

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

CARLA REQUENA KLIMPOVUZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUBSTRATO DE
SÍLICA POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS, COM POSTERIOR
DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO LUMINESCENTE PARA APLICAÇÃO
EM SENSORES ÓTICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2017**

CARLA REQUENA KLIMPOVUZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUBSTRATO DE
SÍLICA POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS, COM POSTERIOR
DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO LUMINESCENTE PARA APLICAÇÃO
EM SENSORES ÓTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química Tecnológica 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
2017**

CARLA REQUENA KLIMPOVUZ

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUBSTRATO DE
SÍLICA POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS, COM POSTERIOR
DEPOSIÇÃO DE POLÍMERO LUMINESCENTE PARA APLICAÇÃO
EM SENSORES ÓTICOS**

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

Membro 1 – Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro
Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO)

Membro 2 – Profa. Dra. Renata Danielle Adati
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora – Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenador de Curso – Prof. Dr. Luiz Marco de Lira Faria

Curitiba, 20 de novembro de 2017.

À Jesus Cristo, dedico.

“Todas as coisas foram feitas por ele, e sem ele nada do que foi feito se fez.”

Bíblia Sagrada, João 1:3.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda a Sua grandiosidade e simplicidade, pelo Seu amor e misericórdia. Ele é o real motivo, inspiração e finalidade deste trabalho. “*Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois a ele eternamente. Amém.*” (Bíblia Sagrada, Romanos 11:36).

Aos meus pais, Carlos e Izabel, por toda a dedicação, esforço e amor dedicados a mim. Este trabalho é uma conquista de vocês. Amo muito vocês!

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira, pela paciência, dedicação, competência e alegria em transmitir os seus conhecimentos. É uma honra tê-la como minha orientadora!

Ao Grupo de Química de Nanomateriais, GQNano – UTFPR: Karinna, Amanda, Rafaela, Mexicano, Júlia, Ana, Bárbara, Thiago, Lediane e Mariana, por toda a amizade, risadas, ajuda, conhecimentos transmitidos e por tornarem o laboratório um lugar mais alegre e agradável.

Ao Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa, LaPPS – UFPR e a Prof^a. Dr^a. Leni Campos Akcelrud pela oportunidade de trabalho em conjunto, assim como ao Denis e a Hellen pela parceria e ajuda na realização deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Paula Cristina Rodrigues por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 1.

A Prof^a. Dr^a. Renata Danielle Adati por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 1 e TCC 2.

A Prof^a. Dr^a. Eryza Guimarães de Castro por aceitar compor a banca avaliadora do TCC 2.

Ao Grupo de Química de Materiais, GQM – UFPR, e ao Prof. Dr. Aldo Zarbin por disponibilizar equipamentos e pelas caracterizações realizadas para compor este trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, CME – UFPR, por disponibilizar o uso do microscópio eletrônico de transmissão.

A Rubia, por todo o esforço, ensinamentos e ajuda nas caracterizações realizadas no DAQBi – UTFPR.

A todos que, de alguma forma, me ampararam e incentivaram durante os anos de graduação e na realização deste trabalho. Obrigada!

RESUMO

KLIMPOVUZ, Carla Requena. **Síntese de Nanopartículas de Ouro em Substrato de Sílica por Diferentes Rotas Sintéticas, com Posterior Deposição de Polímero Luminescente para Aplicação em Sensores Óticos**. 95f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Nanopartículas de ouro (AuNPs) estão entre os nanomateriais que vêm sendo amplamente estudados por apresentarem características diferenciadas daquelas encontradas em seus sólidos *bulk*. AuNPs são detentoras de propriedades óticas altamente atrativas devido à absorção *plasmon*, que consiste na oscilação coletiva dos elétrons da superfície das NPs, quando expostos a um campo eletromagnético. A variação no tamanho, forma e meio em que as NPs se encontram, implica em mudanças na banda *plasmon*, potencializando a aplicação de tais nanomateriais em dispositivos óticos, objetivando o aumento da sensibilidade destes. Polímeros luminescentes também são colocados em voga no segmento de dispositivos optoeletrônicos por conta da pluralidade de suas aplicações quando associados a NPs, alterando propriedades dos constituintes do nanocompósito após a junção destes e possibilitando, também, o aumento da seletividade de um futuro sensor. O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese de AuNPs em substrato de sílica por meio de duas rotas (química e térmica, a última inédita no Grupo de Química de Nanomateriais, GQNano – UTFPR) com posterior deposição de um homopolímero de fluoreno contendo ramificações com grupos tiol sobre os filmes de AuNPs previamente caracterizados, para fins de comparação. Com relação à síntese das AuNPs, tanto a rota química como a rota térmica, mostraram-se funcionais, sendo que a rota térmica apresentou resultados surpreendentes com relação ao controle de tamanho das NPs, homogeneidade dos filmes e simplificação da síntese, utilizando o agente silanizante (APTES) também como agente redutor mediante tratamento térmico do sistema. A deposição do polímero sobre os filmes de NPs resultou, nos espectros UV-Vis, no deslocamento batocrômico e na intensificação da banda *plasmon* devido à interação eletromagnética através da base conjugada alcanotiolato do polímero. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a interação do polímero com as AuNPs à medida que foi observada alta organização do filme polimérico após junção com as NPs. Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o nanocompósito desenvolvido apresenta grande potencial de aplicação em sensores óticos objetivando aumentar a sensibilidade e a seletividade de futuros sensores.

Palavras-chave: Nanopartícula de ouro. Absorção *plasmon*. Polímero luminescente. Sensores óticos.

ABSTRACT

KLIMPOVUZ, Carla Requena. **Gold Nanoparticles Synthesis on Silica Substrate by Different Synthetic Routes, with Posterior Deposition of Luminescent Polymer for Optical Sensors Application.** 95f. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Gold nanoparticles (AuNPs) are the nanomaterials widely studied by the capacity of these materials present differentiated characteristics from those found in bulk materials. AuNPs possess highly attractive optical properties due to plasmon absorption, which consists in surface nanoparticles electrons collective oscillation when exposure to an electromagnetic field. The variation in size, shape and surrounding of nanoparticles implies changes in plasmon band, enhancing the application of such nanomaterials in optical devices, aiming to increase their sensitivity. Luminescent polymers are also put into vogue in optoelectronic devices segment for the plurality of applications when associated with nanoparticles, altering properties of nanocomposite constituents after joining them and making it possible to increase the selectivity of a future sensor. The objective of this work was the synthesis of AuNPs on silica substrate by means of two routes (chemical and thermal, the last unpublished in Grupo de Química de Nanomateriais, GQNano – UTFPR) with subsequent deposition of fluorene homopolymer containing thiol group linking on gold nanoparticles films previously characterized, for comparison purposes. With respect to AuNPs synthesis, both the chemical route and the thermal route were functional, and the thermal route presented surprising results regarding the control of NPs size, films homogeneity and simplification of the synthesis, using the silanizing agent (APTES) as a reducing agent by heat treatment. The polymer deposition on NPs films resulted in the redshift and intensification of plasmon band in UV-Vis spectra due to electromagnetic interaction through the alkane-thiolate conjugated base of the polymer. Transmission electronic microscope images evidenced the interaction between polymer and AuNPs as high organization of polymeric film was observed after joining with NPs. Considering the results, it is concluded the developed nanocomposite presents great potential of application in optical sensors to increase the sensitivity and selectivity of future sensors.

Key-words: Gold Nanoparticles. Plasmon absorption. Luminescent polymer. Optical sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da oscilação coletiva de elétrons de superfície para nanopartículas esféricas quando expostas a campo eletromagnético externo (ressonância plasmon).	18
Figura 2 - Representação de uma fibra ótica constituída por núcleo, camada de refração e revestimento.	19
Figura 3 - (a) Estrutura molecular do 3-amonipropiltriétoxissilano (APTES) e (b) Representação da funcionalização do SiO ₂ pelo APTES.	23
Figura 4 - Formação de AuNPs cobertas por uma monocamada de APTES mediante tratamento térmico.	24
Figura 5 - Estrutura química do polifluoreno, na posição 9 podem ser realizadas substituições.	26
Figura 6 - Esquema simplificado de síntese do monômero 2,7-dibromo-9,9'-bromohexano-fluoreno (TURC01).	27
Figura 7 - Esquema simplificado de síntese do 6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluoreno-9,9diil)bis(hexano-1-tiol) (TF).	28
Figura 8 - Esquema simplificado de síntese do ácido tioacético 6-[9-(6-acetilsulfanilhexil)-2,7-dibromo-9H-fluoreno-9-il]-hexil éster (VN04).	28
Figura 9 - Esquema simplificado de síntese do PVN04.	29
Figura 10 - Esquema simplificado de síntese do poli(9,9'-diil)bis(hexano-1-tiol-fluoreno-alt-2,7-dihexilfluoreno) (LaPPS79).	29
Figura 11 - Representação do processo de excitação.	33
Figura 12 - Interação do feixe incidente de elétrons com (a) amostra amorfa (espalhamento) e (b) amostra cristalina (difração).	34
Figura 13 - Difração de raios-X incidentes pelo cristal. Os raios são refletidos por planos paralelos, com ângulo de reflexão igual ao de incidência.	36
Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia utilizada na síntese de nanopartículas de ouro, com posterior deposição de polímero luminescente.	39
Figura 15 - Explicação da nomenclatura dada as amostras.	40
Figura 16 - Parte das amostras de AuNPs obtidas em síntese pelas rotas química e térmica.	43
Figura 17 - Espectros UV-Vis das amostras Au _{5x10-3Q} e Au _{5x10-4Q}	44
Figura 18 - Espectros UV-Vis das amostras Au _{5x10-3T} e Au _{5x10-4T}	45
Figura 19 - Espectros UV-Vis das amostras Au _{5x10-2Q} e Au _{5x10-3Q}	47
Figura 20 - Espectros UV-Vis das amostras Au _{5x10-2T} e Au _{5x10-3T}	47
Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra Au _{5x10-3Q}	49
Figura 22 - Difratoograma de raios X da amostra Au _{5x10-4Q}	49
Figura 23 - Difratoograma de raios X da amostra Au _{5x10-3T}	50
Figura 24 - Difratoograma de raios X da amostra Au _{5x10-4T}	50
Figura 25 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3Q} triturada.	53
Figura 26 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3Q} triturada, evidenciando a aglomeração de AuNPs.	54
Figura 27 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, de grão cristalino de maior dimensão do que as NPs observadas no filme.	55

Figura 28 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} Q raspada do substrato para melhor visualização da população de AuNPs e histograma de distribuição de tamanhos.....	55
Figura 29 - Imagens de MET da amostra Au _{5x10-3} Q raspada do substrato, salientando a aglomeração de AuNPs.....	56
Figura 30 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} T triturada.	57
Figura 31 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} T raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a 190°C.	58
Figura 32 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} T raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a 250°C e histograma de distribuição de tamanhos.....	59
Figura 33 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} T raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a 250°C.	60
Figura 34 - Imagens de MEV, à esquerda da amostra Au _{5x10-3} Q e à direita da amostra Au _{5x10-3} T.	62
Figura 35 - Imagens de MEV da amostra Au _{5x10-3} Q, à esquerda, e da amostra Au _{5x10-3} T, à direita.....	63
Figura 36 - Espectro UV-Vis do polímero LaPPS79 com ajuste da linha base.	65
Figura 37 - Espectros UV-Vis do nanocompósito com oito camadas de polímero depositadas. (a) AuNPs sintetizadas pela rota química (Au _{5x10-3} QP ₈) e (b) AuNPs sintetizadas pela rota térmica (Au _{5x10-3} TP ₈).....	65
Figura 38 - Espectros UV-Vis do nanocompósito com quatro camadas de polímero depositadas. (a) AuNPs sintetizadas pela rota química (Au _{5x10-4} QP ₄) e (b) AuNPs sintetizadas pela rota térmica (Au _{5x10-4} TP ₄).	68
Figura 39 - Espectro de FTIR do LaPPS79 sobre substrato de sílica.	70
Figura 40 - Espectros de FTIR sobre substrato de sílica (a) amostra Au _{5x10-3} Q e (b) amostra Au _{5x10-3} QP ₁₅	71
Figura 41 - Espectros de FTIR sobre substrato de sílica (a) amostra Au _{5x10-3} T e (b) amostra Au _{5x10-3} TP ₁₅	73
Figura 42 - Imagem de MET do LaPPS79 depositado em cinco camadas sobre substrato de sílica e raspado, mostrando pequenas regiões de organização do polímero.	75
Figura 43 - Imagem de MET da amostra Au _{5x10-3} QP ₈ , evidenciando AuNPs envoltas por polímero.	76
Figura 44 - Imagens de MET da amostra Au _{5x10-3} QP ₈ mostrando alta organização do polímero após junção com as AuNPs.	77
Figura 45 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au _{5x10-3} TP ₈ evidenciando a presença de AuNPs envoltas por polímero.	78
Figura 46 - Imagens de MET da amostra Au _{5x10-3} TP ₈ mostrando AuNPs envoltas por polímero.	79
Figura 47 - Imagem de MET da amostra Au _{5x10-3} TP ₈ , em campo claro e campo escuro, evidenciando alta organização do polímero após junção com as AuNPs.	79
Figura 48 - Difratograma de raios X da amostra Au _{5x10-3} TP ₅	80
Figura 49 - Imagens de MEV, à esquerda da amostra Au _{5x10-3} QP ₅ e à direita da amostra Au _{5x10-3} TP ₅	82
Figura 50 - Imagens de MEV da amostra Au _{5x10-3} QP ₅ , à esquerda, e à direita da amostra Au _{5x10-3} TP ₅	83
Figura 51 - Imagem de MEV da amostra Au _{5x10-3} QP ₅ para qual foram obtidos o espectro de EDS e imagens de distribuição elementar.....	84

Figura 52 - Espectro de EDS da amostra Au _{5x10-3} QP ₅	85
Figura 53 - Imagem de distribuição elementar da amostra Au _{5x10-3} QP ₅ para (a) ouro e (b) carbono.	85
Figura 54 - Imagem de MEV da amostra Au _{5x10-3} TP ₅ para qual foram obtidos o espectro de EDS e imagens de distribuição elementar.	86
Figura 55 - Espectro de EDS da amostra Au _{5x10-3} TP ₅	87
Figura 56 - Imagem de distribuição elementar da amostra Au _{5x10-3} TP ₅ para (a) ouro e (b) carbono.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição das amostras de acordo com as variáveis de síntese.....	40
Tabela 2 - Mudanças no comprimento de onda e absorbância das amostras antes e depois da deposição de oito camadas de polímero.	66
Tabela 3 - Mudanças no comprimento de onda e absorbância das amostras antes e depois da deposição de quatro camadas de polímero.	69
Tabela 4 - Atribuições das bandas relacionadas ao LaPPS79 em substrato de sílica.	71
Tabela 5 - Atribuições das bandas relacionadas à amostra Au _{5x10-3} QP ₁₅ em substrato de sílica.	72
Tabela 6 - Atribuições das bandas relacionadas à amostra Au _{5x10-3} TP ₁₅ em substrato de sílica.	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
ATR	Attenuated total reflection
AuNPs	Nanopartículas de ouro
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
d	Distância
D	Diâmetro médio da partícula
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy-dispersive X ray spectroscopy
GQM	Grupo de Química de Materiais
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
HOMO	Highest occupied molecular orbital
K	Fator de Scherrer
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LaPPS79	poli(9,9'-diil)bis(hexano-1-tiol-fluoreno-alt-2,7-dihexilfluoreno)
LEDs	Light emitting diode
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MCVD	<i>Modified chemical vapor deposition</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NPs	Nanopartículas
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
TEOS	tetraetoxissilano
TF	6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluoreno-9,9diil)bis(hexano-1-tiol)
TURC01	2,7-dibromo-9,9'-bromohexano-fluoreno
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível
VN04	ácido tioacético 6-[9-(6-acetilsulfanil-hexil)-2,7-dibromo-9H-fluoren-9-il]- hexil éster
w	Largura a meia altura
λ_c	Máximo comprimento de onda
β	Largura a meia altura

λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de Bragg
ν_0	Frequência da luz incidida na amostra

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Química de Materiais	17
3.2 Técnicas de Caracterização	32
4 METODOLOGIA	37
4.1 Procedimento Experimental.....	37
4.1.1 Limpeza das Lamínulas de Vidro.....	37
4.1.2 Funcionalização da Sílica.....	37
4.1.3 Deposição do Cátion Metálico	38
4.1.4 Redução e Obtenção das AuNPs.....	38
4.1.5 Deposição do Polímero Luminescente	39
4.1.6 Caracterização das Amostras	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 AuNPs	44
5.1.1 Espectroscopia UV-Vis	44
5.1.2 Difractometria de Raios X	48
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	52
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	61
5.2 Nanocompósitos formados por AuNPs e LaPPS79	64
5.2.1 Espectroscopia UV-Vis	64
5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho	70
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	74
5.2.4 Difractometria de Raios X	80
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	81
6 CONCLUSÃO	89
7 REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A Química de Materiais tem como um dos principais objetivos o entendimento científico das propriedades dos materiais, uma vez que realiza o estudo de suas estruturas e a previsão de suas aplicações (ZARBIN, 2007).

Nesse contexto, vê-se o desenvolvimento crescente do ramo de nanomateriais na busca de novas funções e otimização de métodos de obtenção. Estudos recentes vêm enfatizando que, por conta das propriedades elétricas, óticas, térmicas, mecânicas e catalíticas extremamente diferenciadas, os nanomateriais exibem vantagens inéditas quando comparados aos materiais estendidos, sendo uma das características mais facilmente observáveis a mudança de coloração de nanopartículas de ouro, por exemplo, com relação à cor tipicamente dourada do sólido “*bulk*” (SU, et al., 2012, JANS, HUO, 2012, SAHA, et al., 2012, OLIVEIRA, 2005). Por conta disso, a aplicação desses materiais vem sendo posta em voga em diversas áreas, como biotecnologia, ótica e eletrônica, visando o desenvolvimento de sensores de monitoramento ambiental, químicos e biológicos (GERICKE, et al., 2006, STUPP, 2005, THAKKAR, et al., 2009, JATSCHKA, et al., 2016, SU, et al., 2012). Dentre os nanomateriais de grande destaque, tem-se o grafeno, os nanotubos de carbono e de outros materiais, as nanopartículas de semicondutores, bem como as metálicas, entre outros exemplos (SU, et al., 2012, ZARBIN, 2007).

Entre os nanomateriais proeminentes, como já dito anteriormente, encontram-se as nanopartículas metálicas (NPs) que nos ramos da medicina, biologia e catálise podem ser utilizadas por serem biocompatíveis e resistentes a oxidação. Colocando em foco o segmento de sensores, AuNPs apresentam aplicação na amplificação de sinal e no aumento da eletroluminescência e eficiência quântica em diodos orgânicos emissores de luz (RAD, et al., 2011).

Outra classe de compostos em voga diz respeito aos polímeros luminescentes que apresentam aplicações promissoras em dispositivos emissores de luz, células solares, transistores e outros dispositivos optoeletrônicos. Suas características promitentes estão na síntese de estruturas químicas distintas e na associação desses polímeros emissores de luz com outros materiais, resultando em sistemas com características inovadoras (OLIVEIRA, et al., 2006). Esses polímeros podem passar por modificações em suas estruturas químicas de modo que a interação com AuNPs

por meio de grupamentos tiol, por exemplo, seja mais efetiva e resulte na alteração das características intrínsecas de cada componente, objetivando um aumento na gama de suas aplicações (BALAZS, et al., 2006, GUAN, et al., 2010).

Dentro do contexto do desenvolvimento de novos materiais, sensores de fibra ótica vêm apresentando estudos progressivos por serem detentores de vantagens tais como realizar medições em ambientes nos quais sensores convencionais não são bem adaptados, além de serem compactos, leves e pouco invasivos (GRATTAN, SUN, 2000). Sendo assim, visto a aplicação de NPs metálicas em diversas áreas, o sensoriamento apresenta-se como campo de intenso interesse (DENG, et al., 2015, JU, et al., 2015, ZENGIN, et al., 2015, ANKER, et al., 2008, SZUNERITS, BOUKHERROUB, 2012). As AuNPs podem ser utilizadas juntamente com fibras óticas por apresentarem bandas de absorção no espectro visível, denominadas bandas *plasmon*. Essa absorção é originada da ressonância *plasmon* de superfície (SPR – *surface plasmon resonance*) que consiste na ressonância dos elétrons de superfície da nanopartícula quando esta é exposta a um campo eletromagnético externo (GUO, et al., 2015, JANS, HUO, 2012, ATWATER, 2007, OLIVEIRA, 2005, KELLY, et al., 2003). Portanto, a banda *plasmon* confere alta sensibilidade em diferenciar mudanças no índice de refração do substrato em que as NPs se encontram, intensificando o sinal da fibra (GUO, et al., 2015, JANS, HUO, 2012, PEREIRA, 2016).

De forma geral, sabendo-se que a luminescência ocorre em função da transição eletrônica entre dois níveis de energia, tem-se que, em um polímero luminescente, tal diferença de energia entre esses dois níveis determina sua cor emitida. Quando em contato com outros materiais, tem-se então que as propriedades óticas desses polímeros podem ser drasticamente alteradas. A junção de polímeros luminescentes e NPs plasmônicas é especialmente interessante visto que esta interação pode alterar drasticamente as propriedades óticas dos constituintes do nanocompósito (AKCELRUD, 2002, PEREIRA, 2016). Dessa forma, a modificação de um filme de AuNPs através da deposição de um polímero luminescente para futura aplicação em sensores óticos poderia trazer, além do aumento da sensibilidade, também o aumento na seletividade do sensoriamento da fibra através da possível interação entre o polímero e um analito de interesse no meio a ser analisado, otimizando de forma considerável o desempenho do sensor ótico (JANS, HUO, 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e realizar a caracterização de nanopartículas de ouro ancoradas em substrato de sílica por meio de duas rotas distintas, seguida da posterior deposição de homopolímero de fluoreno sobre o filme de AuNPs, na tentativa de aperfeiçoar materiais com uso potencial em sensores baseados em fibras óticas.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar filmes de nanopartículas de ouro em substrato de sílica por meio de duas rotas distintas, uma via processo redutivo em solução com agente redutor e outra via aquecimento e pirólise dos precursores.
2. Avaliar a influência das concentrações das soluções na síntese dos filmes de nanomateriais visando controle do material final (quantidade e tamanho médio das NPs).
3. Depositar um homopolímero de fluoreno sobre os filmes de NPs obtidos por ambas as rotas descritas anteriormente.
4. Comparar e avaliar a diferença das propriedades entre os sistemas formados por meio das duas rotas sintéticas.
5. Caracterizar todas as amostras com auxílio das técnicas de caracterização adequadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química de Materiais

A Química de Materiais tem como foco a compreensão de materiais macromoleculares, visando mapear suas estruturas, propriedades e funções. Dessa forma, esse segmento da ciência busca otimizar a forma de obtenção de materiais específicos e direcionar a qual aplicação cada material melhor se dispõe (ZARBIN, 2007).

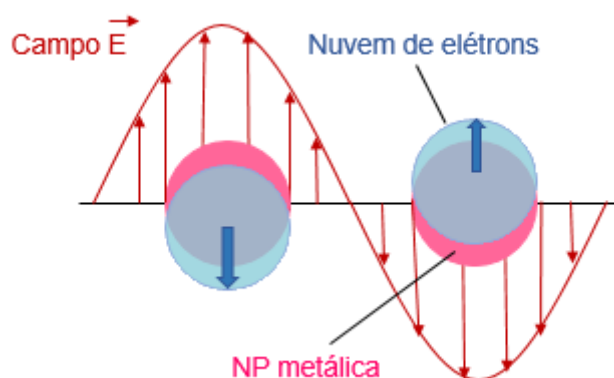
A Química de Nanomateriais, por sua vez, apresenta-se como um ramo da ciência que estuda partículas e interfaces de compostos já conhecidos, porém de dimensão nanométrica, que expõem propriedades inovadoras e diferenciadas dos materiais estendidos (MARTINS, TRINDADE, 2012, ZARBIN, 2007, QUINA, 2003, PEREIRA, 2016). Sendo assim, a área de nanomateriais aproveita-se dessas propriedades distintas para direcionar tais materiais a aplicações tecnológicas revolucionárias (QUINA, 2003). Dessa forma, nanopartículas metálicas apresentam características distintas daquelas encontradas em seu metal massivo (*bulk*). Isso se deve ao fato das NPs possuírem dimensão abaixo do tamanho crítico, alterando alguma de suas propriedades, sendo que diferentes características podem ser manifestadas em tamanhos críticos distintos (ZARBIN, 2007). Além disso, as características de uma NP dependem fortemente do tamanho e do formato destas (MARTINS, TRINDADE, 2012, ZARBIN, 2007).

