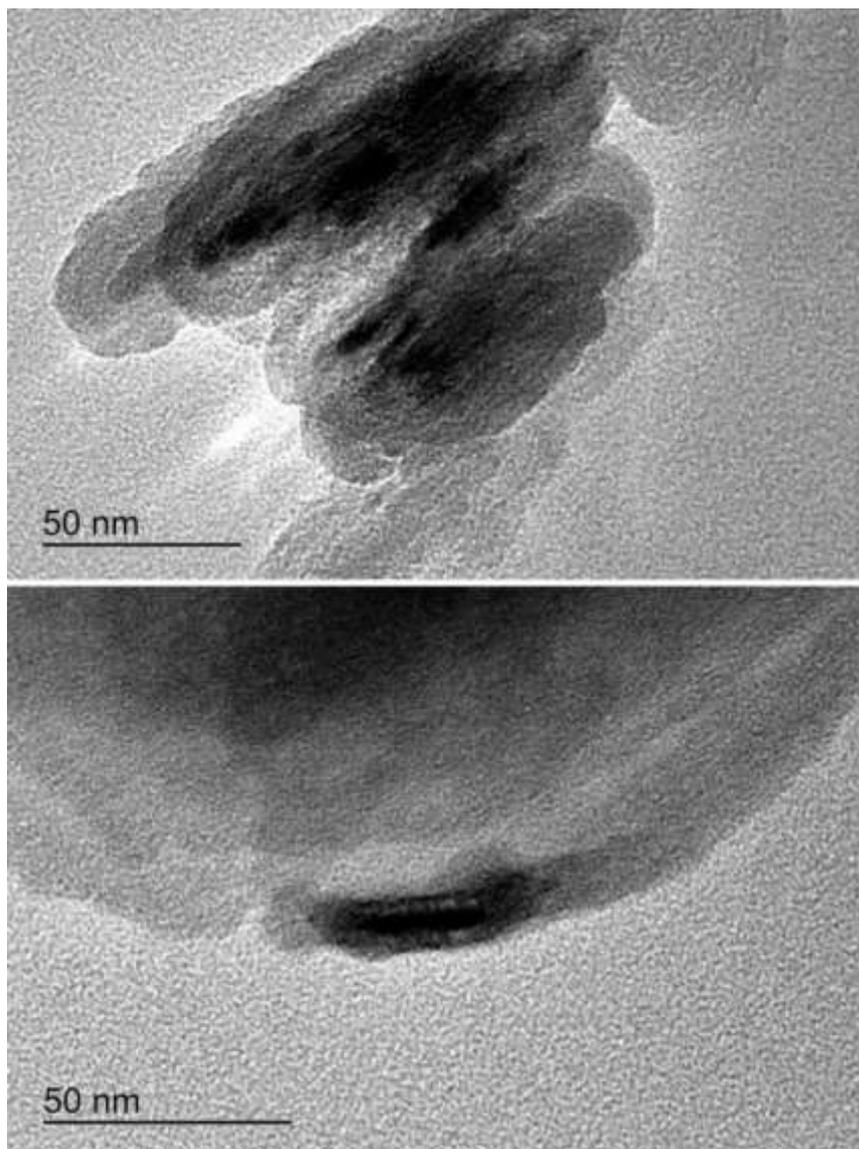


Figura 47 – Imagens de nanobastões presentes na amostra J7 com escala de 50 nm.

- Amostra J9 (APTES- e Au-)

A amostra J9 também apresenta nanoesferas (Figuras 48 e 49) e nanobastões (Figura 50) bem como confirma o fato de que estas NPs estão distantes umas das outras e, além disso, mostra que algumas ficam aglomeradas, dificultando a evidência da banda *plasmon*.

Novamente a cristalinidade das NPs fica evidente com as imagens em campo escuro a seguir.