Dentre os diferentes materiais conhecidos, as nanopartículas de ouro são amplamente estudadas para aplicação em ramos tais como eletrônica, ótica, biotecnologia e catálise, gerando conhecimento em áreas primordiais como energia, informação, segurança e medicina (RAD, et al., 2011, YE, et al., 2012, PEREIRA, 2016, MARTINS, TRINDADE, 2012, ZHANG, et al., 2014). O emprego tecnológico das AuNPs se deve a características como alta estabilidade, não-toxicidade, resistência à oxidação, além de modificação nas suas propriedades dielétricas (RAD, et al., 2011, PEREIRA, 2016).

A banda *plasmon* que determinadas nanopartículas de determinados elementos apresentam é um exemplo de propriedade diferenciada que ocorre em NPs

metálicas, entre elas AuNPs, e é proveniente da absorção de mesmo nome que ocorre na região do espectro visível para ouro, prata e cobre. Essa característica depende da forma, tamanho, composição, meio que cerca a nanopartícula, razão superfície/volume e propriedades dielétricas do material (KELLY, et al., 2003, ZARBIN, 2007, PEREIRA, 2016). A absorção *plasmon*, esquematizada na Figura 1, é proveniente da ressonância *plasmon* de superfície (SPR – *surface plasmon resonance*), fenômeno que ocorre quando nanopartículas são expostas a um campo eletromagnético externo e os elétrons de superfície da nanopartícula entram em oscilação coletiva como resposta à excitação óptica recebida (KELLY, et al., 2003, OLIVEIRA, 2005, PEREIRA, 2016, JANS, HUO, 2012).

Figura 1 - Representação da oscilação coletiva de elétrons de superfície para nanopartículas esféricas quando expostas a campo eletromagnético externo (ressonância *plasmon*).



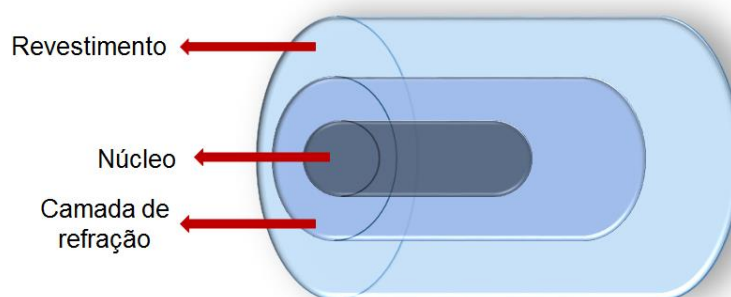
FONTE: Adaptado de KELLY, et al. (2003, p. 669).

Sensores de fibra ótica baseados em ressonância *plasmon* vêm atraindo a atenção de estudiosos nos últimos anos, aliando as características da fibra ótica (compacta, leve e com certa flexibilidade) com as vantagens dos componentes plasmônicos (SAHA, et al., 2012, GRATTAN, SUN, 2000). A aplicação de nanopartículas metálicas nesse tipo de sensores é extremamente interessante, uma vez que estas apresentam banda *plasmon* intensa, bem definida, com alto grau de sensibilidade e que diferencia pequenas variações no índice de refração do seu meio (SZUNERITS, BOUKHERROUB, 2012, JU, et al., 2012, PEREIRA, 2016). Além disso, componentes plasmônicos apresentam diversas aplicações no âmbito tecnológico,

para uso em detectores e dispositivos emissores de luz (ATWATER, 2007, JANS, HUO, 2012, JATSCHKA, et al., 2016).

Os sensores baseados em fibra ótica são constituídos pela fibra exposta ao ambiente de detecção e um amplificador de sinal. Qualquer mudança no feixe transmitido pela fibra ocasionada por alterações (físicas ou químicas) no meio em que essa se encontra é detectada no amplificador (PEREIRA, 2016). A estrutura da fibra ótica é esquematizada na Figura 2, sendo constituída por um núcleo (no qual o feixe é transmitido pela fibra), uma camada de refração (onde objetiva-se, futuramente, realizar a deposição do nanocompósito formado por AuNPs e o polímero luminescente derivado de fluoreno) e um revestimento externo para conferir maior resistência mecânica.

Figura 2 - Representação de uma fibra ótica constituída por núcleo, camada de refração e revestimento.



FONTE: Adaptado de TIPOS DE CABEAMENTO DE REDES (2017).

A utilização da ressonância *plasmon* em sensores a base de fibra ótica deve-se ao fato de que a SPR detecta pequenas variações no índice de refração do meio, intensificando os sinais no amplificador e garantindo um aumento no seu limite de detecção (LÉPINAY, et al., 2012). Dessa forma, a deposição de AuNPs na superfície da fibra ótica pode resultar na maior eficiência do dispositivo, tornando-o altamente sensível e agregando-o potencial para ser aplicado em áreas inovadoras. Nesse contexto, a deposição do polímero luminescente sobre os filmes de NPs pode resultar na melhoria das características almejadas para o sensoriamento, tornando-o mais efetivo ao passo que pode haver intensificação dos sinais detectados pelo sensor (PEREIRA, 2016). Além disso, dispositivos de fibra ótica apresentam outras

características vantajosas: são compactos, leves e imunes a interferência eletromagnética (GRATTAN, SUN, 2000).

Como um exemplo entre os estudos no segmento de sensores baseados em fibra ótica, tem-se o trabalho desenvolvido por Heidemann e colaboradores (2015) que teve como objetivo a deposição de AuNPs em um transdutor de fibra ótica altamente sensível a mudanças no índice de refração externo. Diversos testes com meios compostos por água e glicerina em diferentes proporções foram conduzidos no estudo. Após a deposição dos filmes de AuNPs, houve aumento de 18 vezes na sensibilidade do transdutor para índices de refração do núcleo próximos a 1,39 (HEIDEMANN, et al., 2015, PEREIRA, 2016). Tais resultados vêm de encontro com as expectativas do atual projeto de aumentar-se a sensibilidade de um futuro sensor de fibra ótica através da deposição de nanocompósitos contendo nanopartículas de ouro.

Além da aplicação em fibra de ótica, AuNPs apresentam grande potencial para aplicação em sensores para detecção de compostos orgânicos por meio de espectroscopia Raman com efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), sendo que as amostras sintetizadas neste trabalho já poderiam atuar como um sensor primitivo (WOLFBEIS, 2008, PEREIRA, 2016). Isso é possível uma vez que o sinal obtido para alguns materiais na espectroscopia Raman não é facilmente detectado, tornando necessário o uso do efeito SERS que consiste, basicamente, na intensificação do sinal Raman (FARIA, et al., 1999, NIE, EMORY, 1997, SANT'ANA, et al., 2006). Busca-se explicar o efeito SERS através de algumas teorias e, entre elas, os modelos químico e eletromagnético obtêm mais destaque. O modelo químico tem como foco a modificação na polarizabilidade da molécula espalhadora proveniente da interação desta com a superfície (intensificação a curta distância – *short-range enhancement*), que pode ocorrer por meio de ligações químicas com a superfície, interações eletrostáticas ou formação de complexos de transferência de carga, tornando os espectros obtidos através do contato com a superfície significativamente diferentes dos realizados em solução. Já o modelo eletromagnético pressupõe que a ressonância *plasmon* gera a intensificação do campo eletromagnético próximo ao metal, levando em conta o fenômeno de intensificação a longa distância (*long-range enhancement*). Esse fenômeno explicita a dependência do efeito do campo elétrico com a distância entre a superfície e a molécula, sem levar em conta o contato entre elas. Por conta disso, o espectro obtido deve ser semelhante àquele resultante da

molécula em solução (FARIA, et al., 1999). Além disso, o efeito SERS pode auxiliar na obtenção do espectro Raman de amostras fluorescentes, uma vez que pode haver supressão da fluorescência por conta da interação da molécula com a superfície (FARIA, et al., 1999, NIE, EMORY, 1997, SANT'ANA, et al., 2006). Dessa forma, a síntese de NPs em substratos, de forma que haja controle das formas e tamanhos destas, tem apresentado grande potencial no desenvolvimento de novos substratos SERS no intuito de aumentar a sensibilidade e a seletividade com relação às moléculas alvo (SANT'ANA, et al., 2006).

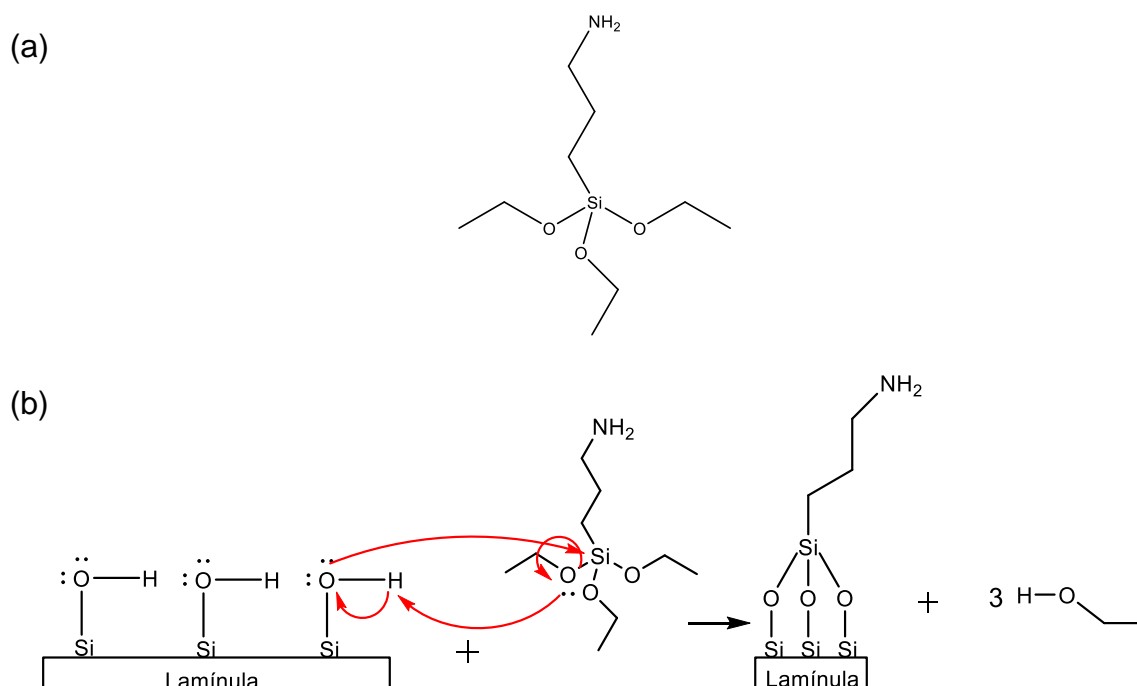
Por conta do tamanho extremamente reduzido das nanopartículas, o seu estudo torna-se desafiador no que diz respeito às técnicas de caracterização convencionais (COUTO, 2006). Aliada a isso, encontra-se a instabilidade termodinâmica das NPs, o que faz com que estas tendam a formar aglomerados e crescerem (ZARBIN, 2007). Em vista disso, a etapa de síntese de nanomateriais é decisiva e pode ser separada em dois grandes métodos: físicos (*top down*) ou químicos (*bottom up*). Os métodos físicos são aqueles em que o material macro é manipulado de forma a atingir dimensões nanométricas e podem ser realizados através de incidência de *laser* no sólido ou por moagem, por exemplo (COUTO, 2006, PEREIRA, 2016). Os métodos químicos são baseados na síntese em escala atômica ou molecular, por precipitação e crescimento controlado, e a reação é interrompida quando o tamanho desejado do nanomaterial é atingido (MURRAY, et al., 2000, OLIVEIRA, 2005). O método de síntese *bottom up* é mais frequentemente utilizado por possibilitar maior controle do tamanho e, principalmente, da forma das nanopartículas (PEREIRA, 2016).

Dentre os diversos métodos químicos de síntese de NPs, coloca-se em voga a já referida rota sintética utilizada por Heidemann e colaboradores (2015), em que houve a deposição de AuNPs em um transdutor de fibra ótica a fim de intensificar o sinal detectado pela fibra, aumentando sua sensibilidade. Nesse estudo, os autores contaram com a utilização de borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor convencional para síntese das NPs no substrato de sílica (HEIDEMANN, 2015, PEREIRA, 2016). Além deste, métodos de síntese por processo sol-gel modificado também vêm sendo extensivamente estudados e podem otimizar o processo de produção da fibra ótica com NPs já incorporadas a ela. Em estudos de Epifani e colaboradores (2000), NPs de prata e ouro foram sintetizadas em filmes de SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 por meio da técnica de sol-gel, em que os metais em suas formas ionizadas

foram incorporados ao sistema e, após passarem por tratamento térmico em diversas temperaturas, originaram nanopartículas metálicas, sendo reduzidas pela ação da pirólise dos compostos orgânicos presentes nos filmes (EPIFANI, et al., 2000). Por meio do processo de deposição química a vapor modificada (MCVD - *modified chemical vapor deposition*), Ju e colaboradores (2010) sintetizaram AuNPs incorporadas em fibra ótica, admitindo que a adição de tetraetoxissilano (TEOS) desempenhou a função redutora nas NPs, formando-as através de tratamento térmico (JU, et al., 2010). Em estudos paralelos, os autores também investigaram a influência desse tratamento térmico na ressonância *plasmon*, identificando mudanças nos formatos das bandas de acordo com as condições de síntese (JU, et al., 2015). Tendo como base os inúmeros tipos de síntese de AuNPs, a utilização de tratamento térmico na rota sintética mostra-se especialmente interessante quando se tem como objetivo a aplicação em fibra ótica, uma vez que o processo produtivo da fibra exige altas temperaturas. Pesquisas recentes visam aliar a produção da fibra com a síntese de NPs em um só processo, otimizando o método de obtenção de fibras óticas mais sensíveis (OLIVEIRA, 2014).

Paralelo aos estudos envolvendo compostos orgânicos na síntese de nanopartículas metálicas, têm-se as características extremamente interessantes do 3-aminopropiltriétossilano (APTES), com estrutura química representada na Figura 3(a). Segundo Fryčová e colaboradores (2012), o APTES realiza a funcionalização da sílica através dos grupamentos silanóis expostos na superfície do substrato, quando o oxigênio do grupo silanol liga-se ao silício do APTES, ocorrendo a eliminação de três grupos etanol, segundo a Figura 3(b) (FRYČOVÁ, et al., 2012, PEREIRA, 2016). Pasternack e colaboradores (2008) demonstraram a dependência da estabilidade do filme de APTES com a temperatura empregada em síntese. Baseados em estudos de espectroscopia no infravermelho, os autores concluíram que, em determinadas condições, o APTES formou um filme denso e organizado na superfície do óxido de silício (PASTERNAK, et al., 2008). Dessa forma, a propriedade de formação de filme pelo APTES pode ser uma característica interessante no que diz respeito ao seu uso em síntese de nanopartículas metálicas como agente redutor, através de tratamento térmico, além da sua já conhecida função como funcionalizante de superfície.

Figura 3 - (a) Estrutura molecular do 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e (b) Representação da funcionalização do SiO₂ pelo APTES.

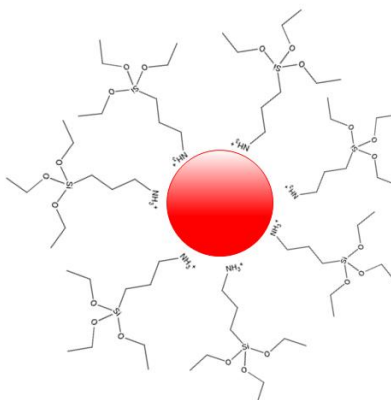


FONTE: Adaptado de NIST, PEREIRA (2016, p. 28).

Nesse contexto, estudos como os de Sun e colaboradores (2003 e 2004), exemplificam a síntese de NPs de Au e Ag em soluções aquosas de ácido tetracloroáurico e nitrato de prata através de processo térmico, sem adição de qualquer agente redutor convencional, mas com adição de dendrímeros contendo grupamento amino. Na presença dessas moléculas, houve a formação espontânea de NPs metálicas quando aquecidas as soluções em temperaturas próximas de 50°C, observando ser possível controlar tamanho, nucleação e cinética de crescimento realizando a variação na proporção inicial de dendrímero/ouro. Os autores relatam que, em estudos correlacionados, foi possível observar a redução do H₂AuCl₄ por moléculas amino-funcionalizadas durante a elevação de temperatura da solução e, até mesmo, em temperatura ambiente. Propõe-se então que os grupos amino capturam e reduzem o AuCl₄⁻, havendo a nucleação e formação de AuNPs de forma gradual conforme formação de grupos amida resultantes da oxidação das funções amino pelo H₂AuCl₄ (SUN, et al., 2003, SUN, et al., 2004).

Sun e Wei (2010) demonstraram pela primeira vez a formação de AuNPs envoltas por uma dupla camada de APTES através de um processo térmico. Primeiramente houve a obtenção de microestruturas supramoleculares formadas por APTES-HAuCl₄ obtidas pela adição de APTES em uma solução aquosa de HAuCl₄ com agitação vigorosa, em temperatura ambiente. Posteriormente, as NPs de ouro foram obtidas pelo aquecimento dessas microestruturas a 100°C por 15 min. As caracterizações das AuNPs obtidas demonstraram banda *plasmon* centrada em 520 nm, NPs esféricas em sua maioria, de tamanho médio de 7 nm. Além disso, os autores observaram em imagens de microscopia que as NPs apresentavam a parte central mais escura e uma fina camada externa mais clara. Propõe-se que o APTES é protonado quando adicionado ao ácido tetracloroáurico e interage através de atração eletrostática com o ânion AuCl₄⁻, formando as microestruturas primariamente observadas. Para a formação das AuNPs, o estudo sugere a reação de oxirredução direta entre APTES e AuCl₄⁻, baseando-se no fato de que, durante o aquecimento da solução, há a quebra das microestruturas e nucleação dos átomos de ouro, resultando em AuNPs cobertas com uma monocamada de APTES, contando com grupos silanol expostos a solução, conforme Figura 4. Além disso, espera-se que, devido a hidrólise do APTES em solução aquosa e à concentração em excesso, haja a condensação de APTES livre com a monocamada formada sobre as NPs, resultando em ligações Si-O-Si e, conseqüentemente, uma fase polimérica de APTES. Os autores concluem que, além de sua função funcionalizante, o APTES apresenta potencial para aplicação como agente redutor mediante tratamento térmico (SUN, WEI, 2010).

Figura 4 - Formação de AuNPs cobertas por uma monocamada de APTES mediante tratamento térmico.



FONTE: Adaptado de SUN, WEI (2010, p. 6135).

Neste presente trabalho, o APTES foi utilizado para ancorar os cátions metálicos na superfície da sílica, para obtenção dos filmes de AuNPs. A etapa posterior envolveu um processo de redução, que foi feito de duas maneiras: primeiramente, utilizando, em etapa seguinte, um agente redutor convencional, o NaBH_4 , e em outra etapa, o sistema passou por aquecimento para promover a redução do cátion metálico ancorado.

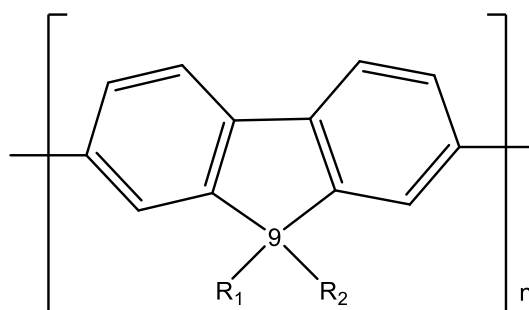
Paralelo à síntese de AuNPs, encontram-se os polímeros luminescentes, aqueles que emitem luz quando expostos a um campo eletromagnético ou mediante aplicação de corrente elétrica. Esses compostos têm apresentado grande relevância nos últimos anos em diversos segmentos, buscando suas aplicações em células solares, transistores, emissores *laser* e outros tipos de dispositivos optoeletrônicos (OLIVEIRA, et al., 2006, AKCELRUD, 2002). A revisão feita por Oliveira e colaboradores (2006) aborda que a variedade de aplicações encontrada nesse segmento da química existe graças ao leque de possibilidades de síntese de estruturas diferentes, conferindo propriedades também distintas para cada composto e, conseqüentemente, utilidades diversas. Além disso, há flexibilidade no fato dos sistemas formados por polímeros luminescentes sofrerem junção com outros sistemas, resultando em características distintas, tais como o aperfeiçoamento de características óticas e eletrônicas, assim como a estabilidade do polímero (OLIVEIRA, et al., 2006, PARK, et al., 2003).

Entre os polímeros luminescentes destaca-se o polifluoreno e seus derivados, que consistem em polímeros conjugados que emitem desde o azul até o vermelho no espectro eletromagnético, dependendo do copolímero. Além disso, esses polímeros possuem estabilidade térmica, oxidativa e química e outras características vantajosas, tais quais possibilidade de formação de sistemas líquido-cristalinos, atraindo atenção para aplicações na fabricação de dispositivos emissores de luz (OLIVEIRA, et al., 2006). Segundo Turchetti e colaboradores (2015), no que diz respeito à polímeros derivados de fluoreno, há a possibilidade de síntese de metalopolímeros, que se encaixam na classe de materiais híbridos, incorporando centros metálicos aos polímeros e objetivando o estudo das interações entre esses materiais. Esse tipo de sistema tem como foco a combinação entre as propriedades da parte inorgânica, tal como a habilidade para formação de filmes, e aquelas provenientes da parte orgânica, como propriedades mecânicas vantajosas. Tais materiais podem ser destinados à

diversas aplicações, entre elas sondas e sensores biológicos, conversão de energia solar e diodos emissores de luz (TURCHETTI, et al., 2015).

O polifluoreno, com estrutura representada na Figura 5, dá origem a uma série de derivados que emitem na região azul do espectro eletromagnético por meio de substituições na posição 9 do anel central, resultando em compostos que apresentam aplicações promissoras em dispositivos emissores de luz (LEDs), uma vez que a variação nas estruturas do polímero e nas ramificações da posição 9 resultam em mudanças na cor da emissão de cada polímero (OLIVEIRA, et al., 2006). Por conta de sua estrutura conjugada, rígida e plana, o fluoreno apresenta boa mobilidade de carga. Essa mobilidade é favorecida pela conjugação dos elétrons dos orbitais π , que ocasiona a ressonância da estrutura e resulta em bandas de absorção na região entre 350 e 420 nm (SILVA, 2017). Além disso, utiliza-se da estratégia de introdução de substituintes na estrutura do monômero com o objetivo de causar alterações em suas solubilidade e propriedades mecânicas e de processamento (OLIVEIRA, et al., 2006).

Figura 5 - Estrutura química do polifluoreno, na posição 9 podem ser realizadas substituições.

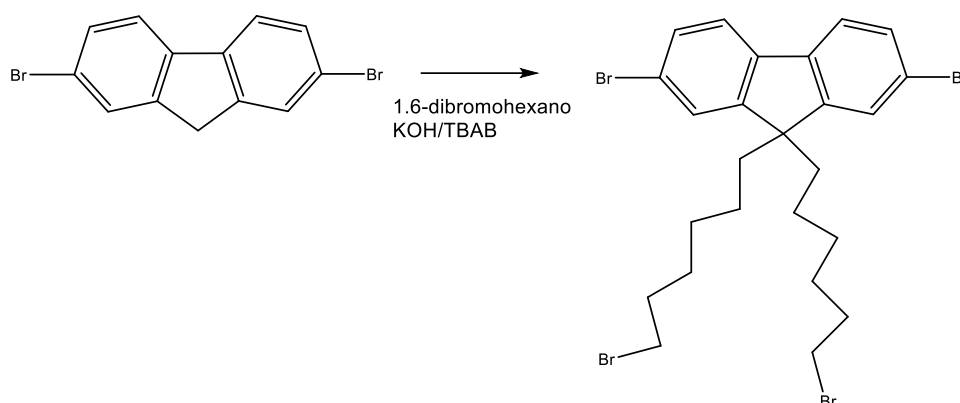


FONTE: Adaptado de OLIVEIRA, et al. (2006, p. 277).

Neste trabalho, foi utilizado um homopolímero de fluoreno, dissubstituído na posição 9 com alquilas contendo grupamento tiol, o “LaPPS79”, sintetizado e cedido pelo Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa – UFPR, pela aluna Hellen Vienna Cordeiro Da Silva, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Leni Campos Akcelrud. A inserção de grupos tiol na estrutura do polímero tem como objetivo ocasionar a interação entre o alcanotiolato do polímero e as AuNPs, obtendo filmes desse nanocompósito com características únicas e inovadoras (SAHU, et al., 2012, SILVA, 2017).

Quanto à síntese dos monômeros e do polímero utilizados na deposição sobre AuNPs neste trabalho, estas foram realizadas em quatro etapas, com base na literatura (SAHU, et al., 2012, SILVA, 2017). A primeira delas consistiu na síntese do monômero 2,7-dibromo-9,9'-bromohexano-fluoreno (TURC01), com reação representada simplificadamente na Figura 6 (SILVA, 2017).

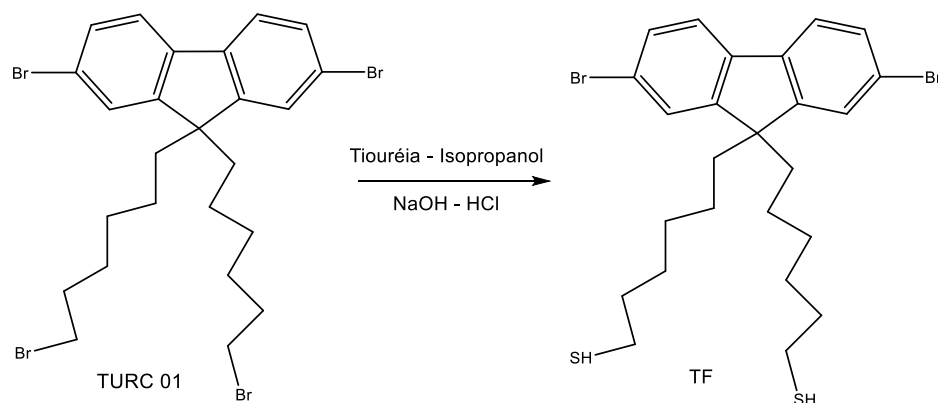
Figura 6 - Esquema simplificado de síntese do monômero 2,7-dibromo-9,9'-bromohexano-fluoreno (TURC01).



FONTE: Adaptado de SILVA (2017, p. 9)

Esse monômero com ramificações bromadas na posição 9 do anel central, passou posteriormente por uma reação para substituição dos átomos de bromo da ramificação por grupos tiol. A rota para síntese do 6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluoreno-9,9diil)bis(hexano-1-tiol) (TF) é apresentada de forma simplificada na Figura 7 e esse monômero também foi depositado sobre as AuNPs neste trabalho, para fins de comparação com os resultados obtidos com relação ao polímero (SILVA, 2017).

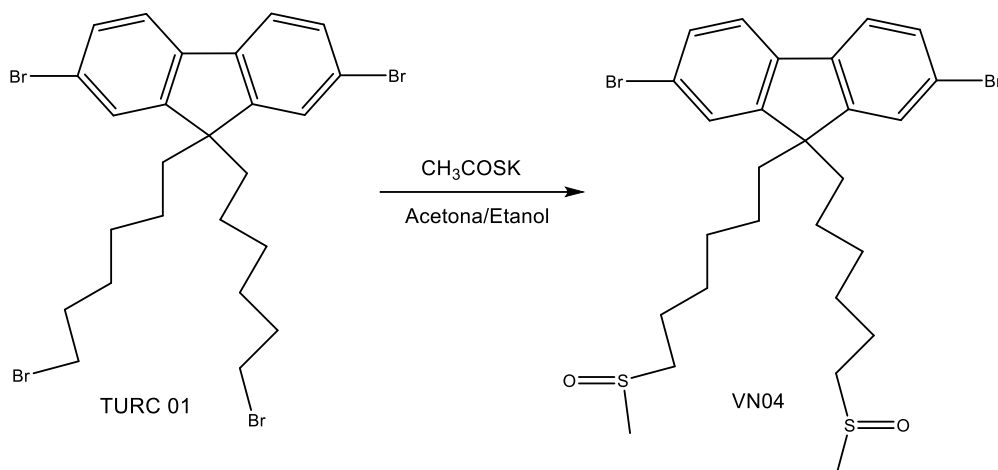
Figura 7 - Esquema simplificado de síntese do 6,6'-(2,7-dibromo-9H-fluoreno-9,9diil)bis(hexano-1-tiol) (TF).



FONTE: Adaptado de SILVA (2017, p. 10)

Para a síntese do polímero, a primeira estrutura obtida, TURC01, foi utilizada para síntese do ácido tioacético 6-[9-(6-acetilsulfanil-hexil)-2,7-dibromo-9H-fluoreno-9-il]-hexil éster (VN04), reação representada na Figura 8 (SILVA, 2017).

Figura 8 - Esquema simplificado de síntese do ácido tioacético 6-[9-(6-acetilsulfanil-hexil)-2,7-dibromo-9H-fluoreno-9-il]-hexil éster (VN04).

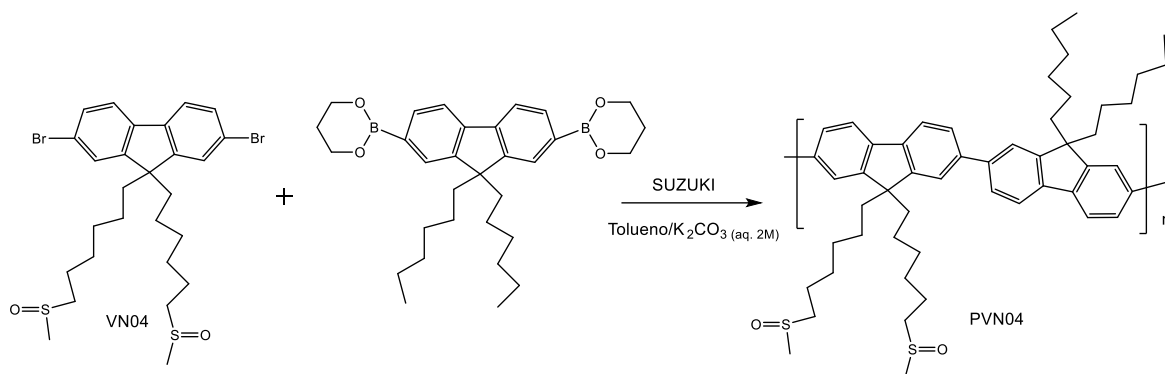


FONTE: Adaptado de SILVA (2017, p. 10).

Finalmente, o polímero derivado de fluoreno (LaPPS79) foi sintetizado em duas etapas. Primeiramente, a estrutura do VN04 deu origem à molécula de PVN04, conforme reação da Figura 9. Em etapa posterior, partindo-se do PVN04, houve a substituição pelo grupamento tiol na ramificação da posição 9 do anel central, dando

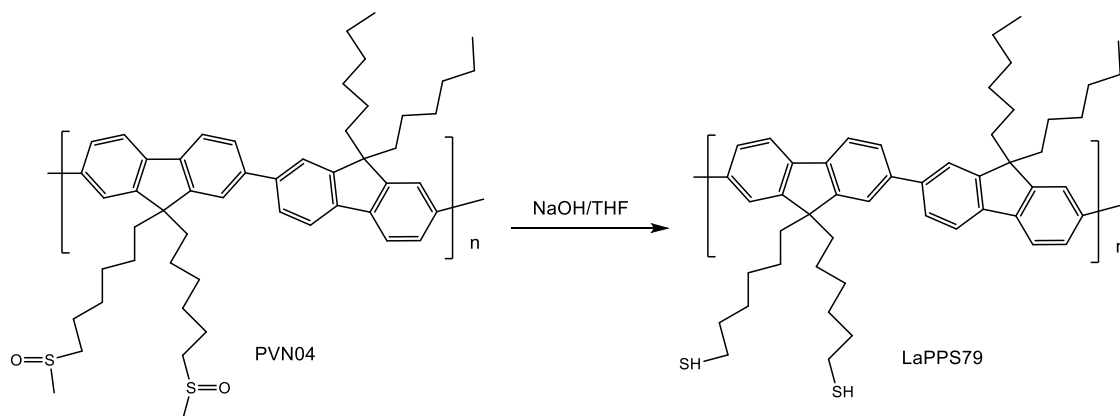
origem ao poli(9,9'-diil)bis(hexano-1-tiol-fluoreno-alt-2,7-dihexilfluoreno) (LaPPS79), reação exposta na Figura 10 (SILVA, 2017).

Figura 9 - Esquema simplificado de síntese do PVN04.



FONTE: Adaptado de SILVA (2017, p. 11).

Figura 10 - Esquema simplificado de síntese do poli(9,9'-diil)bis(hexano-1-tiol-fluoreno-alt-2,7-dihexilfluoreno) (LaPPS79).



FONTE: Adaptado de SILVA (2017, p. 11).

A interação entre compostos detentores de ressonância *plasmon*, como AuNPs, e compostos luminescentes vem sendo investigada por estudos como o de Fan e colaboradores (2003) abordando a influência da SPR na extinção (do inglês, “*quenching*”) da fluorescência do polifluoreno, concluindo que a eficiência do sistema deve-se: i) à rápida transferência interna de energia e elétrons, ii) às interações

eletrostáticas entre as NPs e o polímero e iii) à habilidade das AuNPs em extinguir a fluorescência por meio da transferência de energia, sugerindo ainda a aplicação desse nanomaterial no aumento da sensibilidade de biossensores óticos (FAN, et al., 2003). Pesquisas ainda abordam que a emissão fluorescente pode ser alterada conforme a distância que o fluoróforo apresenta do composto que possui ressonância *plasmon*. Isso ocorre uma vez que a interação entre os elétrons do fluoróforo, participantes da emissão, e o campo eletromagnético, proveniente da SPR, pode ocasionar tanto o efeito de extinção como o aumento da fluorescência, modificando as características óticas do sistema e tornando estudos desses nanocompósitos extremamente atrativos (KANG, et al., 2011).

Park e colaboradores (2003) realizaram a junção de poli(9,9-dioctilfluoreno) com nanopartículas de ouro visando contornar a suscetibilidade do polímero à fotoxidação em condições ambientes, resultante, primariamente, de éxcitons tripleto formados no polímero. Os autores observaram que a sobreposição entre a banda *plasmon* da NP e o estado tripleto do polímero pode ter ocasionado o *quenching* do estado tripleto, evitando o processo de fotoxidação. Além disso, foram analisadas as concentrações de AuNPs adicionadas ao nanocompósito, concluindo-se que a adição de concentrações bem pequenas de NPs resultou na redução drástica da fotoluminescência. Ou seja, a adição de AuNPs em concentrações volumétricas menores do que 3×10^{-5} causou a inibição efetiva do decaimento fotoluminescente do nanocompósito (PARK, et al., 2003). Em estudos posteriores, Park e colaboradores (2004) analisaram a estabilidade da eletroluminescência e eficiência quântica do mesmo nanocompósito agora aplicado a um diodo. No dispositivo, foi observada a mesma tendência de aumento na estabilidade da luminescência conforme incorporação de AuNPs como *quenchers* do estado tripleto do polímero (PARK, et al., 2004).

Como exemplo das aplicações de sistemas formados por polímeros luminescentes e nanopartículas na detecção de moléculas, Shang e colaboradores (2007) reportaram um método sensível e seletivo de detecção de cisteína com a utilização de um nanocompósito formado por um copolímero de fluoreno, poli(9,9-bis(4'-sulfonatobutil)fluoreno-co-alt-1,4-fenileno) sal de sódio (PFS), e NPs de ouro. Observou-se que o compósito recém-sintetizado, contendo somente AuNPs e o polímero apresentou baixa fluorescência por conta da transferência de energia entre o fluoróforo e as NPs. Após a adição de cisteína no meio, a fluorescência da solução

tendeu a aumentar. Isso ocorreu porque, segundo os autores, a interação entre as AuNPs e o PFS deu lugar à ligação entre a cisteína e as NPs por conta da forte interação dos grupos tiol contidos no analito orgânico com o metal, diminuindo a transferência de energia do polímero para as nanopartículas e, conseqüentemente, aumentando a emissão do PFS. Os resultados obtidos variaram conforme a concentração de cisteína adicionada no meio, apontando que a presença desse analito pode causar a modulação da emissão do nanocompósito PFS-AuNPs, exercendo aplicações promitentes em sensores óticos (SHANG, et al., 2007).

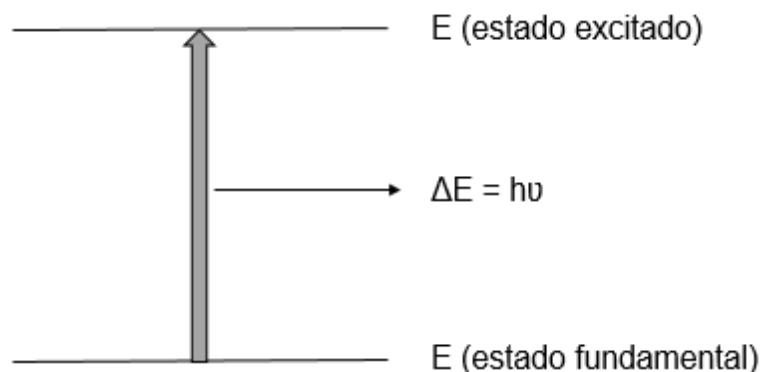
Finalmente, Sahu e colaboradores (2012) estudaram as propriedades de um nanocompósito formado por nanobastões de ouro, em solução, e um copolímero de fluoreno contendo ramificações com grupamentos tiol. Considerando que as terminações com grupos tiol promoveram ligação covalente entre o polímero e os nanobastões, os autores investigaram características referentes ao aumento da solubilidade do nanocompósito e a menor agregação entre as NPs por conta da passivação realizada pelo polímero. Além disso, os autores concluíram que a interação com os nanobastões resultou no *quenching* do polímero através do processo de transferência de energia, que consiste em um dos principais meios de desativação de moléculas excitadas por superfícies metálicas. Com relação à banda *plasmon*, observou-se que houve deslocamento batocrômico da banda após ligação com o polímero. Esse deslocamento foi atribuído a mudanças no índice de refração na superfície dos bastões, sendo que essas mudanças dependem do tipo de surfactante adsorvido a nanopartícula. Adicionalmente, os autores expressam que o aumento no comprimento de onda da banda *plasmon* vem de encontro com estudos prévios que demonstraram a dependência entre os deslocamentos da banda com a espessura dos surfactantes adsorvidos aos nanobastões. De acordo com o estudo, os autores ressaltaram as diversas aplicações de nanocompósitos resultantes da junção de compostos orgânicos, entre eles polímeros, e nanoestruturas inorgânicas no ramo de nanomateriais (SAHU, et al., 2012).

3.2 Técnicas de Caracterização

A Química de Materiais exige a utilização de diversas técnicas de caracterização que, aliadas aos conhecimentos técnico-científicos, elucidam as propriedades dos materiais estudados e suas possíveis aplicações (ZARBIN, 2007). Dessa forma, as técnicas a seguir foram utilizadas para caracterizar as amostras provenientes deste trabalho, sendo elas: espectroscopias UV-Vis e no infravermelho, microscopias eletrônicas de transmissão e varredura e difração de raios X.

A espectroscopia no UV-Vis consiste na análise da absorção eletrônica de compostos nos comprimentos de onda de 190 a 800 nm, abrangendo o ultravioleta e o visível no espectro eletromagnético. Essa técnica baseia-se em uma radiação que atravessa o material a ser analisado, é, em parte, absorvida, sendo que a porção de radiação residual produz um espectro de absorção. A absorção de energia pelo material de interesse faz com que átomos ou moléculas passem do estado fundamental para o excitado, entre níveis de energia eletrônicos, como esquematizado na Figura 11. Nesse processo, o valor da diferença de energia entre os dois níveis eletrônicos corresponde à energia absorvida em forma de radiação eletromagnética. Normalmente a absorção de energia por uma molécula resulta na transição de um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO) (PAVIA, et al., 2010). Justifica-se o uso dessa técnica na caracterização do sistema uma vez que as AuNPs são caracterizadas por uma banda intensa e ampla de absorção no espectro visível, denominada banda *plasmon*. Características como intensidade, largura e posição do máximo de absorção da banda *plasmon* são correlacionadas com os tamanhos, distribuição destes e formatos das NPs (HUTTER, FENDLER, 2004).

Figura 11 - Representação do processo de excitação.



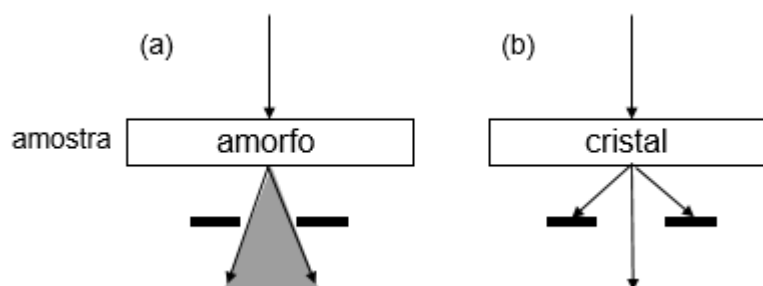
FONTE: Adaptado de PAVIA, et al. (2010, p. 365).

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica muito utilizada em todos os campos da Química, que sonda as energias de vibração das ligações. Tal qual a espectroscopia UV-Vis, a análise é feita através da absorção de luz pela amostra, com energias diferentes para vibrações de ligações entre espécies distintas que compõem a amostra (RODRIGUES, GALZERANI, 2012). Sendo um processo quantizado, a absorção no infravermelho ocorre de forma que as moléculas absorvem radiação (em frequências selecionadas) e atingem um estado excitado. As frequências absorvidas no infravermelho correspondem às frequências vibracionais da molécula e aumentam a amplitude das vibrações das ligações moleculares. Contudo, somente as ligações que apresentam variação no momento de dipolo são capazes de absorver energia no infravermelho, sendo que ligações simétricas não são capazes de realizar a absorção (PAVIA, et al., 2010). Além disso, as vibrações são divididas em dois tipos: estiramento (em que a distância interatômica varia no eixo de ligação atômico) e deformação (o ângulo de ligação é alterado) (HOLLER, et al., 2007). Nesse contexto, o uso da técnica no presente trabalho visou a caracterização do nanocompósito formado por AuNPs e LaPPS79 no intuito de verificar a interação entre os componentes através da visualização de bandas características do polímero, assim como evidências da ligação covalente proveniente da interação entre o grupamento tiol do polímero com as AuNPs.

O estudo de nanomateriais é fortemente dependente de técnicas de imagem para que a forma e o tamanho médio dos mesmos, bem como sua interação entre os constituintes quando em escala maior, possam ser visualizados.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a análise das fases internas do material, assim como defeitos. Há algumas formas de interação entre elétrons e matéria, sendo que a considerada na MET é a interação que dá origem a elétrons transmitidos, onde elétrons do feixe são espalhados pelos átomos da amostra e não mudam sua velocidade, somente direção (espalhados elasticamente). A interação dos elétrons com o núcleo dos átomos de sólidos amorfos causa o espalhamento quase uniforme do feixe e isso ocorre com maior intensidade quanto mais denso for o material (PADILHA, et al., 1986). Já para sólidos cristalinos, somente os planos quase paralelos ao feixe formam a figura de difração, fazendo com que os elétrons sigam numa mesma direção e a imagem da amostra cristalina seja intensificada com relação ao sólido amorfo (PADILHA, et al., 1986, PEREIRA, 2016). A interação entre o feixe de elétrons com amostras amorfas e cristalinas é demonstrada pela Figura 12. Além disso, utilizando-se os elétrons difratados, forma-se a imagem em campo escuro e levando em conta os elétrons transmitidos, tem-se a imagem em campo claro.

Figura 12 - Interação do feixe incidente de elétrons com (a) amostra amorfa (espalhamento) e (b) amostra cristalina (difração).



FONTE: Adaptado de PADILHA, et al. (1986, p.101).

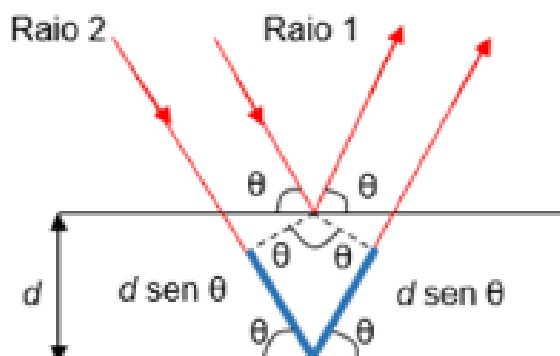
Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise de superfícies irregulares e também se baseia na interação de um feixe de elétrons com a amostra, utilizando-se dos elétrons absorvidos (que perdem sua energia na amostra) e refletidos. Nesse microscópio, os elétrons são acelerados e obrigados a atingir e varrer a superfície da amostra por lentes e uma bobina de varredura, respectivamente, produzindo uma imagem aumentada com o auxílio de um tubo de raios catódicos. Assim, há uma correspondência entre o elétron coletado em um ponto e o brilho do

mesmo ponto na tela do tubo. A MEV é capaz de analisar qualquer superfície com boa profundidade de foco, desde que ela seja boa condutora e estável em vácuo (PADILHA, et al., 1986). Quando as amostras não são boas condutoras, faz-se necessário a deposição de cromo (metalização) para obtenção de imagens que forneçam características relacionadas ao tamanho e distribuição das NPs, assim como a uniformidades dos filmes de nanomateriais (PEREIRA, 2016).

O uso da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) possibilita a obtenção de dados de distribuição elementar da amostra, utilizando-se desses dados para produção de imagens de mapeamento dos filmes de nanomateriais. Para a coleta de dados de EDS, há a retirada de elétrons da amostra por um feixe incidente, fazendo com que as vacâncias formadas sejam preenchidas por elétrons de níveis mais externos. Isso gera uma diferença de energia que é liberada em forma de raios X, sendo que cada elemento possui emissões características, tornando possível a obtenção de imagens de distribuição elementar qualitativa (PADILHA, 1986, PEREIRA, 2016).

A técnica de difratometria de raios X, fundamental nos casos de amostras cristalinas, tem sua importância baseada no fato de fornecer informações sobre tamanho, perfeição e orientação dos cristais. Em uma estrutura cristalina, quando os átomos são espaçados uniformemente e o comprimento de onda do feixe λ é de mesma ordem desse espaçamento, os máximos e mínimos de intensidade são produzidos quando as ondas espalhadas sofrem interferência construtiva e destrutiva, respectivamente (PADILHA, et al., 1986, HALLIDAY, et al., 2009). Pode-se imaginar que a interferência construtiva ocorre quando os raios X são refletidos por uma família de planos cristalinos com um determinado ângulo de reflexão θ , conforme a Figura 13. Essa interferência construtiva ocorre se a distância d percorrida pelo feixe é um múltiplo inteiro de λ , como demonstrado pela lei de Bragg na Equação 1 (HALLIDAY, et al., 2009).

Figura 13 - Difração de raios-X incidentes pelo cristal. Os raios são refletidos por planos paralelos, com ângulo de reflexão igual ao de incidência.



FONTE: Adaptado de HALLIDAY, et al. (2009, p. 133).

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (1)$$

Para NPs metálicas, a difração de raios X ainda pode ser útil para fornecer informações sobre composição de fase, orientação da malha e tamanho do cristalito, o último determinado com o auxílio da equação de Scherrer, conforme Equação 2 (BEDÊ, 2010).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Sendo D o diâmetro médio da partícula em nm; K é o fator de Scherrer; λ o comprimento de onda em nm; β a largura a meia altura do pico e θ o ângulo de Bragg, em radianos (PEREIRA, 2016, BEDÊ, 2010).

Sendo assim, evidencia-se que os objetivos deste trabalho vêm de encontro com os campos científico e tecnológico na área de nanomateriais e nanocompósitos, trazendo, além de um crescimento no que se refere a aprendizado de um estudante de química, um grande desenvolvimento científico na área.

4 METODOLOGIA

4.1 Procedimento Experimental

A metodologia deste trabalho foi baseada em referências da literatura e adaptada pelo Grupo de Química de Nanomaterias (GQNano) – UTFPR, Campus Ecoville, com experiência em síntese de nanomateriais baseados em nanopartículas metálicas e compostos luminescentes.

As etapas propostas para o desenvolvimento do projeto foram as seguintes:

4.1.1 Limpeza das Lamínulas de Vidro

O procedimento de limpeza das lamínulas foi adotado com base em Ronconi (2002) e Pereira (2016). As lamínulas de sílica foram lavadas com detergente comum, enxaguadas com água deionizada e colocadas em uma solução de EXTRAN 10% a 90°C por 2 horas. Após essa etapa, as lamínulas foram colocadas em uma solução de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ a 90°C por 2 horas. As lamínulas utilizadas posteriormente foram armazenadas em uma solução de HNO₃ 0,2 mol L⁻¹ em um recipiente plástico com tampa. Antes do início da síntese, as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e acetona P.A. e secas com ar quente.

4.1.2 Funcionalização da Sílica

Todas as etapas de funcionalização da sílica foram baseadas em metodologias da literatura, relatadas, por exemplo, por Oldenburg e colaboradores (1998); Leff, Brandt e Heath (1996) e Pereira (2016). As lamínulas secas foram mergulhadas em 45,0 mL de solução piranha 2:1 (H₂SO₄ e H₂O₂), recém preparada, por 30 minutos. Depois de retiradas dessa solução, foram enxaguadas com água deionizada, dispostas em cadinhos de forma que não entraram em contato umas com

as outras e levadas à mufla a 250°C por 24h. A sílica da superfície das lamínulas foi então funcionalizada com solução de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) de concentração 0,500 mol L⁻¹, utilizando tolueno como solvente. As lamínulas foram colocadas em 50,0 mL dessas soluções a 70°C por 3 horas e, na sequência, enxaguadas com o mesmo solvente e secas em temperatura ambiente.