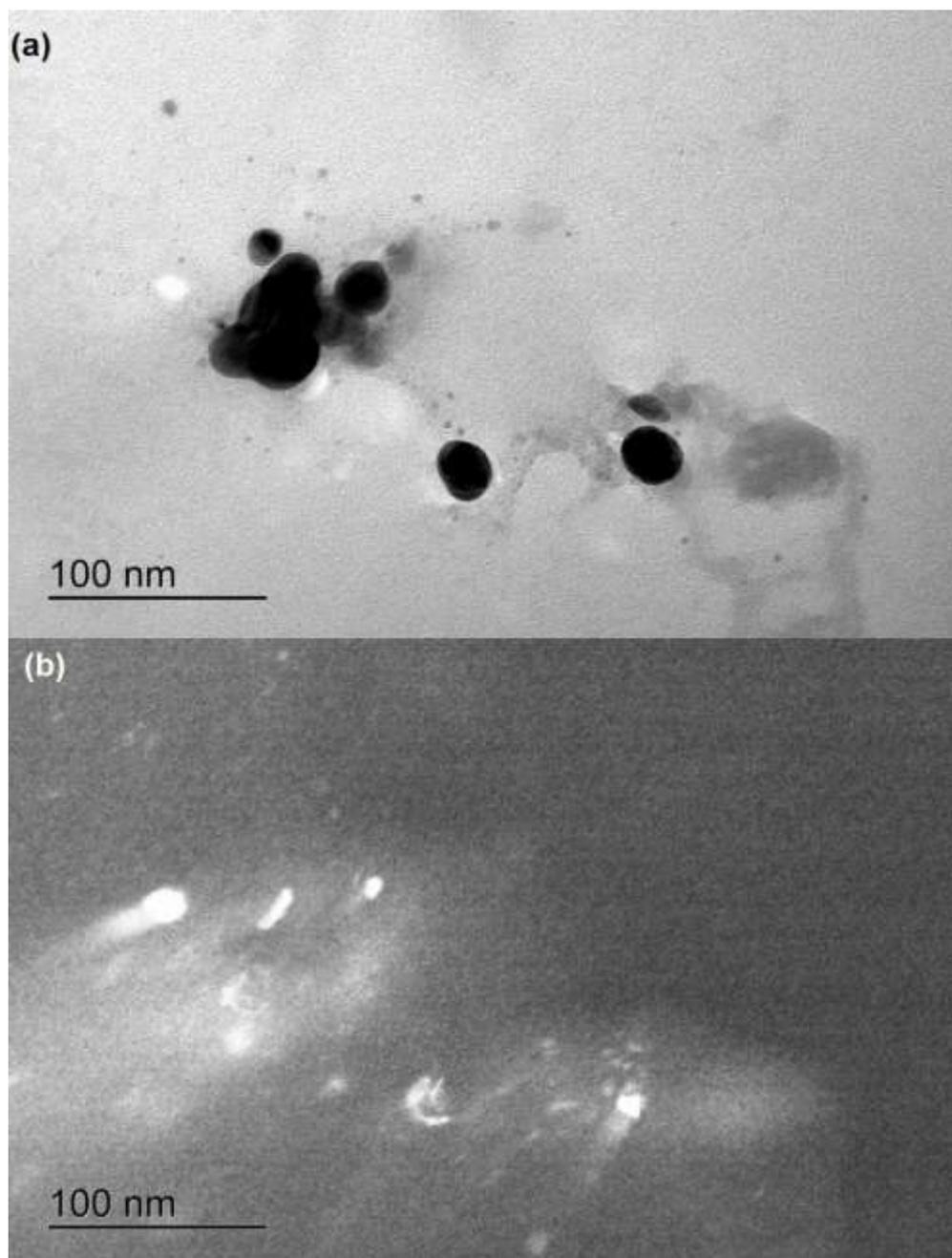


Figura 48 – Imagens em campo claro (a) e campo escuro (b) de nanoesferas dispersas.