4.1.3 Deposição do Cátion Metálico

Para a deposição do Au³⁺, as lamínulas funcionalizadas foram colocadas em 50,0 mL de soluções de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄) de concentrações 5x10⁻², 5x10⁻³ e 5x10⁻⁴ mol L⁻¹ por 3 horas e enxaguadas com água deionizada.

4.1.4 Redução e Obtenção das AuNPs

As lamínulas provenientes das soluções de HAuCl₄ foram separadas em dois grupos, nomeados de “Q” e “T” sendo o primeiro grupo destinado à redução por meio de soluções de borohidreto de sódio (NaBH₄) (rota química) e o últimos por meio de tratamento térmico na mufla (rota térmica).

As soluções de 50,0 mL de NaBH₄ foram preparadas imediatamente antes do uso, seguindo uma proporção de 2:1 com relação as concentrações das soluções de HAuCl₄, ou seja, nas concentrações de 0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹. As lamínulas do grupo “Q” foram mergulhadas nessas soluções até haver mudança na coloração dos filmes de amarelado para roxo, evidenciando a formação de nanopartículas de ouro. Após a mudança da coloração, as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e secas com ar quente.

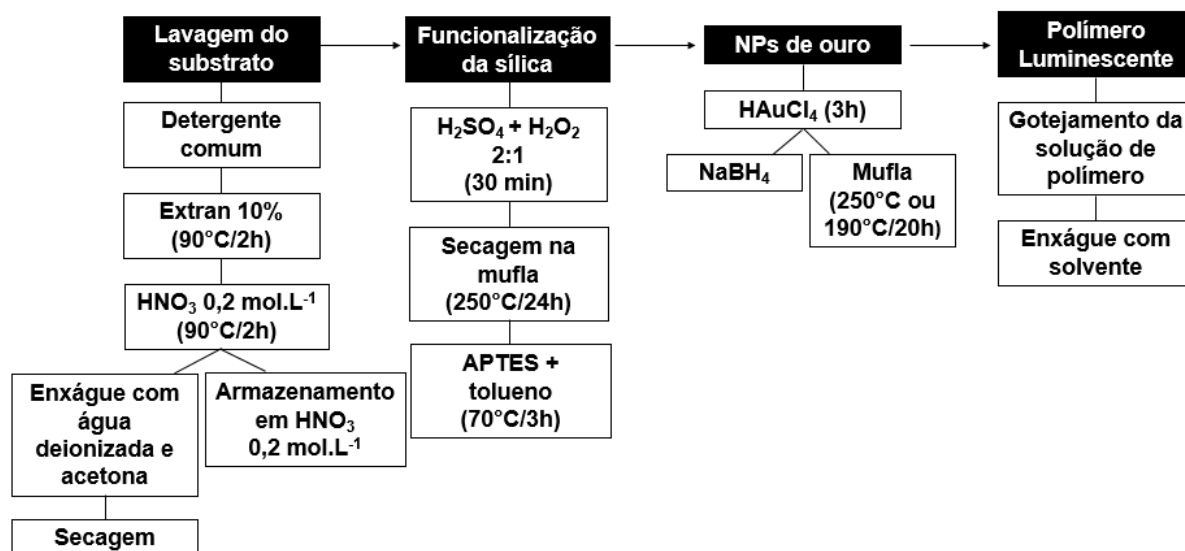
As lamínulas pertencentes ao grupo “T” foram colocadas em cadinhos, de forma que não entraram em contato umas com as outras, e levadas à mufla a 250°C ou a 190°C por 20 horas.

4.1.5 Deposição do Polímero Luminescente

O procedimento de deposição do polímero foi baseado em Pereira (2016), Teixeira (2017) e trabalhos em desenvolvimento no GQNano – UTFPR. A deposição do polímero LaPPS79 foi realizada por gotejamento de solução do polímero (tolueno + LaPPS79), de concentração 1×10^{-3} mol L⁻¹. A solução de polímero foi gotejada sobre as lamínulas e após a evaporação do tolueno em temperatura ambiente, as amostras foram enxaguadas com tolueno e secas ao ar. O processo de gotejamento foi repetido diversas vezes em cada amostra no intuito de formar camadas de polímero.

O fluxograma resumido das etapas realizadas no trabalho é apresentado a seguir, na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia utilizada na síntese de nanopartículas de ouro, com posterior deposição de polímero luminescente.



4.1.6 Caracterização das Amostras

As amostras provenientes da síntese foram caracterizadas pelos métodos de espectroscopias UV-Vis (UTFPR) e no infravermelho (UTFPR), microscopias

eletrônicas de transmissão e varredura (UFPR) e difratometria de raios X, com uso de acessório para filmes finos (UFPR).

A Figura 15 explica a nomenclatura dada às amostras, em função das concentrações de Au^{3+} , da forma de redução das AuNPs e da quantidade de camadas de polímero depositadas sobre os filmes de NPs.

Figura 15 - Explicação da nomenclatura dada as amostras.



A Tabela 1 traz a identificação de todas as amostras, correlacionando as siglas de cada amostra com as variáveis de síntese.

Tabela 1 - Descrição das amostras de acordo com as variáveis de síntese.

Identificação	[APTES]/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	[HAuCl_4]/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaBH_4 (químico)	Mufra (térnico)	LaPPS79
$\text{Au}_{5 \times 10^{-2}}\text{Q}$	0,5	5×10^{-2}	X		
$\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{Q}$	0,5	5×10^{-3}	X		
$\text{Au}_{5 \times 10^{-4}}\text{Q}$	0,5	5×10^{-4}	X		
$\text{Au}_{5 \times 10^{-2}}\text{T}$	0,5	5×10^{-2}		X	
$\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{T}$	0,5	5×10^{-3}		X	
$\text{Au}_{5 \times 10^{-4}}\text{T}$	0,5	5×10^{-4}		X	
$\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{QP}_x$	0,5	5×10^{-3}	X		X
$\text{Au}_{5 \times 10^{-4}}\text{QP}_x$	0,5	5×10^{-4}	X		X
$\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{TP}_x$	0,5	5×10^{-3}		X	X
$\text{Au}_{5 \times 10^{-4}}\text{TP}_x$	0,5	5×10^{-4}		X	X

- Espectrofotômetro UV-Vis

O equipamento utilizado para verificar a banda *plasmon* das amostras foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 *Scinco* S-1100 (DAQBi – UTFPR). A varredura dos espectros foi realizada na faixa de 300 a 900 nm, feita nas próprias lamínulas e utilizando como branco uma lamínula de sílica lavada.

- Espectrofotômetro infravermelho

Foram realizadas medidas em ATR (*attenuated total reflection* – reflectância total atenuada) com cristal de diamante, no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo 640-IR, Varian (DAQBi – UTFPR). A resolução foi de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com 128 scans. As medidas foram feitas diretamente nas lamínulas.

- Difratorômetro de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no modo varredura utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 (UFPR), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de 0,2° min^{-1} e acumulação para leitura a cada 10 segundos, na faixa de 32° a 42° para as amostras de AuNPs e de 10° a 50° para a amostra contendo polímero. O acessório de ângulo rasante utilizado foi THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$ e as leituras foram realizadas diretamente nas lamínulas.

- Microscópio eletrônico de transmissão

Para as amostras contendo somente AuNPs, foram realizadas imagens de amostras trituradas ou raspadas da superfície da sílica. Após a trituração ou raspagem, as amostras foram dispersas em acetona e uma gota de cada dispersão foi pingada em grades diferentes de cobre com filme de carbono, esperando-se a evaporação do solvente para realizar as imagens de microscopia. Semelhantemente, para as imagens de microscopia do nanocompósito de AuNPs e polímero, os filmes foram raspados da superfície de lâminas de sílica, para melhor visualização da interação entre NPs e polímero, dispersos em acetona, pingados nas grades de microscopia e, após evaporação do solvente, realizou-se a captura de imagens. As imagens foram feitas em modo baixa resolução no equipamento JEOL JEM 1200 (CME – UFPR), com voltagem de 110 kV.

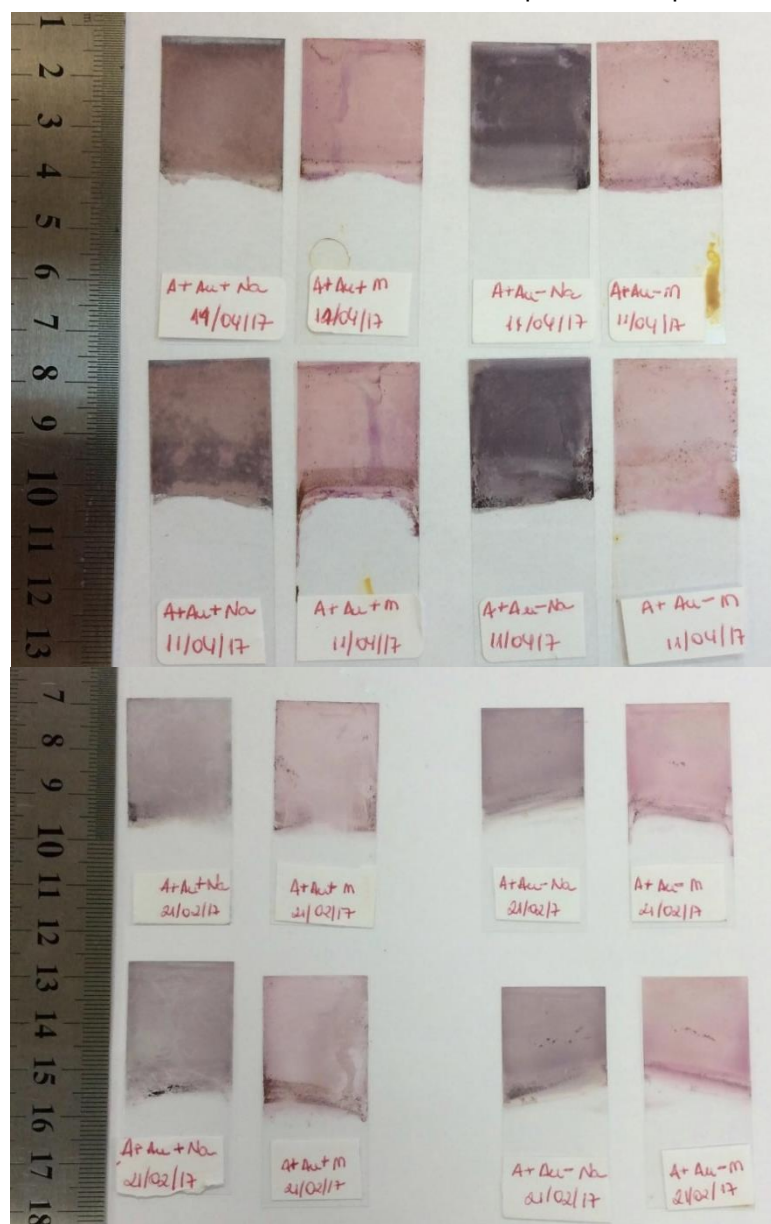
- Microscópio eletrônico de varredura

Pedaços das lamínulas contendo os filmes foram quebrados e metalizados com cromo (120 mA por 120 segundos). As imagens de MEV foram realizadas em equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN (GQM – UFPR), com detector *In Beam* e voltagem de 10 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa inicial de análise do trabalho deu-se pela comparação entre as duas rotas para síntese das AuNPs. A rota química, já estabelecida no GQNano, que contou com a utilização de NaBH_4 como agente redutor, resultou na obtenção de filmes de coloração roxa. Já a rota térmica, utilizando tratamento em mufla para redução das NPs, deu origem a filmes de coloração rosa. A Figura 16 ilustra parte das amostras obtidas nas sínteses.

Figura 16 - Parte das amostras de AuNPs obtidas em síntese pelas rotas química e térmica.



Nesta seção, serão discutidos os resultados obtidos, primeiramente, com relação à síntese dos filmes de AuNPs, realizando a comparação entre as duas rotas. Posteriormente, serão analisados os resultados com relação à deposição do polímero. Para melhor compreensão, as análises serão agrupadas por técnicas de caracterização.

5.1 AuNPs

5.1.1 Espectroscopia UV-Vis

Como abordado na revisão bibliográfica, a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi utilizada para verificação da banda *plasmon* dos filmes de AuNPs. As Figuras 17 e 18 mostram as bandas *plasmon* das amostras $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$, $Au_{5 \times 10^{-4}Q}$, $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ e $Au_{5 \times 10^{-4}T}$.

Figura 17 - Espectros UV-Vis das amostras $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$ e $Au_{5 \times 10^{-4}Q}$.

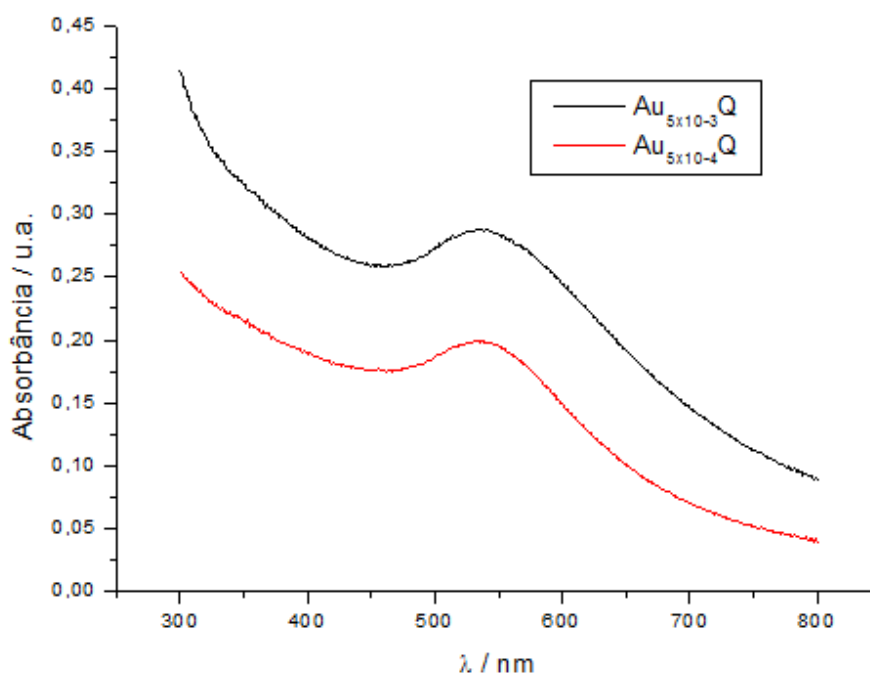
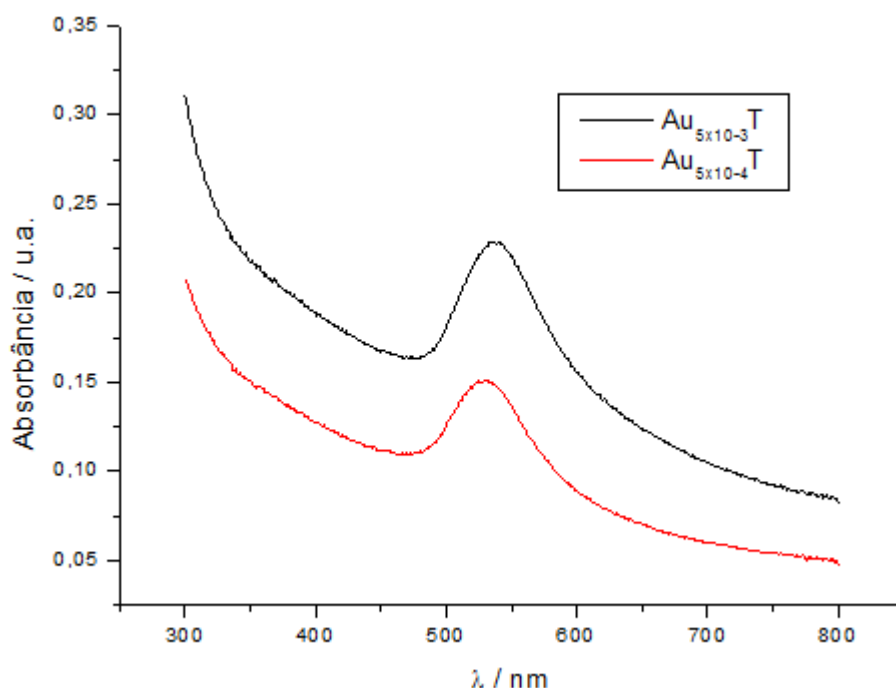


Figura 18 - Espectros UV-Vis das amostras $Au_{5 \times 10^{-3}}T$ e $Au_{5 \times 10^{-4}}T$.



Para as amostras feitas por meio da rota química (“Q”), notou-se maior intensidade da banda *plasmon* para a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}Q$ ($y = 0,072$ u.a.), por conta da maior concentração de ouro, caracterizando um filme com indício de maior quantidade de NPs. Isso implica na intensificação da banda *plasmon* uma vez que a oscilação coletiva de elétrons é dependente da população oscilante. Além disso, a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}Q$ ($x_c = 548,59$ nm) apresentou um pequeno deslocamento batocrômico com relação a amostra $Au_{5 \times 10^{-4}}Q$ ($x_c = 542,02$ nm). Aliando essa informação com o fato da amostra mais concentrada apresentar largura a meia altura ($w = 110,29$ nm) maior do que a menos concentrada, é possível inferir que os filmes $Au_{5 \times 10^{-3}}Q$ apresentam AuNPs maiores e com distribuição de tamanhos menos uniforme do que os filmes $Au_{5 \times 10^{-4}}Q$.

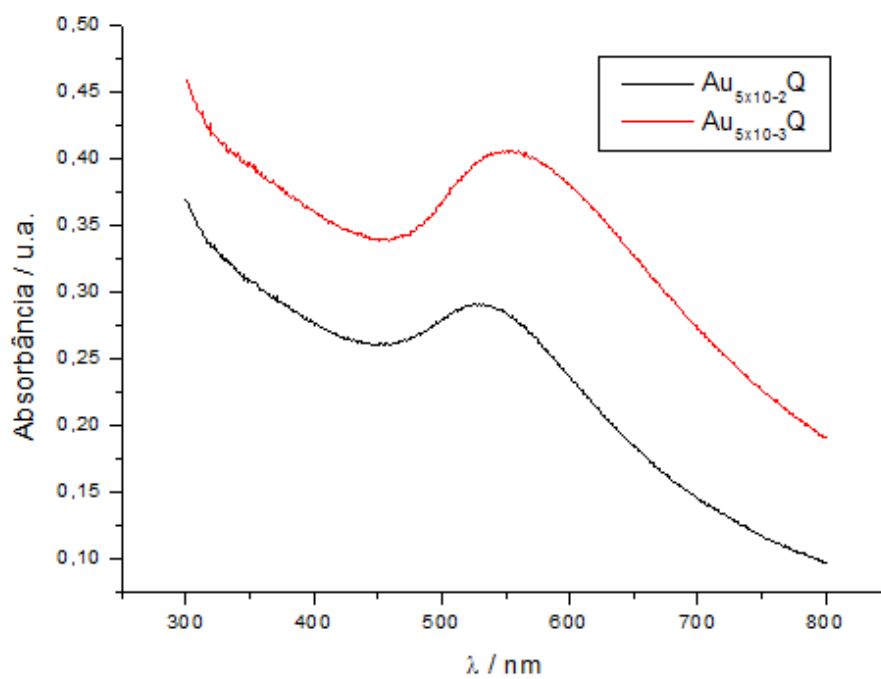
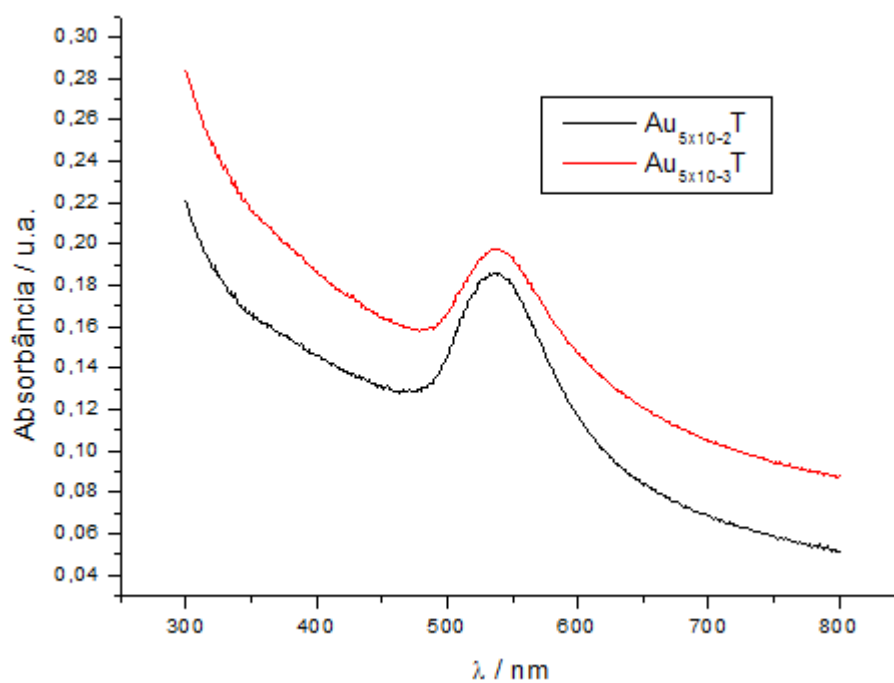
As amostras sintetizadas pela rota térmica (“T”), seguiram a mesma tendência, neste primeiro grupo de amostras, sendo que o filme $Au_{5 \times 10^{-3}}T$ apresentou banda *plasmon* mais intensa ($y = 0,083$ u.a.) do que $Au_{5 \times 10^{-4}}T$ ($y = 0,056$ u.a.) por conta de o primeiro ter sido sintetizado com maior concentração de ouro. Da mesma forma, a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}T$ ($x_c = 542,87$ nm) apresentou um pequeno deslocamento batocrômico com relação à amostra $Au_{5 \times 10^{-4}}T$ ($x_c = 534,29$ nm). Paralelo a isso, o filme

Au_{5x10-3}T possui largura a meia altura ($w = 62,60$ nm) maior do que a amostra Au_{5x10-4}T ($w = 53,47$ nm), evidenciando tamanho de NPs maiores e com distribuição de tamanhos menos uniforme.

Realizando a comparação entre os filmes Au_{5x10-3}Q e Au_{5x10-3}T, foi possível observar que amostra Au_{5x10-3}Q apresentou máximo centrado em maior comprimento de onda e largura a meia altura maior do que a amostra Au_{5x10-3}T, indicando distribuição de tamanhos menos uniforme e NPs maiores no filme obtido pela rota química. Além disso, o filme sintetizado pela rota térmica, Au_{5x10-3}T, exibiu, de forma considerável, maior intensidade do que o filme Au_{5x10-3}Q, expressando banda *plasmon* mais intensa para a mesma concentração de ouro, característica esta, altamente desejável para o aumento na sensibilidade de um futuro sensor ótico.

O mesmo paralelo pode ser realizado para as amostras Au_{5x10-4}Q e Au_{5x10-4}T, para as quais os parâmetros analisados anteriormente seguiram a mesma tendência observada nas amostras mais concentradas. Além disso, foi possível constatar que o filme Au_{5x10-4}T, de menor concentração de ouro e reduzido pela rota térmica, apresentou máximo centrado no menor comprimento de onda ($\lambda_c = 534,29$ nm) e menor largura a meia altura ($w = 53,47$ nm) verificados para todas amostras, sugerindo os menores tamanhos de AuNPs com distribuição de tamanhos mais uniforme. Tais resultados sugerem que a amostra sintetizada por meio da rota térmica com menor concentração de ouro retrata a síntese com melhor controle de tamanho das NPs.

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade dos filmes de AuNPs, analisou-se os espectros UV-Vis de outro grupo de amostras, sintetizadas por meio das mesmas rotas, sendo elas Au_{5x10-2}Q, Au_{5x10-3}Q, Au_{5x10-2}T e Au_{5x10-3}T. As Figuras 19 e 20 exibem os espectros obtidos.

Figura 19 - Espectros UV-Vis das amostras Au_{5x10⁻²Q} e Au_{5x10⁻³Q}Figura 20 - Espectros UV-Vis das amostras Au_{5x10⁻²T} e Au_{5x10⁻³T}

Para esse segundo grupo de amostras, observou-se, entre os filmes $Au_{5 \times 10^{-2}Q}$ e $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$, que a amostra de menor concentração de ouro apresentou maior intensidade da banda *plasmon* ($y = 0,082$ u.a.) e máximo centrado em maior comprimento de onda ($x_c = 562,02$ nm). Além disso, a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$ possui maior valor de largura a meia altura do que $Au_{5 \times 10^{-2}Q}$, confrontando a tendência de que a maior concentração de ouro empregada em síntese implica no melhor controle de tamanho das AuNPs para a rota química.

Para a rota térmica, observou-se que a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ apresentou um pequeno deslocamento batocrômico com relação à amostra mais concentrada, porém de menor magnitude do que a diferença de comprimento de onda observada entre as amostras da rota química. O mesmo pode ser válido quando se analisa os valores de largura a meia altura das amostras $Au_{5 \times 10^{-2}T}$ ($w = 57,85$ nm) e $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ ($w = 60,03$ nm) que diferem em menor magnitude do que os filmes da rota química. Apesar disso, a tendência desejada de maior intensidade da banda *plasmon* para amostras mais concentradas foi seguida pelos filmes $Au_{5 \times 10^{-2}T}$ ($y = 0,068$ u.a.) e $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ ($y = 0,050$ u.a.).

Levando em conta tais dados, foi possível sugerir que, apesar de ambas as rotas apresentarem variações de acordo com o grupo de amostras, a rota térmica apresentou melhor reprodutibilidade uma vez que, além dos valores dos parâmetros analisados nos espectros variarem dentro do esperado, os filmes apresentaram-se, macroscopicamente, mais homogêneos, similares e reprodutíveis.

5.1.2 Difratometria de Raios X

A técnica de DRX foi utilizada para verificar a formação de ouro metálico em escala de tamanho nanométrico. As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os difratogramas obtidos para amostras $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$, $Au_{5 \times 10^{-4}Q}$, $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ e $Au_{5 \times 10^{-4}T}$, com o uso de acessório para filmes finos, respectivamente.

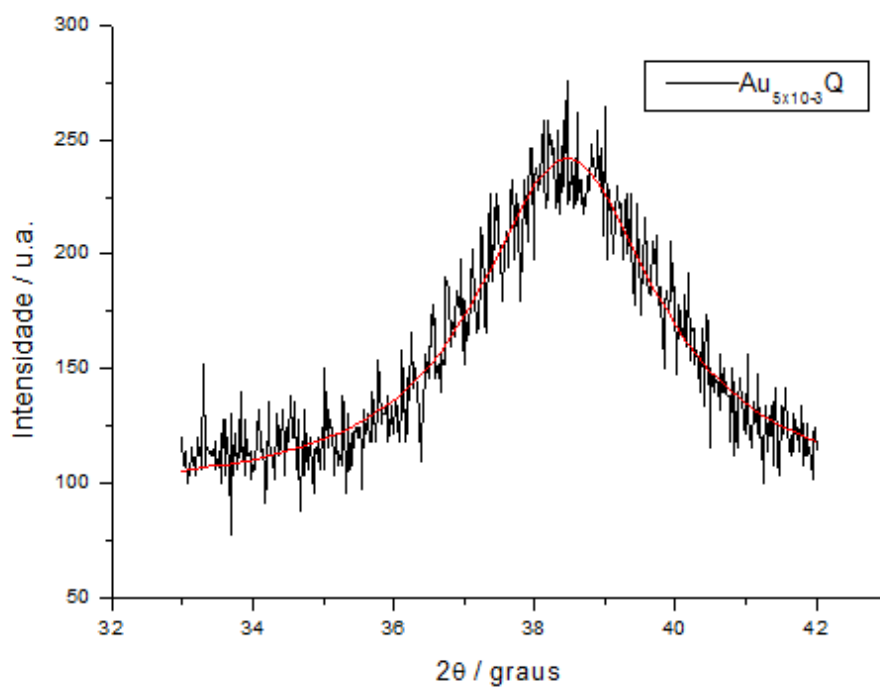
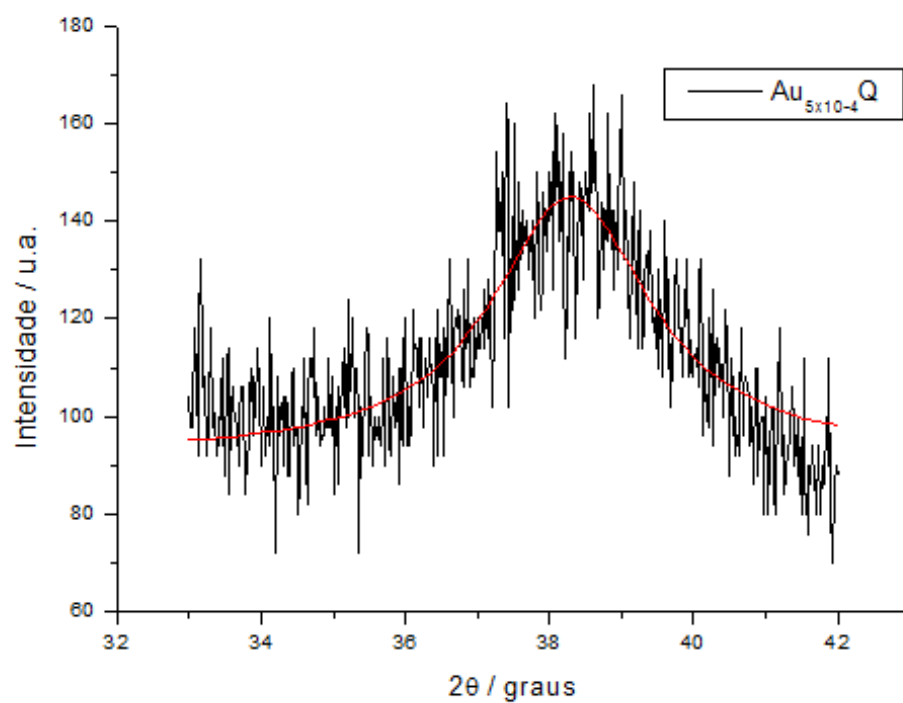
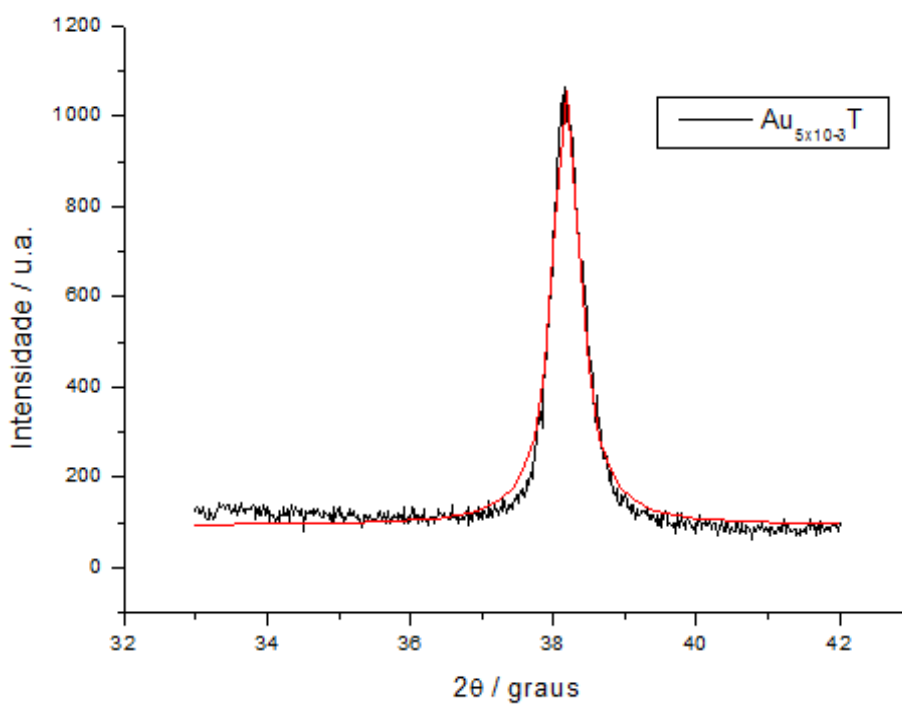
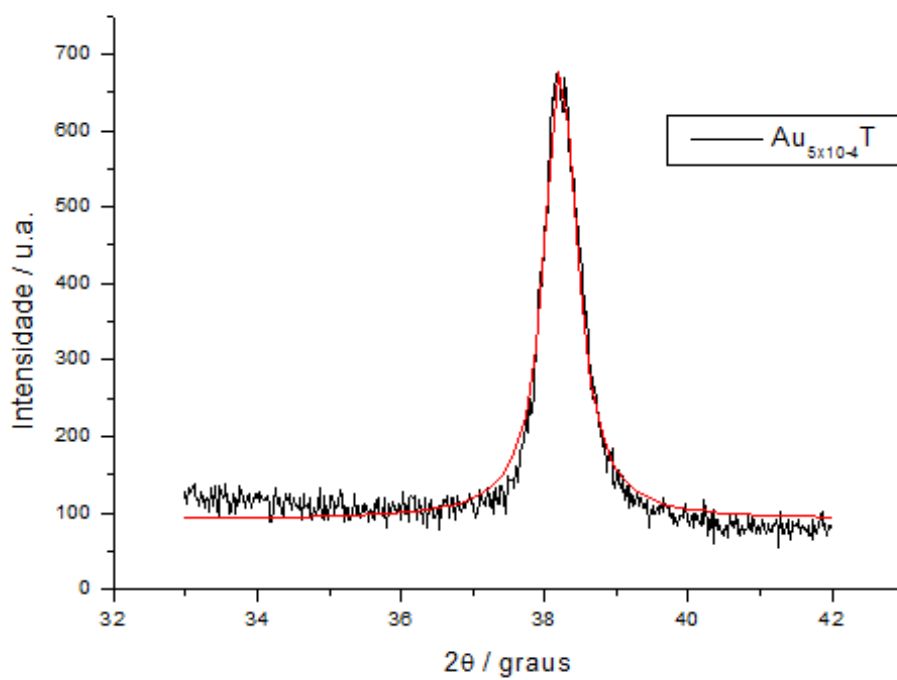
Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}Q$.Figura 22 - Difratoograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-4}}Q$.

Figura 23 - Difratoograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}T$.Figura 24 - Difratoograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-4}}T$.

Levando em conta os resultados obtidos para a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$, observou-se a presença de um pico largo centrado em $2\theta = 38,5^\circ$, sendo que este pico é característico de ouro nanoestruturado de estrutura cúbica de face centrada, do plano (111), de acordo com Montiel-González e colaboradores (2011), Dhumale e colaboradores (2011) e Xu e colaboradores (2012). A amostra $Au_{5 \times 10^{-3}Q}$ apresentou largura a meia altura de $2\theta = 3,11^\circ$. Já a amostra menos concentrada, $Au_{5 \times 10^{-4}Q}$, pico centrado em $2\theta = 38,2^\circ$, característico de ouro nanoestruturado e largura a meia altura de $2\theta = 2,68^\circ$, porém de menor intensidade do que a amostra mais concentrada.

Para os filmes provenientes da rota térmica, a amostra $Au_{5 \times 10^{-3}T}$ apresentou pico centrado em $2\theta = 38,2^\circ$ e largura a meia altura de $2\theta = 0,46^\circ$. O filme $Au_{5 \times 10^{-4}T}$ também obteve pico centrado em $2\theta = 38,2^\circ$, largura a meia altura $2\theta = 0,54^\circ$ e intensidade menor do que a amostra mais concentrada.

Realizando a comparação entre as amostras obtidas pelas duas rotas, foi possível observar que os filmes da rota química apresentaram picos de menor intensidade e mais alargados. Por conta do valor de largura a meia altura ser proporcional ao tamanho do cristalito, propõe-se que as NPs reduzidas com o uso do borohidreto de sódio apresentaram-se com arranjos cristalinos com defeitos, levando ao alargamento do pico. Isso pode ser evidenciado pela maior agregação entre as AuNPs, devido ao processo de redução ser menos eficiente no que diz respeito ao controle de tamanho da NPs, originando filmes de coloração roxa escura e menos homogêneos.

De forma análoga, os filmes obtidos pela rota térmica exibiram sinais mais intensos e estreitos, sugerindo que as AuNPs dessas amostras possuem arranjos cristalinos menos defeituosos. Isso ocorre porque no processo de redução das NPs o tratamento térmico fornece energia para os átomos se arranjamem de forma mais organizada, o que leva a formação de picos mais bem definidos e com larguras menores. Pôde-se inferir, portanto, que o processo de redução das NPs por meio de tratamento térmico originou filmes mais homogêneos e possibilitou melhor controle no crescimento das NPs.

Fazendo uso da equação de Scherrer (Equação 2), pode-se encontrar valores próximos dos tamanhos dos cristalitos presentes nos filmes utilizando os valores de largura a meia altura dos difratogramas obtidos. Utiliza-se o fator de Scherrer como 0,9, o comprimento de onda da radiação $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$. Para a amostra

Au_{5x10-3Q} o máximo ficou em $2\theta = 38,5^\circ$, portanto $\theta = 0,3360$ rad e para as demais amostras, $\theta = 0,3333$ rad (MACHADO, 2011).

Substituindo os respectivos valores de cada amostra na equação, tem-se como exemplo para a amostra Au_{5x10-3Q} o cálculo do tamanho do cristalito:

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

$$t = \frac{0,9 \cdot 0,15418}{0,02705 \cdot \cos 0,3360} = 5,13 \text{ nm}$$

Portanto, os valores estimados de cristalito para Au_{5x10-3Q} foi 5,13 nm, para a amostra Au_{5x10-4Q} foi de 5,93 nm, para Au_{5x10-3T} foi 34,61 nm e para Au_{5x10-4T} foi 29,47 nm. É importante ressaltar que o tamanho do cristalito não necessariamente corresponde à dimensão da nanopartícula, uma vez que esta pode ser composta por somente um cristalito (monocristalina) ou por vários cristalitos (policristalina). Além disso, a aproximação de tamanho pela equação de Scherrer não é confiável, já que tal método apresenta erros maiores do que 100% (HALL, et al., 2000). Dessa forma, os tamanhos das NPs foram calculados de forma mais precisa utilizando-se das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Com o intuito de verificar a presença ou não de defeitos nas AuNPs sintetizadas por ambas as rotas, propõe-se, para trabalhos futuros, a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo alta resolução.

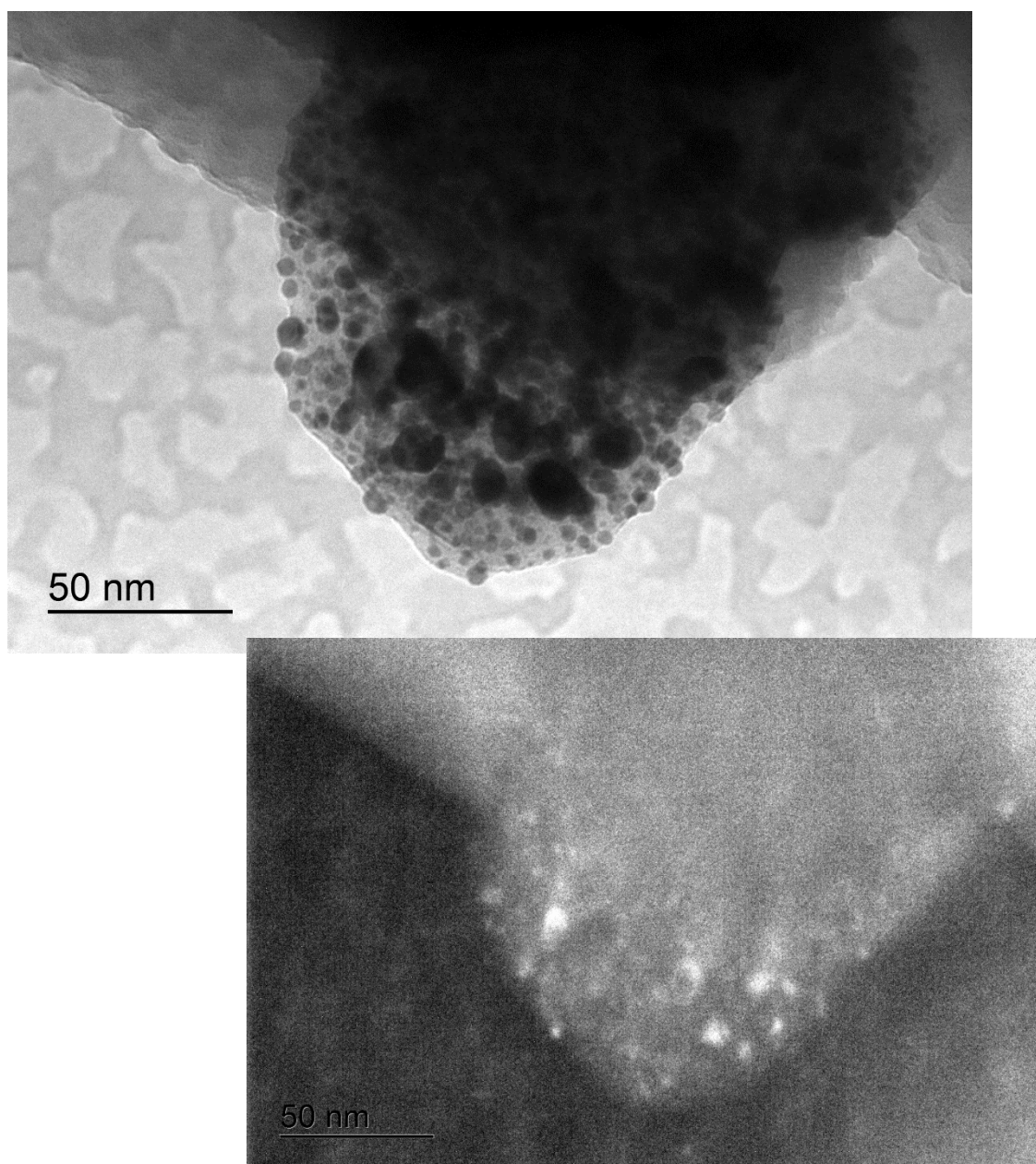
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para melhor visualização do formato, tamanho e distribuição das AuNPs nas amostras. Para essa caracterização, as amostras foram trituradas ou raspadas da lâmina de vidro com o objetivo de gerar melhores imagens em função de amostras muito espessas não permitirem visualização apreciável.

A Figura 25 mostra uma imagem em campo claro e campo escuro do filme de NPs da amostra Au_{5x10-3Q}. A amostra em questão foi sintetizada em lamínula e

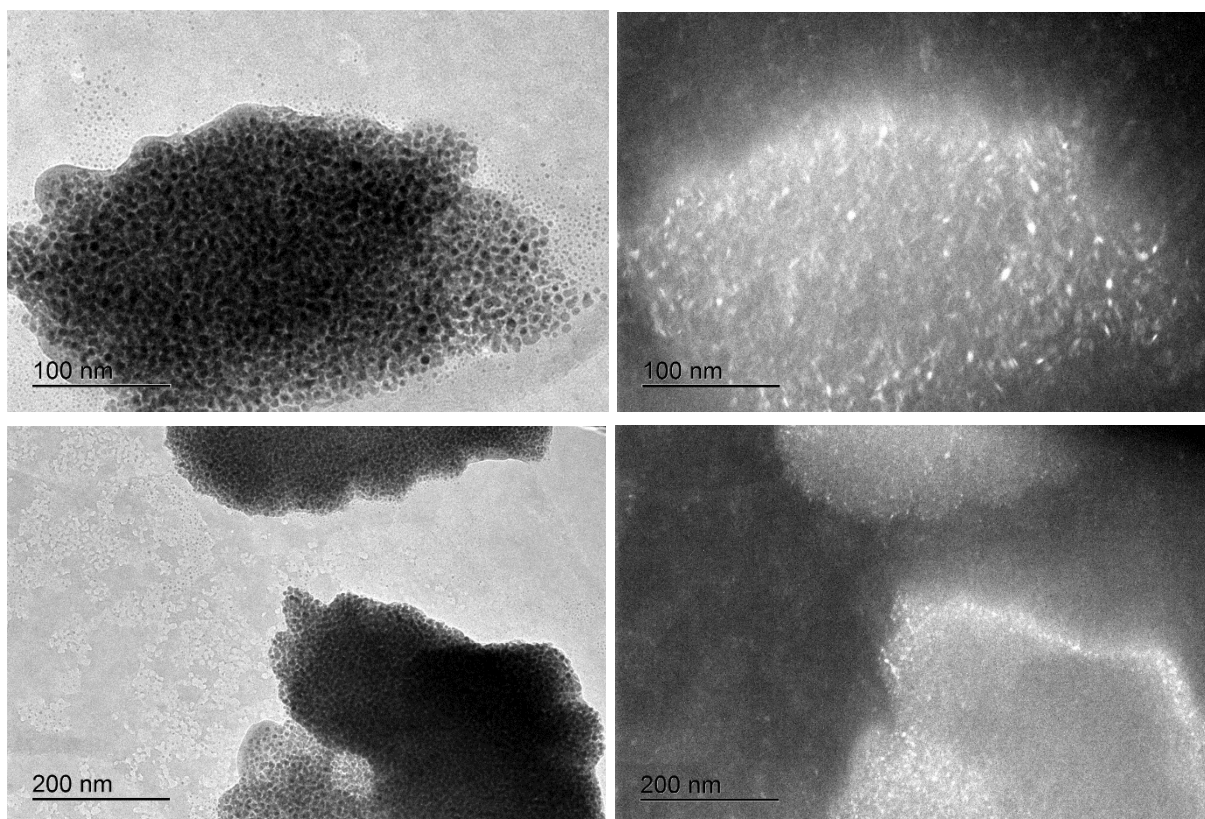
triturada para análise. É possível observar a diferenciação entre as NPs metálicas (pontos brilhantes na imagem em campo escuro) e a sílica amorfa. Além disso, a figura explicita a diferença de tamanhos entre as AuNPs, confirmando a distribuição de tamanhos desuniforme nas amostras sintetizadas pela rota química. Vale mencionar ainda que, por conta de a amostra ter sido triturada para sua preparação, é possível observar a presença das AuNPs suportadas pelo APTES que se encontra ancorado na sílica.

Figura 25 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au_{5x10-3}Q triturada.



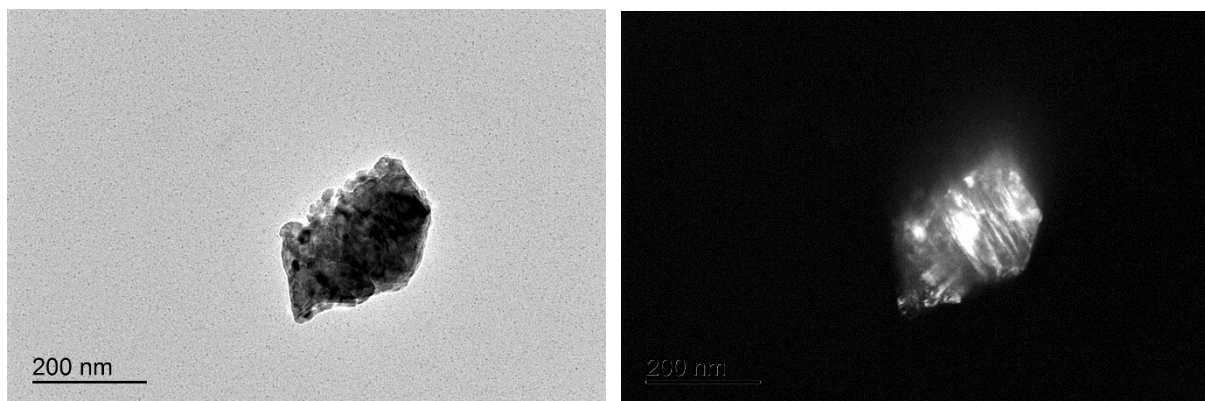
A Figura 26 exibe a aglomeração das AuNPs em amostra produzida via rota química, conforme esperado em função dos resultados obtidos na espectroscopia UV-Vis e na difração de raios X mostrados anteriormente. Além disso, também é possível observar a alta cristalinidade das NPs nas imagens obtidas de campo escuro.

Figura 26 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au_{5x10-3Q} triturada, evidenciando a aglomeração de AuNPs.



A Figura 27 mostra, em imagens de campo claro e campo, escuro um grão cristalino de maior dimensão do que as NPs observadas no filme, evidenciando a falha no controle de crescimento das nanopartículas por meio da rota química.

Figura 27 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, de grão cristalino de maior dimensão do que as NPs observadas no filme.



Ainda com relação à rota química, as imagens de microscopia a seguir, Figura 28, são provenientes da amostra $Au_{5 \times 10^{-3} Q}$ que foi sintetizada em lâmina de sílica e o filme de NPs foi raspado da superfície para melhor visualização da população de AuNPs.

Figura 28 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra $Au_{5 \times 10^{-3} Q}$ raspada do substrato para melhor visualização da população de AuNPs e histograma de distribuição de tamanhos.