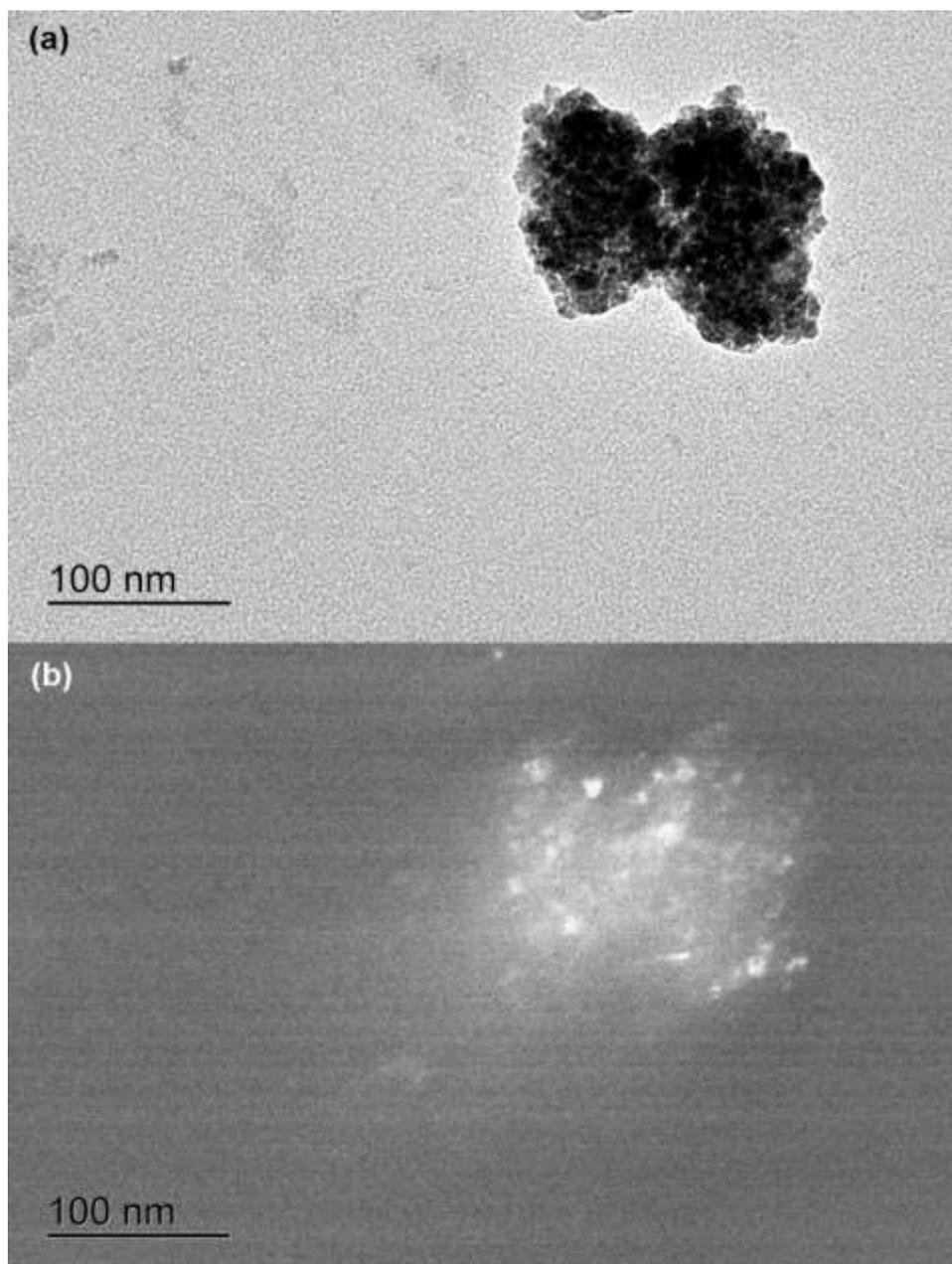


Figura 49 – Imagens em campo claro (a) e campo escuro (b) de nanoesferas aglomeradas.