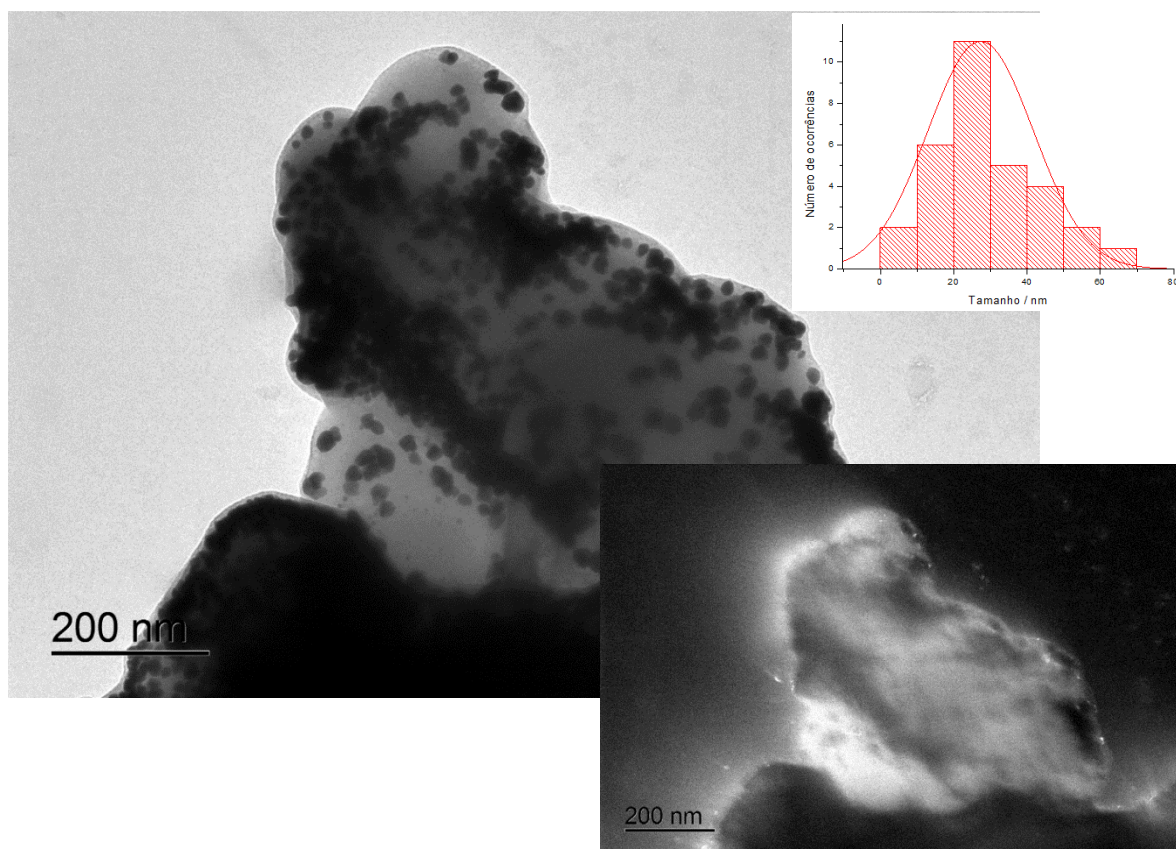
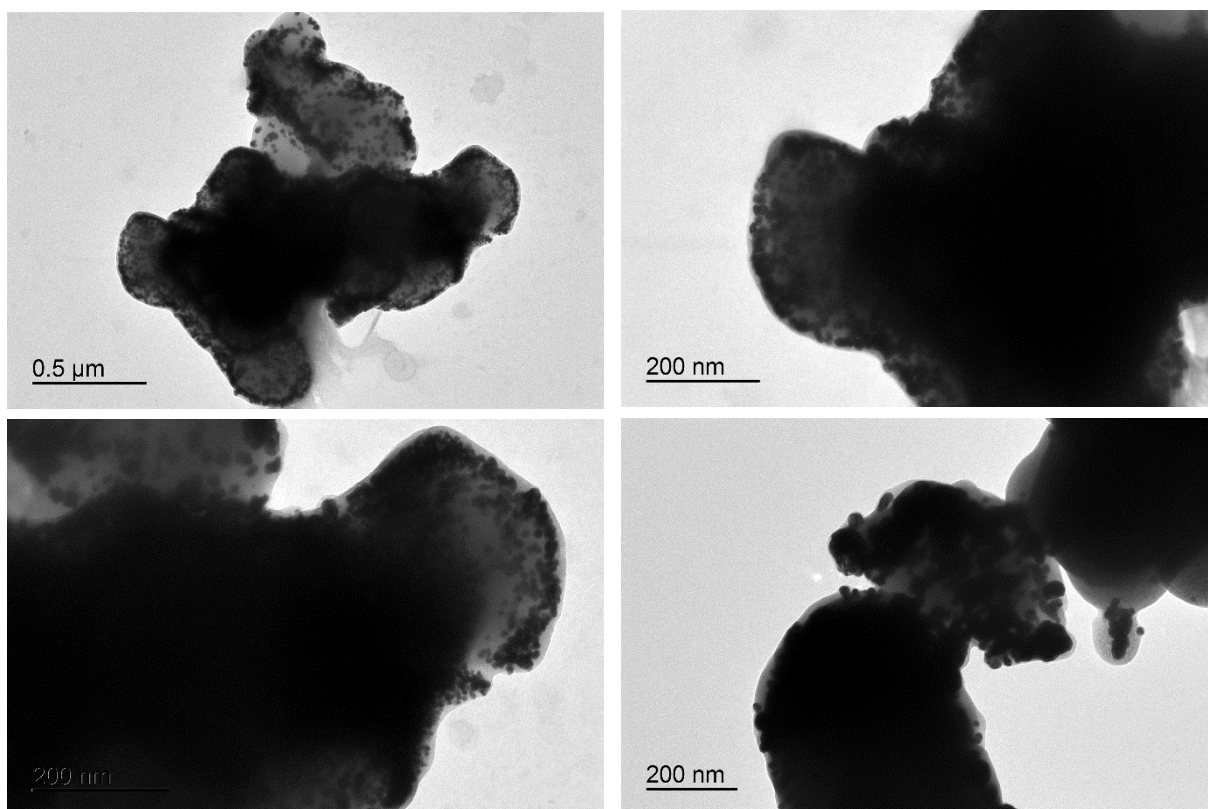


Figura 29 salienta a aglomeração entre as AuNPs sintetizadas pela rota química através das imagens de microscopia a seguir.

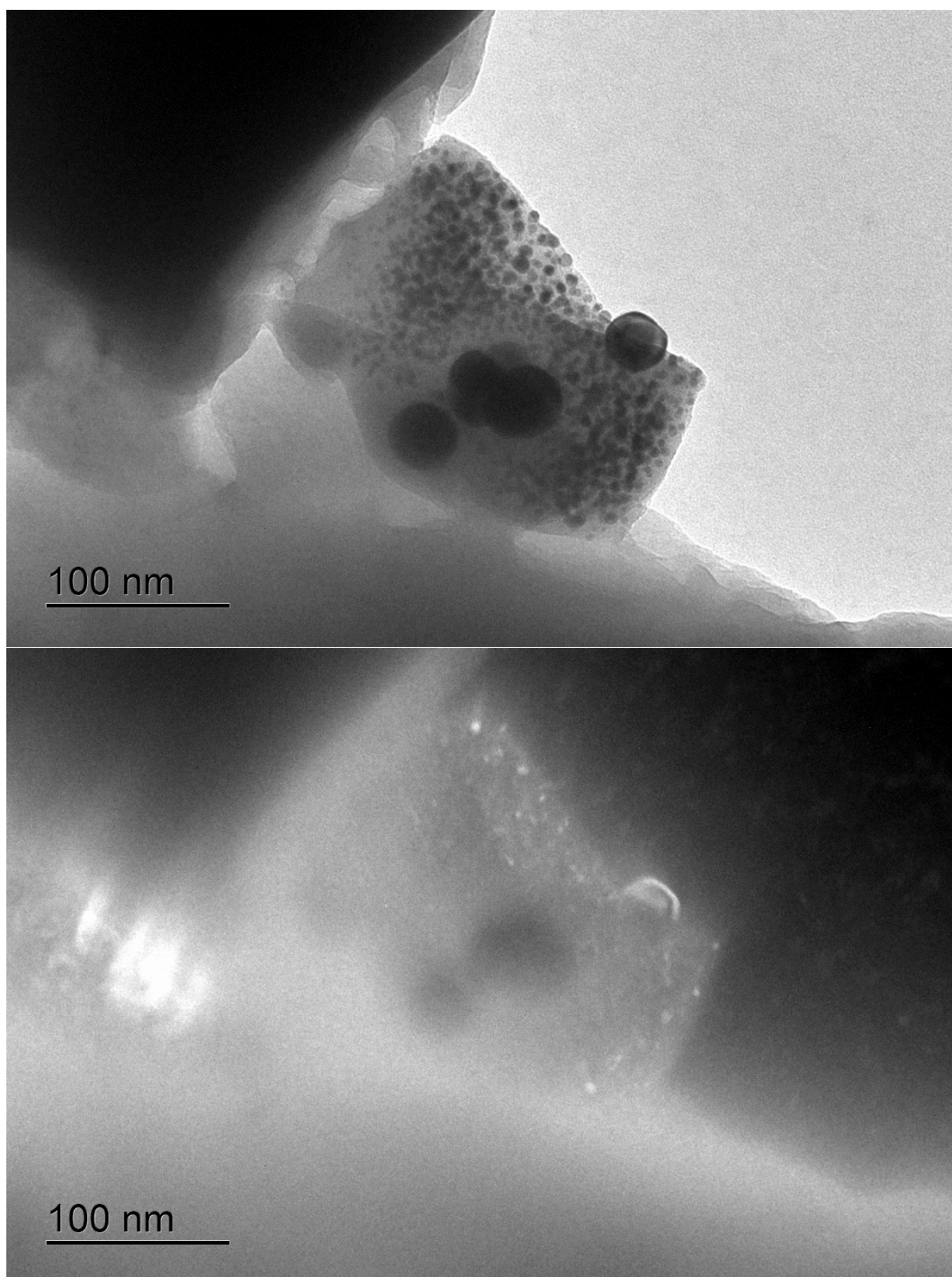
Figura 29 - Imagens de MET da amostra Au_{5x10-3Q} raspada do substrato, salientando a aglomeração de AuNPs.



Com base nas imagens de MET obtidas, pôde-se estimar o tamanho médio das AuNPs sintetizadas pela rota química na Figura 29 (histograma) em 27,7 nm, sendo que a amostra apresentou grande distribuição de tamanhos, variando de 6,67 nm a 60,0 nm.

A seguir estão presentes as imagens relacionadas com amostras obtidas pela rota térmica. As imagens de microscopia da Figura 30 são provenientes da amostra Au_{5x10-3T}, que foi triturada para obtenção de imagens que evidenciassem grãos de sílica ligados às AuNPs por meio de filmes formados pelo APTES. A Figura 30 mostra ainda imagens em campo claro e campo escuro, evidenciando novamente a diferença entre as nanopartículas metálicas (brilhantes) e a sílica.

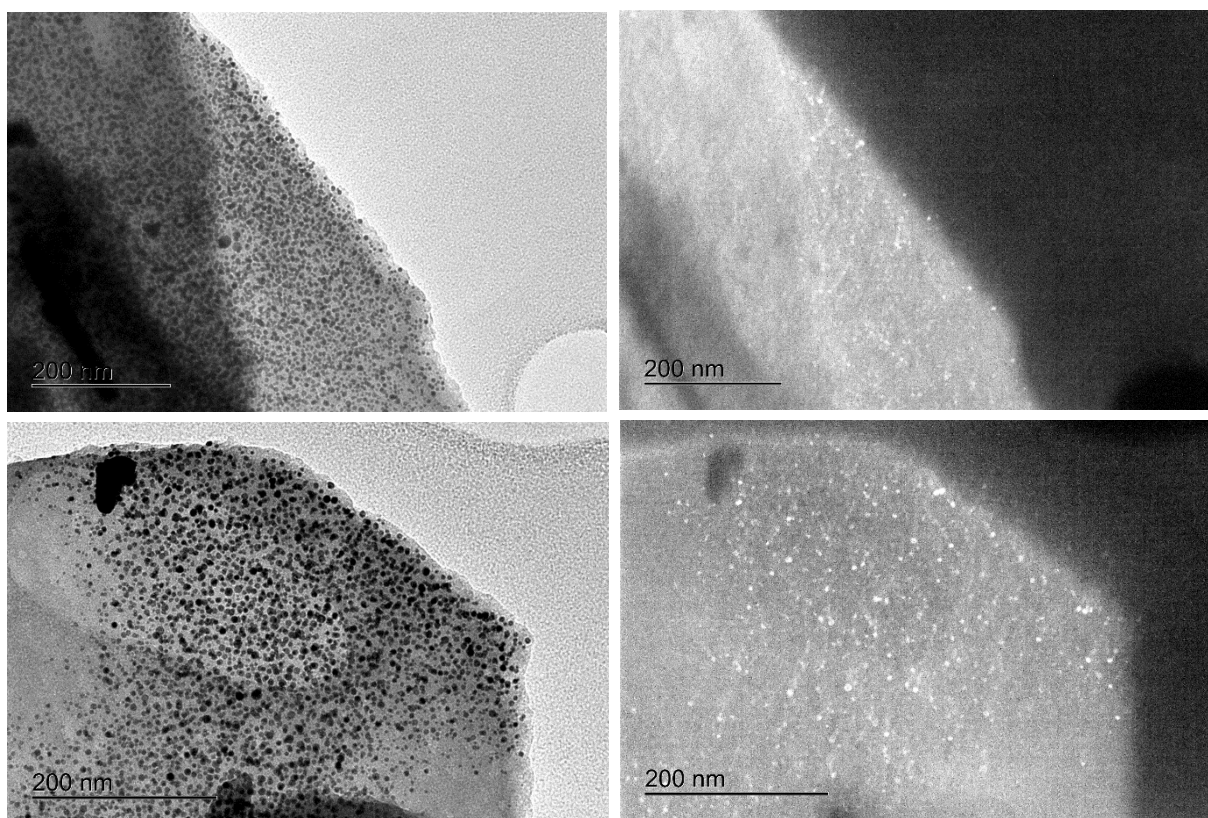
Figura 30 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au_{5x10-3}T triturada.



As imagens presentes na Figura a seguir são provenientes da amostra Au_{5x10-3}T que foi raspada do substrato de sílica para melhor visualização da população de NPs, assim como seus tamanhos e distribuição. É importante ressaltar que essa amostra passou pelo processo de redução através de tratamento térmico em temperatura abaixo (190°C) da empregada nas outras amostras (250°C). A Figura 31 exibe as imagens do filme de NPs em campo claro e campo escuro, evidenciando a

formação de NPs cristalinas. Vale ressaltar que aqui notamos a distribuição extremamente homogênea de tamanhos destas amostras via pirólise do sistema APTES-precursor de Au metálico, mostrando a superioridade das amostras obtidas por tal rota.

Figura 31 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra $Au_{5 \times 10^{-3} T}$ raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a $190^{\circ}C$.



Ainda com relação à rota térmica, as imagens a seguir são provenientes da amostra $Au_{5 \times 10^{-3} T}$ que foi sintetizada em lâmina, com temperatura de redução de $250^{\circ}C$ e teve o filme de NPs raspado da superfície. A Figura 32 ilustra as imagens em campo claro e campo escuro.

Figura 32 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au_{5x10-3}T raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a 250°C e histograma de distribuição de tamanhos.

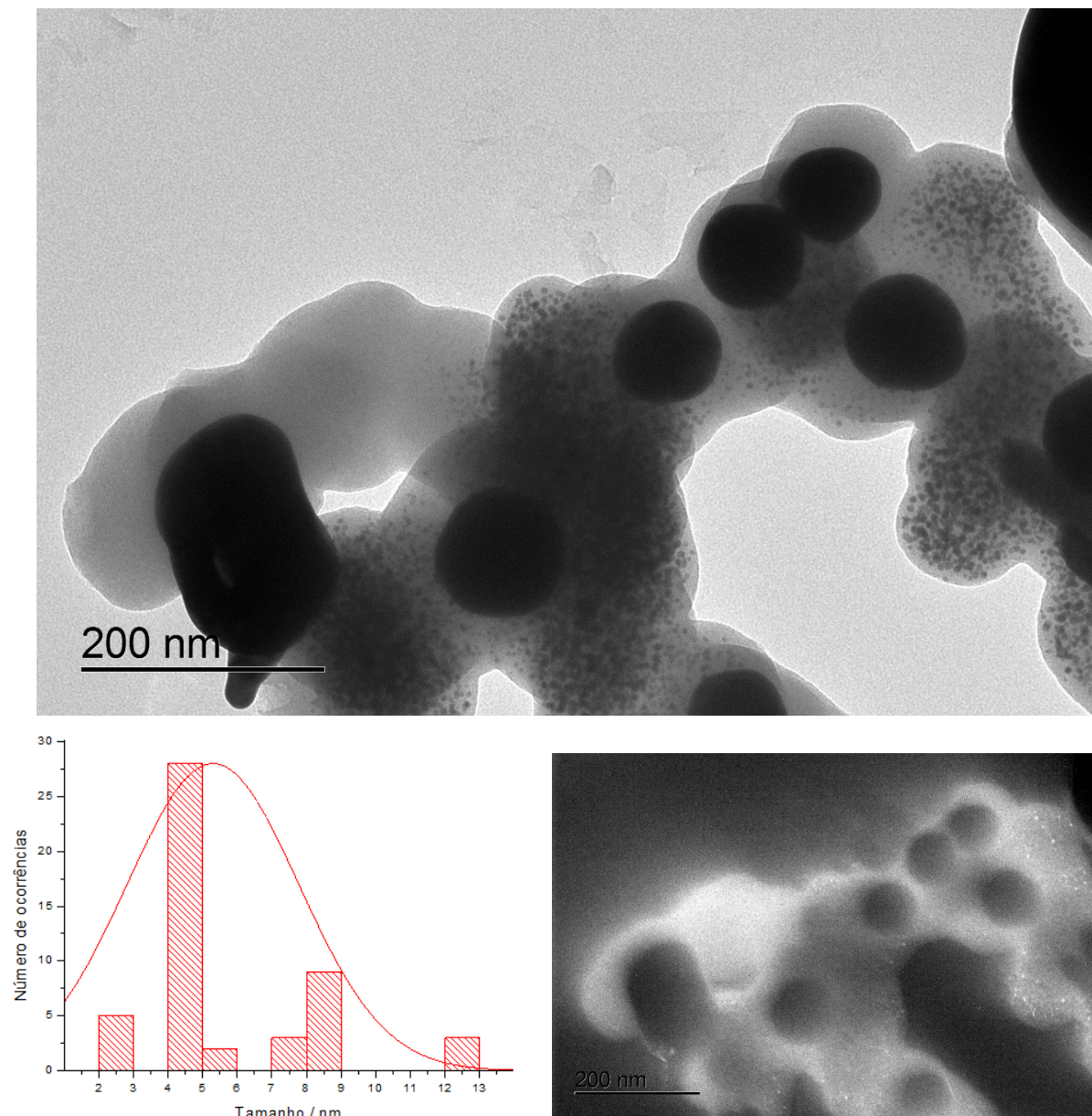
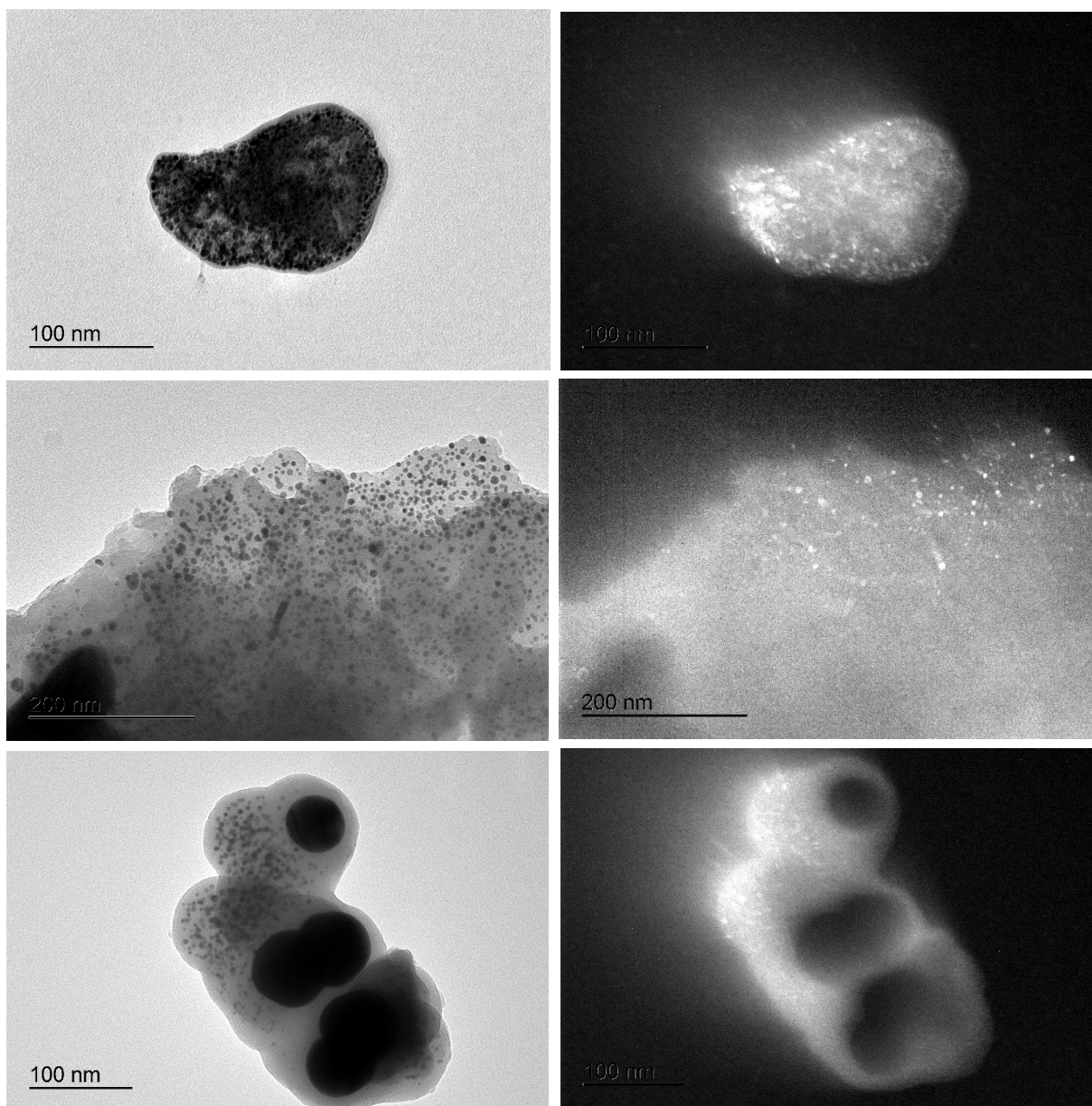


Figura 33 - Imagens de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra Au_{5x10-3}T raspada do substrato e sintetizada com tratamento térmico a 250°C.



Nas imagens anteriores, foi possível observar a formação de partículas consideravelmente maiores do que as AuNPs. Propôs-se, então, que essas estruturas maiores dizem respeito a partículas de sílica formadas durante o tratamento térmico, uma vez que as amostras da rota química não apresentaram as estruturas amorfas nas imagens de MET. A formação de estruturas de sílica após o tratamento térmico vem de encontro com dados da literatura de Sun e Wei (2010) que observaram a formação de AuNPs envoltas por uma fase polimérica de APTES, com formação de

ligações Si-O-Si após tratamento térmico em solução (SUN, WEI, 2010). A formação, porém, de partículas de sílica isoladas pode ser consequência de a síntese ser conduzida em substrato ao invés de em solução. É interessante ressaltar que essas estruturas de sílica não foram observadas na amostra sintetizada pela rota térmica com temperatura de redução de 190°C, conforme Figura 31, indicando que o aumento na temperatura na etapa de redução pode levar a formação das partículas de sílica. Uma outra possibilidade está relacionada com a formação de AuNPs com distribuição bimodal de tamanhos e a confirmação de uma dessas duas ideais pode ser feita com medidas futuras de EDS.

Além disso, nas imagens de MET das amostras sintetizadas pela rota térmica, é possível observar AuNPs de tamanhos menores (tamanho médio de 5,6 nm) e muito próximos, com distribuição de tamanho mais uniforme do que as amostras da rota química. Ademais, o filme proveniente da rota térmica apresenta AuNPs menos aglomeradas, diminuindo o efeito de deformação das estruturas nanoparticuladas. Esses resultados vêm de encontro com as expectativas propostas pelas técnicas de UV-Vis e DRX e evidenciam que a síntese por meio da rota térmica possibilita melhor controle do crescimento das NPs durante o processo de redução.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura a seguir presentes nas Figuras 34 e 35, dizem respeito às amostras Au_{5x10-3}Q e Au_{5x10-3}T. Os filmes de AuNPs foram sintetizados em lamínula e as amostras foram metalizadas com cromo para realização das imagens de microscopia com o intuito de visualizar a superfície dos filmes sintetizados.

Figura 34 - Imagens de MEV, à esquerda da amostra Au_{5x10-3}Q e à direita da amostra Au_{5x10-3}T.

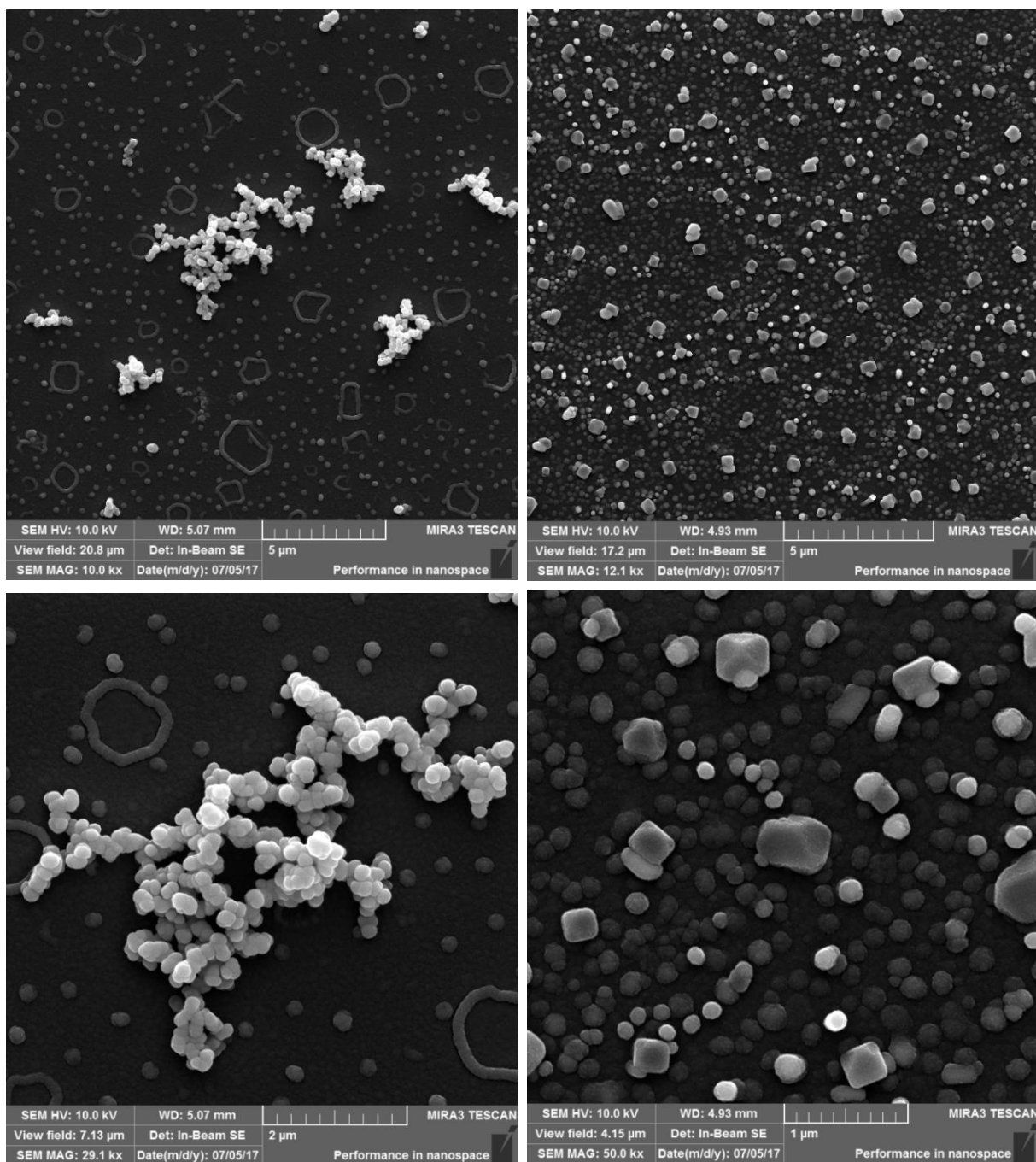
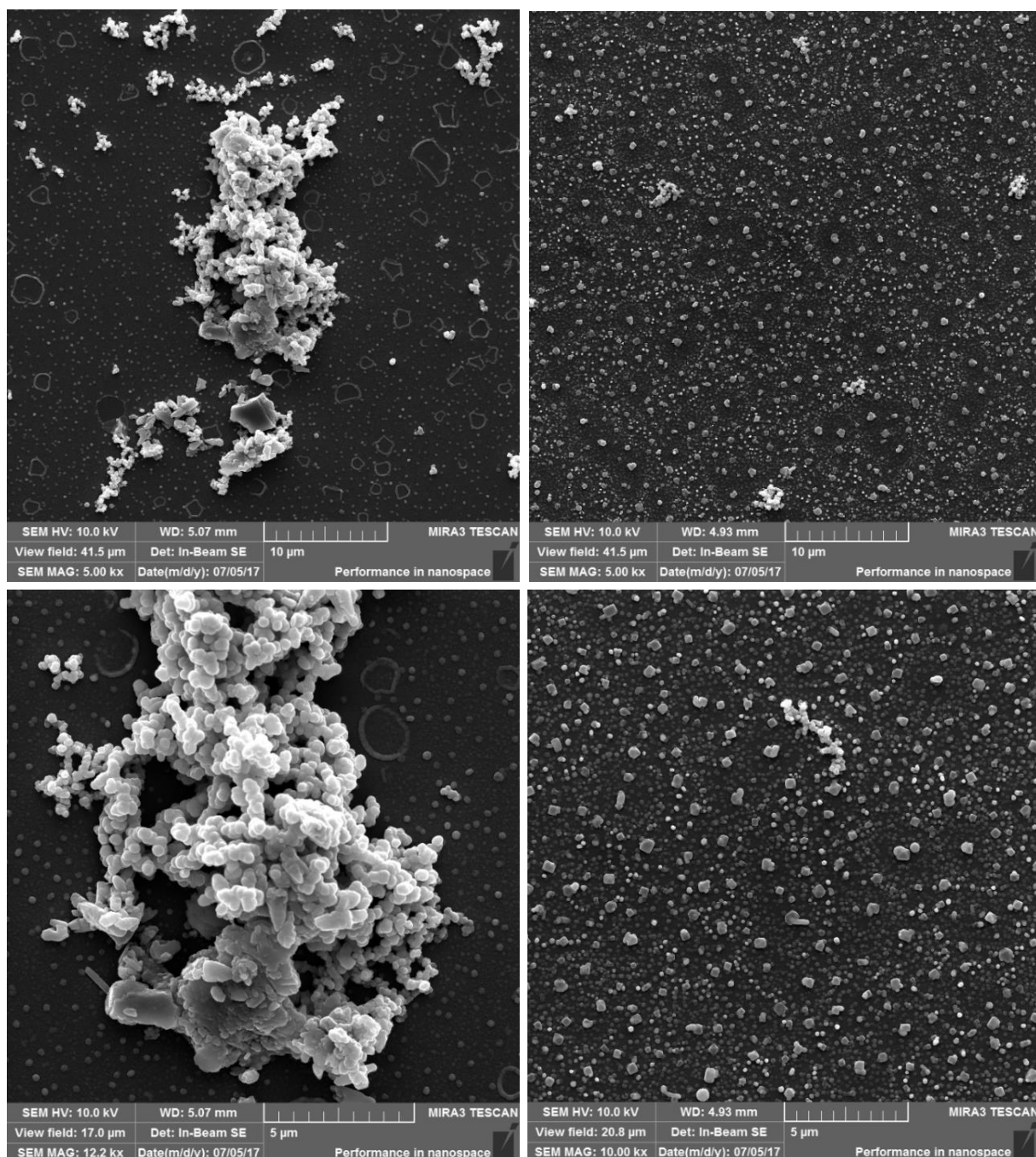


Figura 35 - Imagens de MEV da amostra Au_{5x10-3Q}, à esquerda, e da amostra Au_{5x10-3T}, à direita.



Nas imagens de MEV, foi possível observar claramente maior agregação entre as AuNPs sintetizadas através da rota química, resultado já esperado e visto pelas demais técnicas anteriormente utilizadas. Para a amostra da rota térmica, observou-se distribuição mais uniforme de AuNPs ao longo do filme, sendo estas de tamanhos semelhantes. Além disso, a amostra proveniente da rota térmica apresentou, além das AuNPs, partículas de tamanhos maiores. Essas partículas

podem dizer respeito às partículas de sílica encontradas nas imagens de MET (Figuras 32 e 33).

Após discutidas as caracterizações relacionadas com os filmes de AuNPs obtidas por duas rotas distintas, passaremos agora para a discussão dos resultados obtidos para os sistemas contendo o LaPPS79 depositado sobre as NPs.

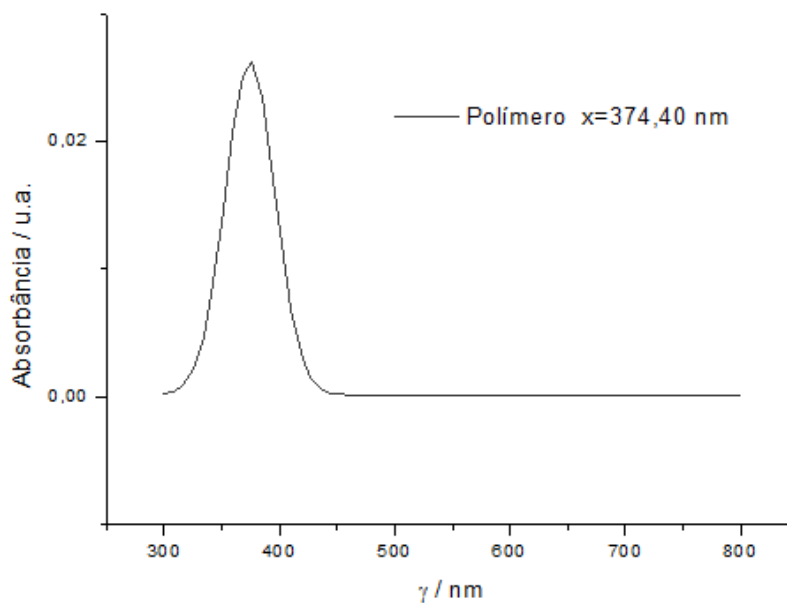
5.2 Nanocompósitos formados por AuNPs e LaPPS79

5.2.1 Espectroscopia UV-Vis

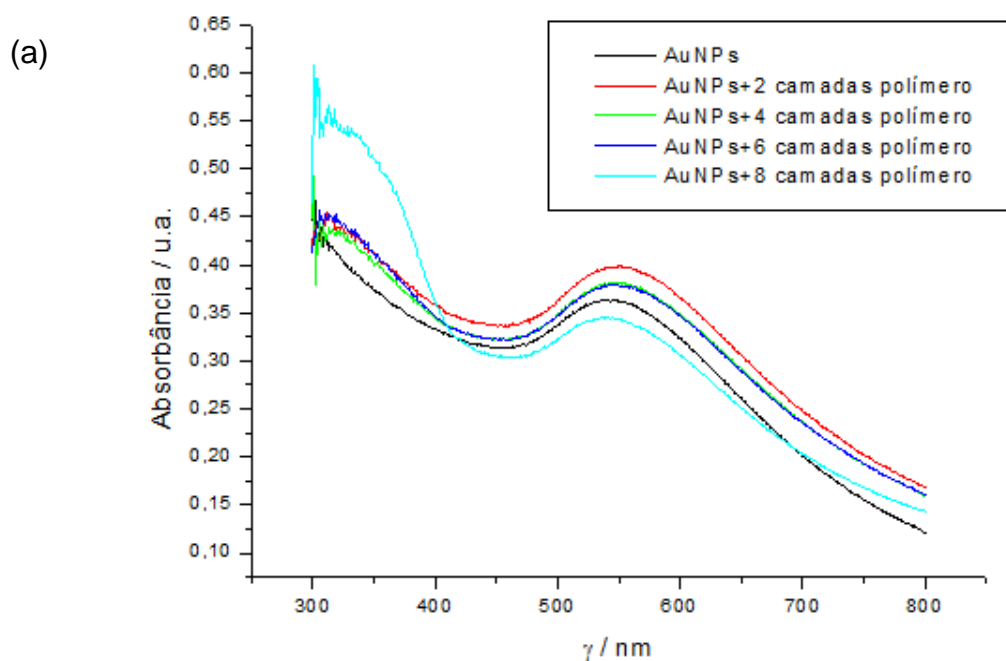
Os dados de espectroscopia UV-Vis das amostras de nanocompósito (AuNPs + polímero) foram coletados com o intuito de apurar mudanças na banda *plasmon* das AuNPs, além de verificar a região de absorção do polímero quando ligado as NPs. Para extrair dados de variação na intensidade da banda *plasmon*, os gráficos foram submetidos a ajustes na linha base e tratamentos de alisamento de linha em um programa de tratamento de dados. Os resultados são expostos a seguir.

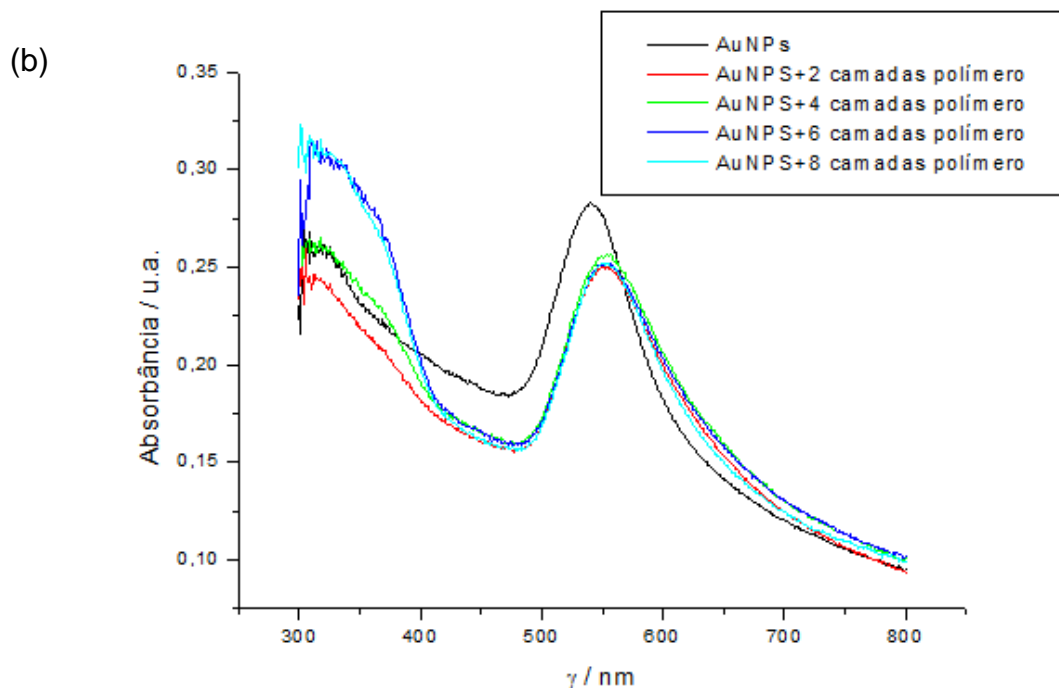
A Figura 36 expõe a banda de absorção somente do polímero depositado em substrato de sílica, com ajuste da linha base. Nota-se claramente a presença de uma banda centrada em 374,40 nm e relacionada com transições π - π^* , conforme esperado.

Figura 36 - Espectro UV-Vis do polímero LaPPS79 com ajuste da linha base.



Após a deposição do polímero sobre os filmes de AuNPs, os espectros de UV-Vis a seguir (Figura 37) foram coletados das amostras $Au_{5 \times 10^{-3}}QP_8$ e $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$, respectivamente, que, como já indicam as siglas, tiveram oito camadas de deposição da solução do polímero sobre as NPs.

Figura 37 - Espectros UV-Vis do nanocompósito com oito camadas de polímero depositadas. (a) AuNPs sintetizadas pela rota química ($Au_{5 \times 10^{-3}}QP_8$) e (b) AuNPs sintetizadas pela rota térmica ($Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$).



Realizou-se o ajuste na linha base de todos os gráficos para verificar mudanças nos máximos de absorção da banda *plasmon* tanto para as amostras sintetizadas pela rota química como pela rota térmica. Os dados estão expostos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Mudanças no comprimento de onda e absorbância das amostras antes e depois da deposição de oito camadas de polímero.

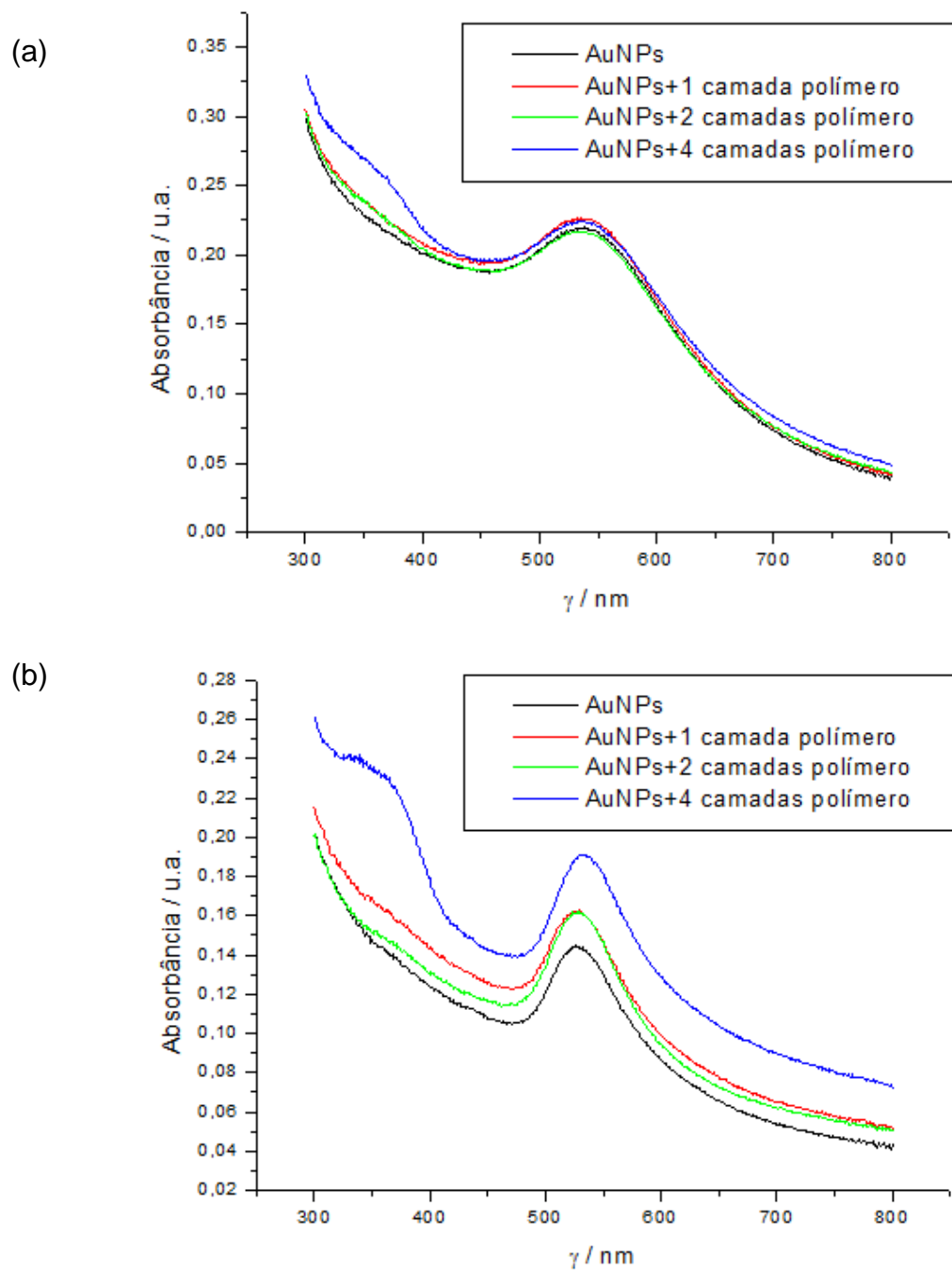
	Comprimento de onda/nm	Absorbância/u.a.
Au_{5x10-3}Q	558,50	0,100
Au_{5x10-3}QP₂	563,17	0,103
Au_{5x10-3}QP₄	561,49	0,093
Au_{5x10-3}QP₆	558,50	0,096
Au_{5x10-3}QP₈	556,81	0,086
Au_{5x10-3}T	543,19	0,116
Au_{5x10-3}TP₂	557,02	0,108
Au_{5x10-3}TP₄	556,94	0,110
Au_{5x10-3}TP₆	555,52	0,105
Au_{5x10-3}TP₈	553,19	0,106

Com a deposição do polímero, observou-se deslocamento da banda *plasmon* para maiores comprimentos de onda em ambas as rotas. Além disso, o aumento na quantidade de camadas de polímero foi acompanhado pela diminuição dos comprimentos de onda. Ou seja, tomando como base a amostra da rota térmica, a deposição de duas camadas de polímero ocasionou o deslocamento da banda de 543,19 nm para 557,02 nm, enquanto a oitava camada apresentou máximo centrado em 553,10 nm. O deslocamento para o vermelho é proveniente da interação entre o polímero e as AuNPs através da base conjugada alcanotiolato, ocasionando a transferência de elétrons do grupo tiol para as AuNPs, de acordo com Casanova (2010) e Silva (2017). Dessa forma, o deslocamento batocrômico mostrou-se menor quanto maior a quantidade de camadas de polímero depositadas porque, assim, a interação entre as últimas camadas e as AuNPs através do grupo tiol foi menos efetiva. Paralelamente, notou-se que a amostra da rota térmica apresentou maior delta de deslocamento de banda, sugerindo que a interação entre as AuNPs da rota térmica e o polímero foi mais efetiva.

Dessa forma, foi possível averiguar um deslocamento batocrômico para a amostra Au_{5x10-3}TP₈ (553,19 nm) com relação ao seu comprimento máximo de absorção antes da deposição do polímero (543,19 nm). Tal comportamento pode ser explicado graças a interação entre polímero e AuNPs, uma vez que a adsorção do polímero na superfície das NPs pode causar mudanças no tráfego de elétrons do nanocompósito, alterando a banda *plasmon*. Essa tendência de deslocamento da banda vem de encontro com a literatura, em que Sahu e colaboradores (2012) apuraram mudanças consideráveis nos espectros UV-Vis de um nanocompósito de nanobastões de ouro e homopolímero de fluoreno, destacando o deslocamento batocrômico proveniente da associação entre polímero e NPs e da consequente mudança nos valores da função dielétrica local das NPs (SAHU, et al., 2012).

Também foram realizadas deposições de polímero nas amostras Au_{5x10-4}Q e Au_{5x10-4}T contando com quatro camadas de polímero, dando origem, portanto, as amostras Au_{5x10-4}QP₄ e Au_{5x10-4}TP₄. Os espectros UV-Vis estão expostos na Figura 38 a seguir.

Figura 38 - Espectros UV-Vis do nanocompósito com quatro camadas de polímero depositadas. (a) AuNPs sintetizadas pela rota química ($Au_{5 \times 10^{-4}}QP_4$) e (b) AuNPs sintetizadas pela rota térmica ($Au_{5 \times 10^{-4}}TP_4$).



Os dados referentes as bandas *plasmon* das amostras foram coletados após ajuste da linha base e são expressos na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Mudanças no comprimento de onda e absorvância das amostras antes e depois da deposição de quatro camadas de polímero.

	Comprimento de onda/nm	Absorvância/u.a.
Au_{5x10-4}Q	549,29	0,074
Au_{5x10-4}QP₄	549,29	0,070
Au_{5x10-4}T	529,30	0,051
Au_{5x10-4}TP₄	535,53	0,065

A amostra proveniente da rota térmica apresentou, após deposição de quatro camadas de polímero, deslocamento batocrômico (de 529,30 nm para 535,53 nm) e aumento considerável na intensidade da banda *plasmon* (de 0,051 u.a. para 0,065 u.a.). Pode-se sugerir que esses efeitos ocorrem por conta da doação de elétrons do polímero para as AuNPs, uma vez que houve interação do polímero com as AuNPs através da base conjugada alcanotiolato (SILVA, 2017). A intensificação da banda *plasmon* proveniente da interação com o polímero torna-se extremamente interessante ao ponto que aumentaria a sensibilidade de um futuro sensor ótico.

É importante ressaltar que comparando as amostras de concentração de ouro $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com a mesma quantidade de camadas de polímero, observou-se que, para a primeira, não houve intensificação da banda *plasmon*, ao passo que houve aumento na intensidade para a segunda. Sugere-se que a variação na concentração de ouro influencia diretamente no tamanho das AuNPs sintetizadas e que, dependendo das dimensões destas, a interação com o polímero torna-se mais ou menos efetiva. Além disso, no primeiro conjunto de amostras pode não ter havido intensificação da banda *plasmon* por conta da diminuição do tempo de vida do polímero, uma vez que, nestas amostras, a deposição do polímero foi feita a partir de solução LaPPS79 + tolueno previamente preparada, enquanto que para o segundo conjunto a solução foi imediatamente preparada antes do uso. Os futuros estudos de estabilidade da solução polimérica serão de grande auxílio na confirmação dessa hipótese.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em modo de reflexão atenuada com o intuito de verificar a presença de bandas características do polímero após a deposição deste sobre os filmes de AuNPs. Como a análise foi realizada diretamente nas lamínulas, a porcentagem de sílica com relação a de filme de nanocompósito é maior. Portanto, objetivando melhor resolução das bandas do polímero, fez-se a deposição de quinze camadas deste.