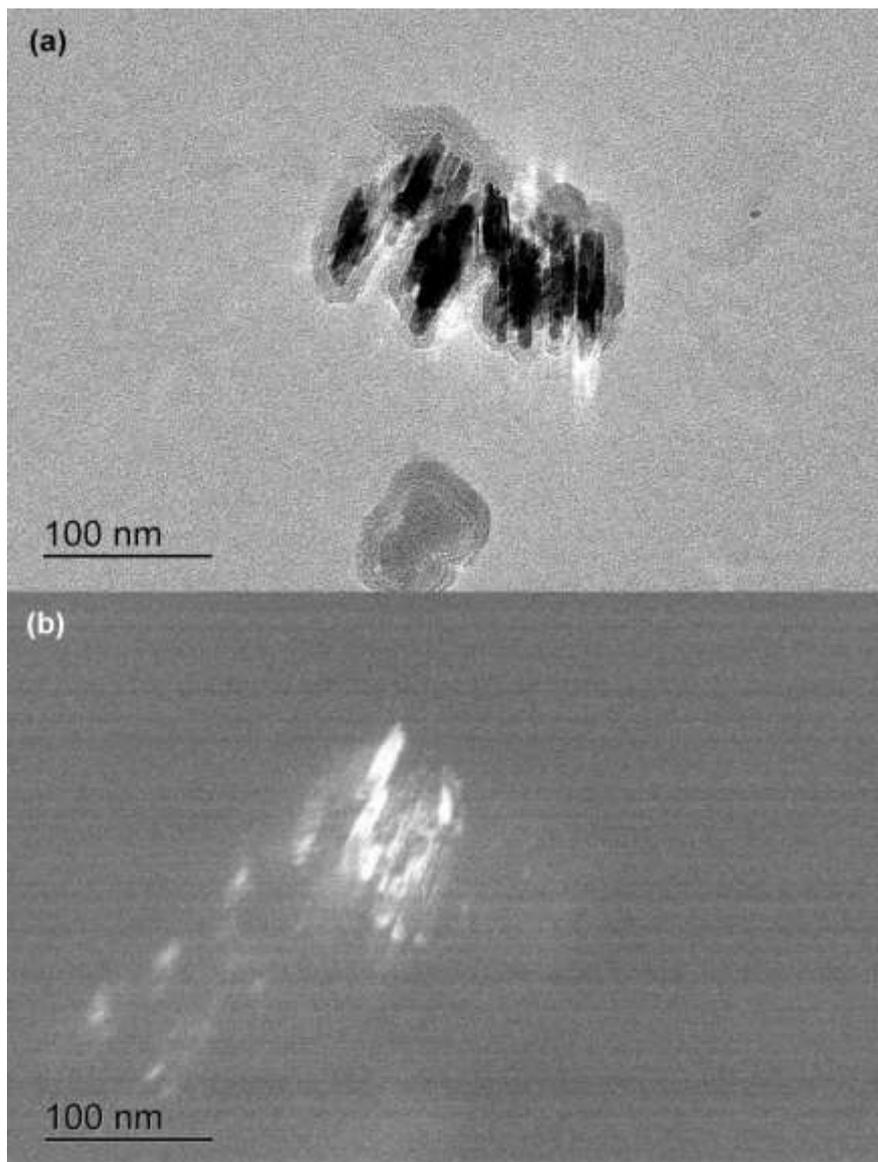


Figura 50 – Imagens em campo claro (a) e campo escuro (b) de nanobastões aglomerados da amostra J9.

Os tamanhos das nanoesferas são de, aproximadamente, 10 nm ou menores, já os nanobastões ficaram com cerca de 50 nm. Estes nanobastões podem ter sido formados a partir de uma aglomeração de NPs esféricas, assim como podem ter crescido desta forma diretamente. É necessário avaliar todas as amostras mais detalhadamente a fim de obter uma conclusão a respeito deste mecanismo de crescimento.

Nota-se que nas amostras J3, J7 e J9 houve maior presença da sílica nas imagens de MET que na amostra J1, pois esta foi preparada através da raspagem do filme, já as demais tiveram parte da lâmina triturada para que a amostra fosse preparada, acarretando numa grande quantidade de sílica no porta-amostras.

6. CONCLUSÕES

A rota sintética proposta para sintetizar NPs de ouro mostrou-se válida na síntese de nanoesferas e de nanobastões, de forma dependente das concentrações das soluções de APTES, de ácido tetracloroáurico e de NaBH_4 às quais as amostras foram expostas. Apenas uma das amostras analisadas (J1) apresentou um filme suficientemente espesso para obtenção de resultados por DRX, fornecendo um valor médio de cristalito de 11,10 nm. As amostras apresentam banda *plasmon* entre 500 e 600 nm, que variam conforme a concentração, a distribuição e o tamanho das NPs de ouro, bem como conforme a homogeneidade do filme. As caracterizações feitas por espectroscopia Raman das amostras J1, J3, J7 e J9 forneceram sinais relativos ao grupo $-\text{OH}$ da água, devido à água adsorvida na superfície do material e, além disso, revelaram que elas não apresentam efeito SERS pronunciado para o 4-aminotiofenol. As varreduras em AFM foram conclusivas a respeito da homogeneidade da distribuição das NPs sobre o substrato, bem como sobre a espessura dos filmes e as imagens de MET evidenciaram a presença de nanoesferas e, em algumas amostras, também nanobastões.

O objetivo geral do trabalho, crescimento de NPs de ouro em lâminas de sílica e analisar seu comportamento na superfície, foi atingido, porém, para que a metodologia possa ser aplicada em superfície de fibra óptica para ser usada em sensores, todos os filmes devem ser caracterizados, de forma que não fiquem lacunas a respeito de nenhum deles. A rota sintética permitiu a formação de filmes mais homogêneos para as amostras com menor concentração de APTES e relação boroidreto-ácido 2:1. Pode-se afirmar ainda que a quantidade de NPs formadas depende tanto da concentração de APTES quanto da concentração de ouro, mostrando que com o controle de tais concentrações pode-se ter um controle nos diâmetros médios, bem como na quantidade de NPs depositadas. Além disso, esta rota permitiu a formação de nanoesferas com tamanhos próximos a 10 nm ou menores e nanobastões variando entre cerca de 50 e 20 nm, de acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As caracterizações não foram feitas em todas as etapas do procedimento com todas as técnicas em função do tempo disponível, mas, com a AFM foi possível concluir que houve modificação na superfície do vidro após a funcionalização com o APTES.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento deste trabalho, inicial no GQNano, permite uma série de propostas de continuidade, sendo algumas listadas a seguir:

- Caracterização de todas as amostras, bem como das lâminas em todos os estágios do procedimento, com as técnicas de DRX, espectroscopia UV-Vis e Raman, AFM e MET;
- Caracterização das amostras com técnicas complementares, como espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura, para que mais informações sejam obtidas a respeito dos filmes;
- Exposição dos filmes a um analito em solução ou em vapor, variando o tempo de exposição para verificar alterações na banda *plasmon*, sendo que este analito deve ter um grupo –SH, -NH ou ambos, para que possa ligar-se às NPs;
- Aplicação da metodologia em fibras ópticas e usar estas fibras em sensores para verificar qual das variações aplica-se melhor a este uso;
- Verificação do efeito SERS em todas as amostras, a fim de concluir definitivamente se esta rota produz NPs que podem apresentar intensificação SERS.

8. REFERÊNCIAS

ACRES, Robert, G.; ELLIS, Amanda V.; ALVINO, Jason; LENAHAN, Claire; KHODAKOV, Dimitry A.; METHA, Gregory F.; ANDERSSON, Gunther G. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicone surfaces. **The journal of physical chemistry**, v. 116, p. 6289-6297, 2012.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. A.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, 2000, no prelo.

BUENO, Willie A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill LTDA., 1990.

CALLISTER Jr, William D.; RETHWISH, David G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

CAO, Jie; GALBRAITH, Ewan K.; SUN, Tong; GRATTAN, Kenneth T. V. Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p. 360-367, 2012.

CULLITY, Bernard D.; STOCK, Stuart R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2001.

DE FARIA, Dalva L. A.; TEMPERINI, Marcia L. A.; SALA, Oswaldo. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 541-552, 1998.

DHUMALE, Vinayak A.; GANGWAR, Rajesh K.; SHAH, Preeti V.; BHORASKAR, Imtiaz S. M.; SHARMA, Rishi B. Synthesis of cube-shaped gold nanostructured by electron irradiation. **Material Letters**, v. 65, p. 1605-1607, 2011.

DUANG, Junling; YANG, Min; LAI, Yongchao; YUAN, Jingpeng; ZHAN, Jinhua. A colorimetric and surface-enhanced Raman scattering dual-signal sensor for Hg²⁺ based on Bismuthiol II-capped gold nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 723, p. 88-93, 2012.

DUARTE, Fabiano C. **Microscópio de tunelamento com varredura (STM) e microscópio de força atômica (AFM)**. 20 f. Campinas: FEEC/Unicamp, 2000.

DUFF, D. G.; BAIKER, A. A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation. **Langmuir**, v. 9, p. 2301–2309, 1993.

ECHEVERRÍA, Jesús C.; DE VICENTE, Pablo; ESTELLA, Juncal; GARRIDO, Julián J. A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film. **Talanta**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.007>

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

FROST, Ray L.; LÓPEZ, Andrés; SCHOLZ, Ricardo; XI, Yunfei, DA SILVEIRA, Aléssio J.; LIMA, Rosa M. F. Characterization of the sulphate mineral amarantite – $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ using infrared, Raman spectroscopy and thermogravimetry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 114, p. 85-91, 2013.

FRYČOVÁ, Marie; SYSEL, Petr; KOČIŘÍK, Milan; BRABEC, Libor; HRABÁNEK, Pavel; PROKOPOVÁ, Olga; BERNAUER, Bohumil, ZIKÁNOVÁ, Arlette. Mixed matrix membranes based on 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyimides and silicate-1. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. E233-E240, 2012.

GERICKE, A.; PINCHES, M. Biological synthesis of metal nanoparticles. **Hydrometallurgy**, v. 83, p. 132–140, 2006.

GRAHAM, S. F.; HAUGHEY, S. A.; ERVIN, R. M.; CANCOUET, E.; BELL, S.; ELLOITT, C. T. The application of near-infrared (NIR) and Raman spectroscopy to detect adulteration of oil used in animal feed production. **Food chemistry**, v. 132, p. 1614–1619, 2012.

GRASSELLI, Jeanette G.; BULKIN, Bernard J. **Analytical Raman Spectroscopy**. Ohio: John Wiley & Sons, INC., 1991.

GRATTAN, K. T. V.; SUN, T. Fiber optic sensor technology: an overview. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 82, p. 40-61, 2000.

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

HARRIS, Daniel C.; BERTOLUCCI, Michael D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. New York: Oxford University Press, 1989.

HUTTER, Eliza; FENDLER, Janos H. Exploitation of localized surface plasmon resonance. **Advanced materials**, v.16, n. 19, p. 1685-1706, 2004.

INTERNATIONAL PETROLEUM TECHNOLOGY CONFERENCE, 7-9 Dezembro 2009, Doha, Qatar. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=IPTC-13661-MS&soc=IPTC>>. Acesso em 05 out 2013.

KLAUS-JOERGER, T.; JOERGER, R.; OLSSON, E.; GRANQVIST, C. Bacteria as workers in the living factory: metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n.1, p. 15–20, 2001.

LANG, Kingyou; QIAN, Lihua; GUAN; Pengfei; ZI, Jian; CHEN, Mingwei. Localized surface plasmon resonance of nanoporous gold. **Applied Physics Letters**, v. 98, 2011.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa**. 4. ed. Edgard Blucher Ltda.: São Paulo, 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, p. 4723–4730, 1996.

LÉPINAY, S.; KHAM, K.; MILLOT, M-C.; CARBONNIER, B. In-situ polymerized molecularly imprinted polymeric thin films used as sensing layers in surface plasmon resonance sensors: Mini-review focused on 2010–2011. **Chemical papers**, v. 66, n, 5, p. 340–351, 2012.

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

MELO Jr, Maurício A.; SANTOS, Lucas S. S.; GONÇALVES, Maria do Carmo, NOGUEIRA, Ana Flávia. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, p. 1872-1878, 2012.

MERCK. 4-aminotiofeno. Disponível em: < http://www.merckmillipore.com/brazil/chemicals/4-aminotiofenol/MDA_CHEM-841602/p_h12b.s1L2uUAAAEWk.EfVhTI>. Acesso em 30 out 2013.

MOHAMMADNEJAD, Sima; PROVIS, John S.; VAN DEVENTER, Jannie S. J. Reduction of gold (III) chloride to gold (0) on silicate surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 389, p. 252-259, 2013.

MONTIEL-GONZÁLEZ, Z.; RODIL, S. E.; MUHL, S.; MENDONZA-GALVÁN, A.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. Amorphous carbon gold nanocomposite thin films: structural and spectro-ellipsometric analysis. **Thin solid films**, v. 519, p. 5924-5932, 2011.

NIST. National Institute of Standards and Technology. 1-Propanamine, 3-(triethoxysilyl). Publicado em 2011 pela Secretaria do Comércio dos Estados Unidos, em nome dos Estados Unidos da América. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-aminopropyltriethoxysilane&Units=SI>>. Acesso em 21 mai 2012.

OLDENBURG, S. J.; AVERITT, R. D.; WESTCOTT, S. L.; HALAS, N. J. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, p. 243–247, 1998.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades**. 2005. 174 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2005.

OLIVEIRA, M. M. **Obtenção de nanocompósitos de óxidos semicondutores inseridos em vidro poroso Vycor via decomposição de precursores metalorgânicos**. 2000. 131 f. Dissertação de Mestrado (Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2000.

PADILHA, Angelo F.; AMBROZIO FILHO, Francisco. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1986.

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

PRADEEP, Y.; ANSHUP. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. **Thin solid films**, v. 517, p. 6441-6478, 2009.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.

RAD, A. G.; ABBASI, H.; AFZALI, M. H. Gold Nanoparticles: Synthesising, Characterizing and Reviewing Novel Application in Recent Years. **Physics procedia**, v. 22, p. 203–208, 2011.

RONCONI, C. M. **Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos**. 2002. 146 f. Tese de Doutorado (Química – Área de Concentração: Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.

SHAN, G.; ZHENG, S.; CHEN, S.; CHEN, Y. LIU, Y. Multifunctional ZnO/Ag nanorod array as highly sensitive substrate for surface enhanced Raman detection. **Colloids and surfaces B: biointerfaces**, v. 94, p. 157–162, 2012.

SCHATZ, George C. Theoretical studies of surface enhanced Raman scattering. **Accounts of Chemical Research**, v.17, p. 370-376, 1984.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

TAATJES, Douglas J.; QUINN, Anthony S.; RAND, Jacob H.; JENA, Bhanu P. Atomic Force Microscopy: High Resolution Dynamic Imaging of Cellular Molecular Structure in Health and Disease. **Journal of Cellular Physiology**, v. 228, p. 1949-1955, 2013.

TENG, Y.; ZHOU, J.; LUO, F.; LIN, G.; QUI, J. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation. **Journal of non-crystalline solids**, v. 357, p. 2380–2383, 2011.

TU, M. H.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.164, p. 43–53, 2012.

WANG, W; RUAN, C.; GU, B. Development of gold–silica composite nanoparticle substrates for perchlorate detection by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 567, p. 121–126, 2006.

WANG, Yuling; CHEN, Hongjun; DONG, Shaojun; WANG, Erkang. Surface enhanced Raman scattering of *p*-aminotiphenol self-assembled monolayers in sandwich structure fabricated on glass. **The journal of chemical physics**, v. 124, 2006.

WANG, Y. Q.; MA, S.; YANG, Q. Q.; LI, X. J. Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array. **Applied surface science**, v. 258, p. 5881–5885, 2012.

WILLARD, Hobart H.; MERRITT Jr, Lynne L.; DEAN, John A.; SETTLE Jr, Frank A. **Instrumental Methods of Analysis**. 7. Ed. Califórnia: Wadsworth Publishing Company, 1988.

WOLFBEIS, Otto S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 80, p. 4269-4283, 2008.

WU, You-Lin; LIN, Jing-Jenn; HSU, Po-Yen; HSU, Chung-Ping. Highly sensitive polysilicon wire sensor for DNA detection using sílica nanoparticles/ γ -APTES nanocomposite for surface modification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 155, p. 709-715, 2011.

XU, Shili; YAO, Yuan; LI, Zeilin; ZHANG, Hefang, HUANG, Fuli; HUANG, Wei. Electrochemical rebuilding of purê gold surfasse into flower-like nanostructured gold films. **Materials Letters**, v. 82, p. 202-204, 2012.

YOUNGMAN, R. E.; KIEFFER, J.; BASS, J. D.; DUFFRÈNE, L. Extended structural integrity in ntework glasses and liquids. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 222, p. 190-198, 1997.

ZARBIN, Aldo J. G. Química de (nano)materiais. *Química nova*, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.