A Figura 39 expõe o espectro obtido somente com o polímero depositado sobre o substrato de sílica e a Tabela 4 relaciona as bandas observadas com dados da literatura.

Figura 39 - Espectro de FTIR do LaPPS79 sobre substrato de sílica.

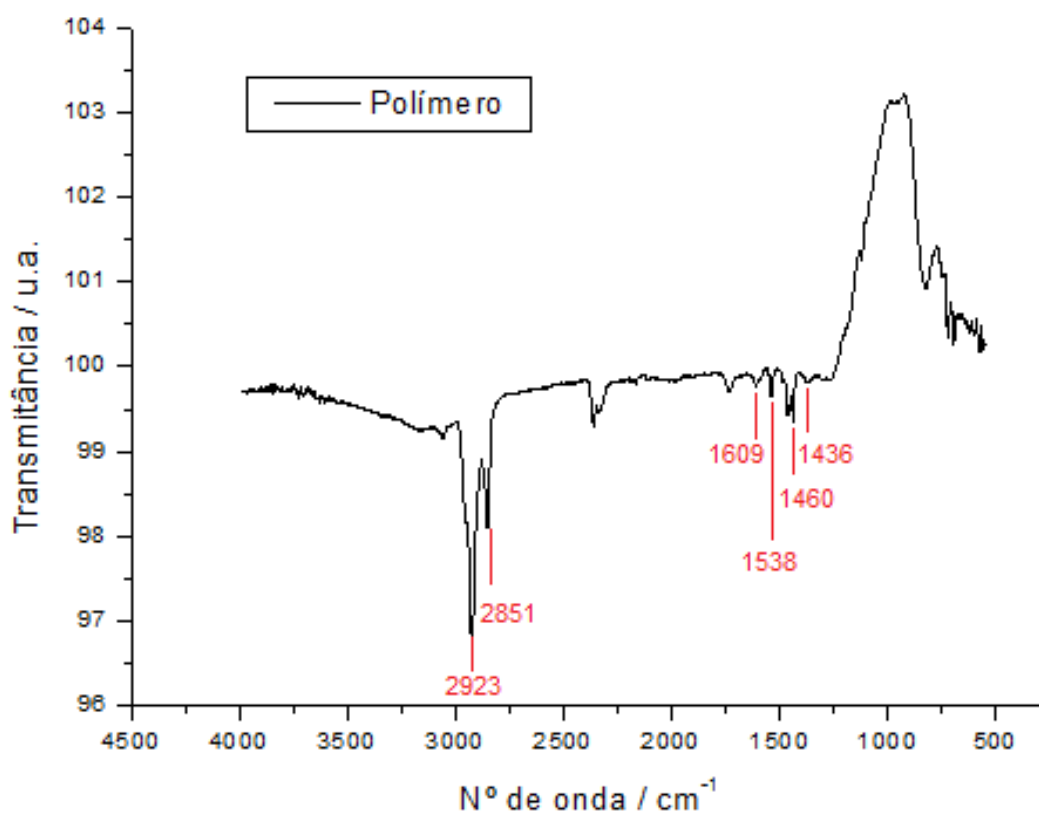
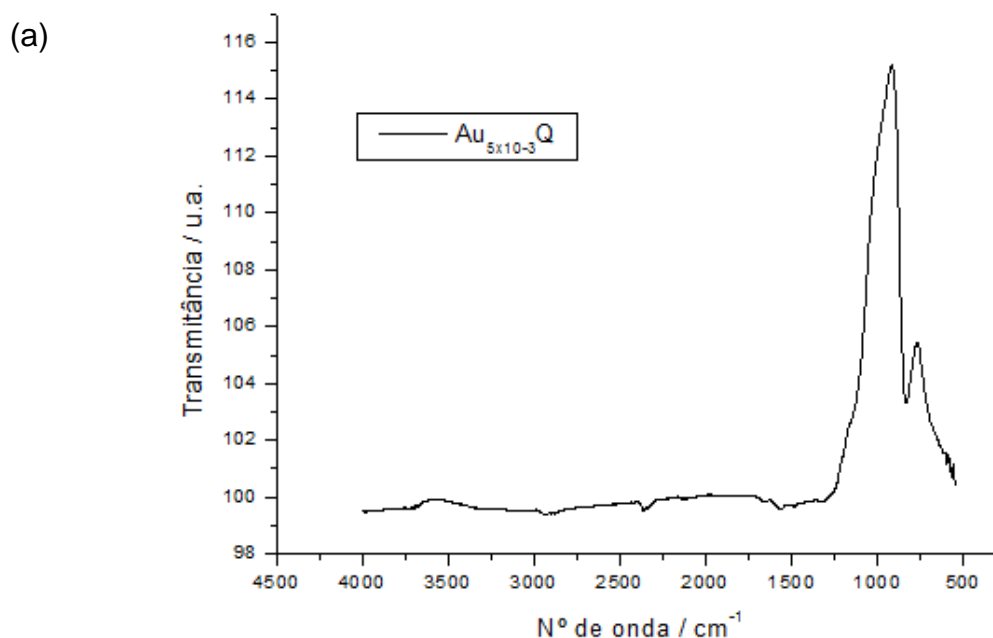


Tabela 4 - Atribuições das bandas relacionadas ao LaPPS79 em substrato de sílica.

Frequência observada / cm^{-1}	Literatura / cm^{-1}	Atribuição tentativa
2923	2920	C-H de CH_2 e CH_3
2851	2857	C-H de CH_2 e CH_3
1609	1680-1600	C=C conjugados
1538	1542	C=C estiramento
1460	1461	Deformação axial de C=C do anel aromático
1436	1440	CH_3 deformação assimétrica-simétrica

FONTE: Adaptado de PEREIRA (2016), TEIXEIRA (2017), PAVIA et al. (2010).

Com relação a rota química, têm-se os espectros obtidos antes e depois da deposição do polímero na Figura 40 (a) e (b), respectivamente, e a Tabela 5 relaciona os dados da literatura com as bandas observadas. Notou-se o aparecimento de sinais centrados em 2923, 2858 e 1469 cm^{-1} relacionados com a presença do polímero sobre os filmes de NPs, como esperado.

Figura 40 - Espectros de FTIR sobre substrato de sílica (a) amostra $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{Q}$ e (b) amostra $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{QP}_{15}$.

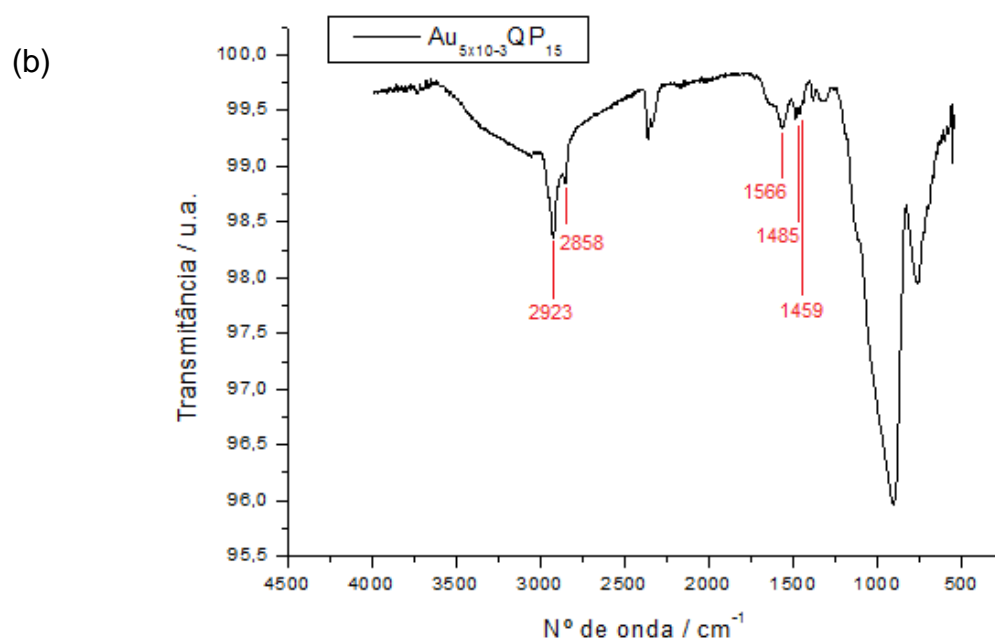


Tabela 5 - Atribuições das bandas relacionadas à amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}QP_{15}$ em substrato de sílica.

Frequência observada / cm^{-1}	Literatura / cm^{-1}	Atribuição tentativa
2923	2920	C-H de CH_2 e CH_3
2858	2857	C-H de CH_2 e CH_3
1566	1570	C=C de aromáticos
1485	1493	Deformação axial de C=C do anel aromático
1459	1461	Deformação axial de C=C do anel aromático

FONTE: Adaptado de PEREIRA (2016), TEIXEIRA (2017), PAVIA et al. (2010).

De forma análoga, os espectros de antes e depois da deposição do polímero para AuNPs sintetizadas pela rota térmica são expostos na Figura 41 (a) e (b), respectivamente, e a Tabela 6 relaciona as bandas observadas com dados da literatura.

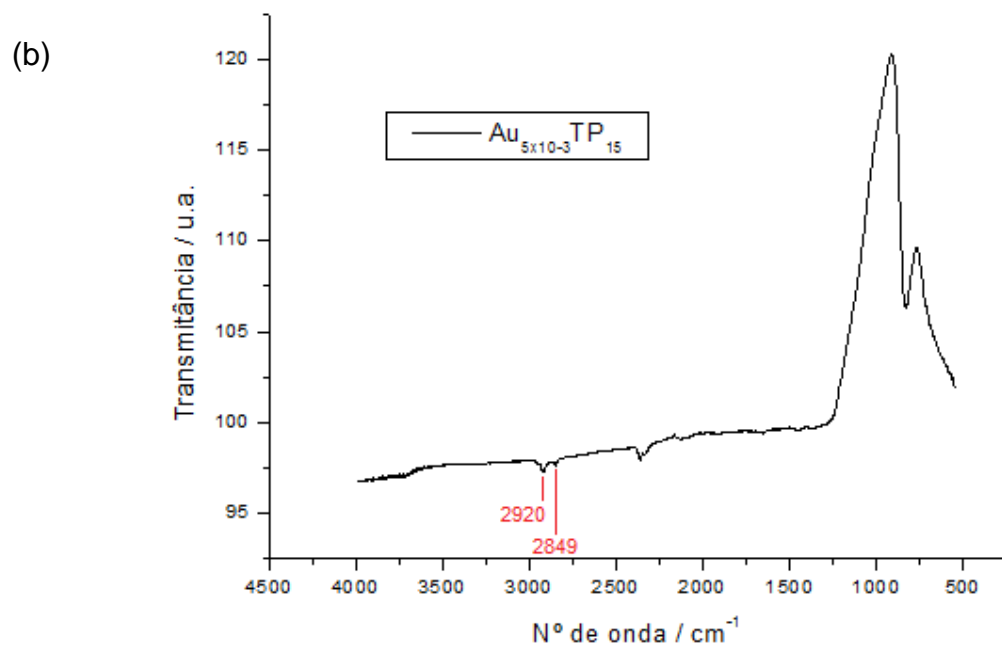
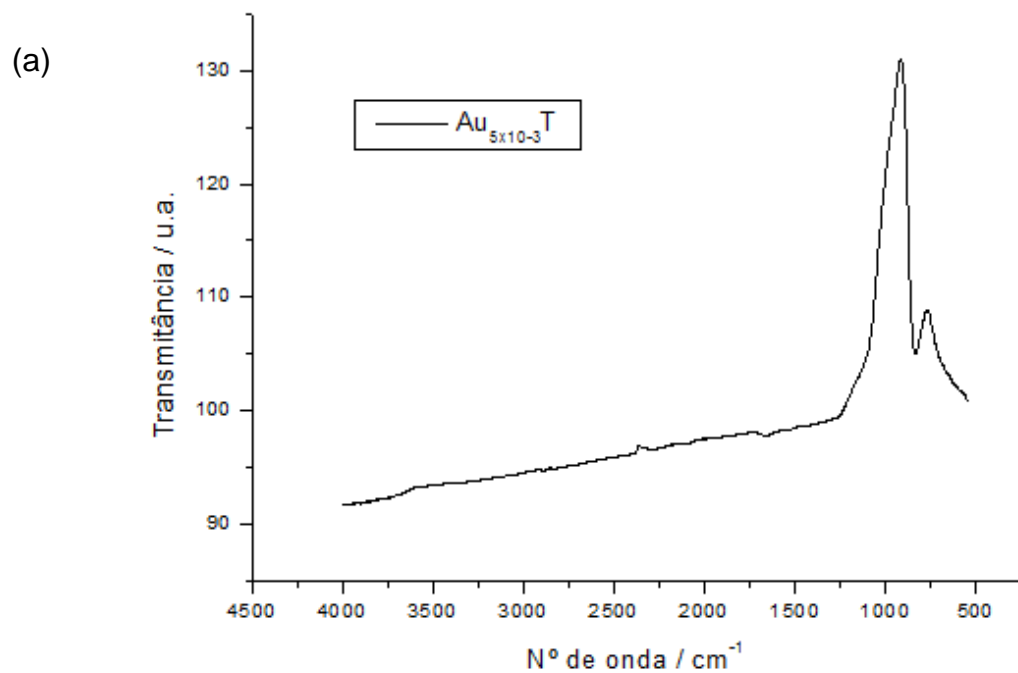
Figura 41 - Espectros de FTIR sobre substrato de sílica (a) amostra Au_{5x10-3}T e (b) amostra Au_{5x10-3}TP₁₅.

Tabela 6 - Atribuições das bandas relacionadas à amostra Au_{5x10-3}TP₁₅ em substrato de sílica.

Frequência observada / cm⁻¹	Literatura / cm⁻¹	Atribuição tentativa
2920	2920	C-H de CH ₂ e CH ₃
2849	2850	C-H de CH ₂ e CH ₃

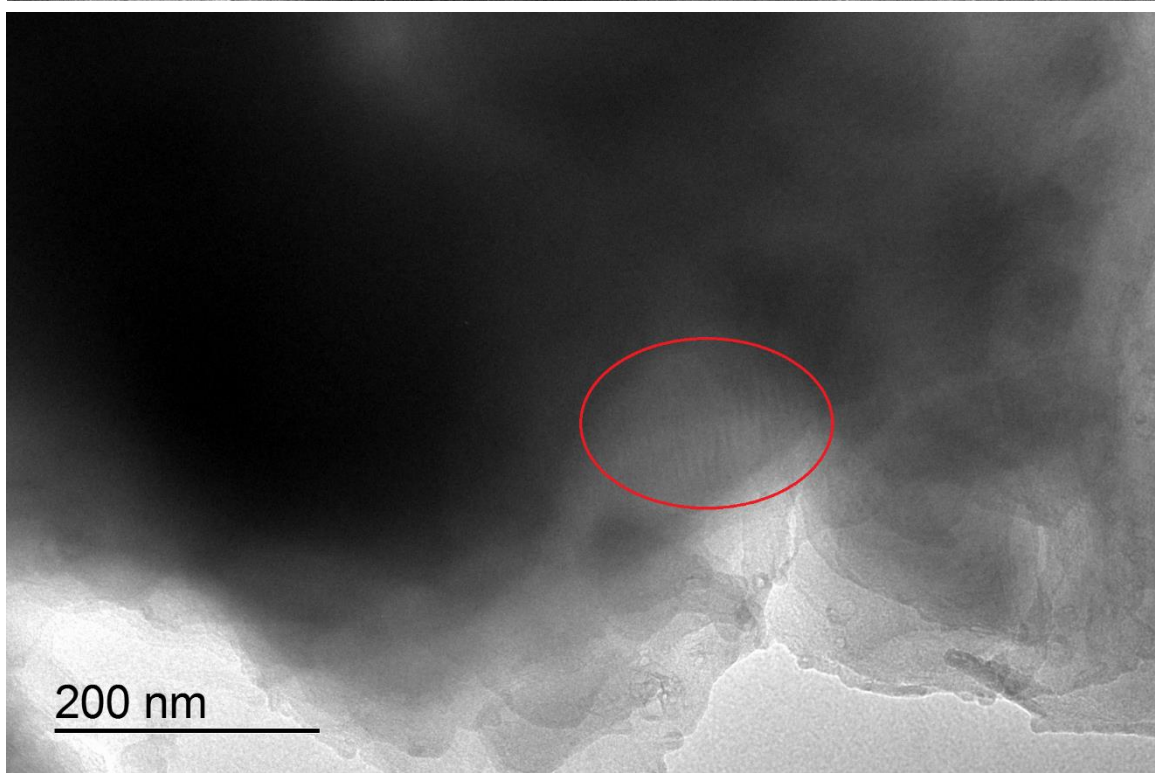
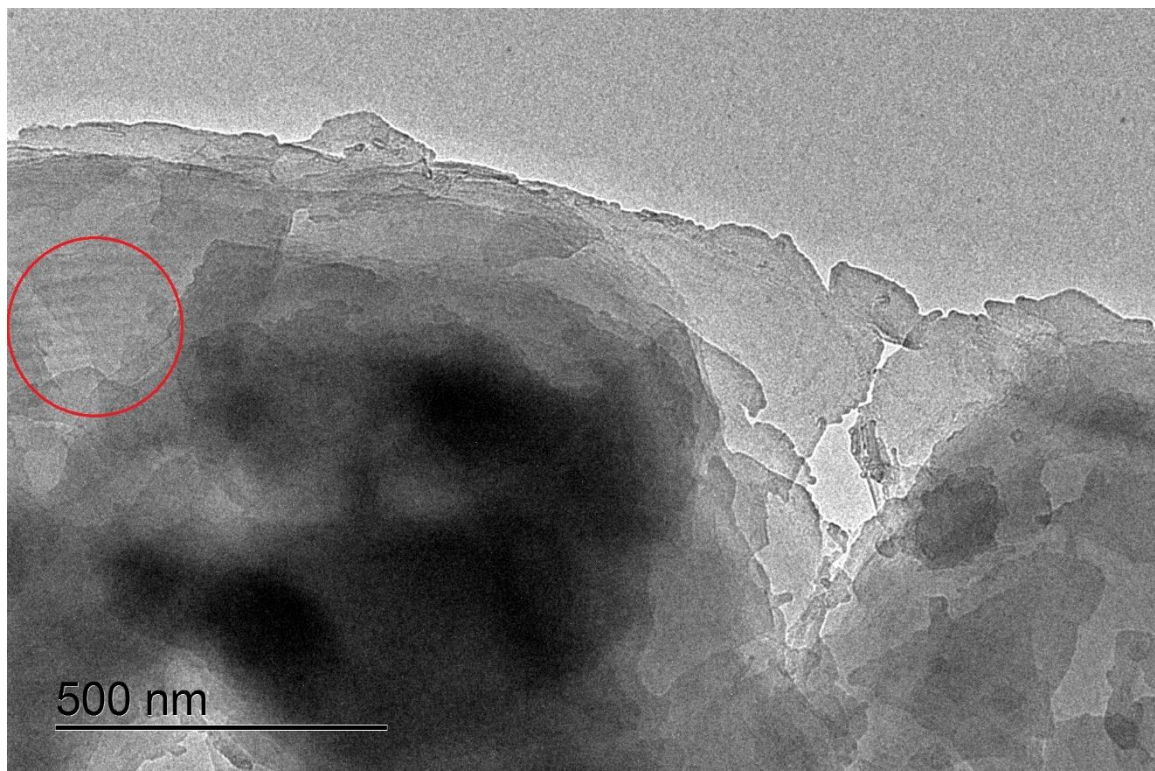
FONTE: Adaptado de PEREIRA (2016), TEIXEIRA (2017), PAVIA et al. (2010).

Em ambas as rotas, após a deposição do polímero, foi possível observar bandas características de estiramento C-H próximas a 2920 cm⁻¹, evidenciando a presença do homopolímero de fluoreno sobre os filmes de NPs. Além disso, na amostra da rota química, foi possível visualizar as bandas referentes a C=C de aromáticos em 1485 e 1459 cm⁻¹ (PEREIRA, 2016, TEIXEIRA, 2017, PAVIA, 2010). Todas essas bandas também foram observadas no espectro obtido do polímero sobre a sílica (Figura 39). A banda próxima de 1000 cm⁻¹ é característica de Si-O-Si, de acordo com Teixeira (2017), e foi observada em todos os espectros uma vez que todas as leituras foram realizadas no substrato de sílica.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Previamente, foram obtidas imagens de MET do filme de polímero puro, depositado em cinco camadas em substrato de sílica e raspado, objetivando verificar a estrutura e morfologia deste quando isolado. As imagens de MET são mostradas na Figura 42.

Figura 42 - Imagem de MET do LaPPS79 depositado em cinco camadas sobre substrato de sílica e raspado, mostrando pequenas regiões de organização do polímero.

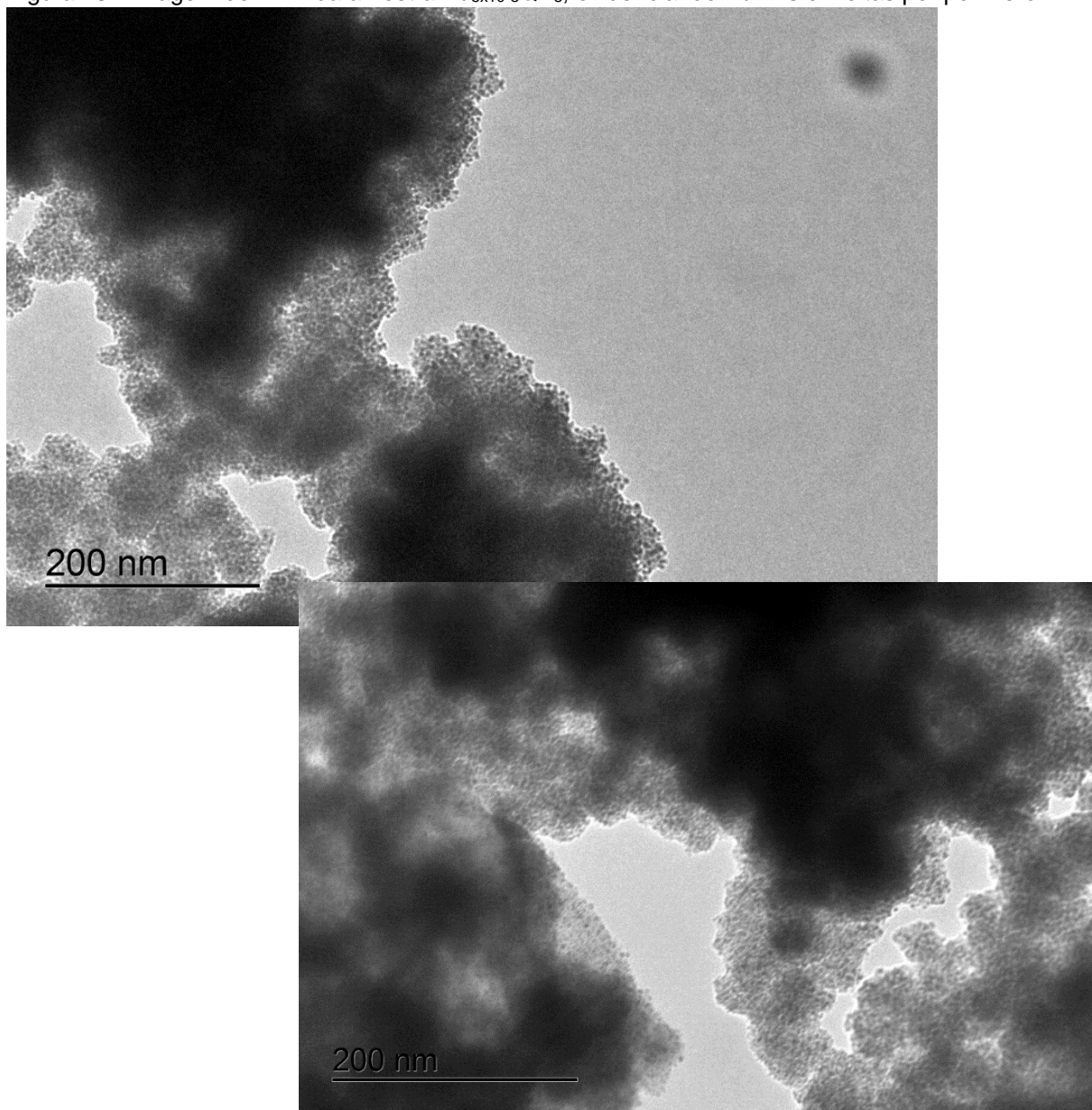


Notaram-se pequenas regiões isoladas que sugerem certo ordenamento do polímero (franjas de interferência) e foi possível observar a presença de camadas provenientes da deposição em forma de filme nas bordas dos grãos analisados.

Também foram obtidas imagens de microscopia das amostras $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{QP}_8$ e $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{TP}_8$ com o intuito de visualizar o nanocompósito de AuNPs e polímero, além do comportamento dos componentes após a junção.

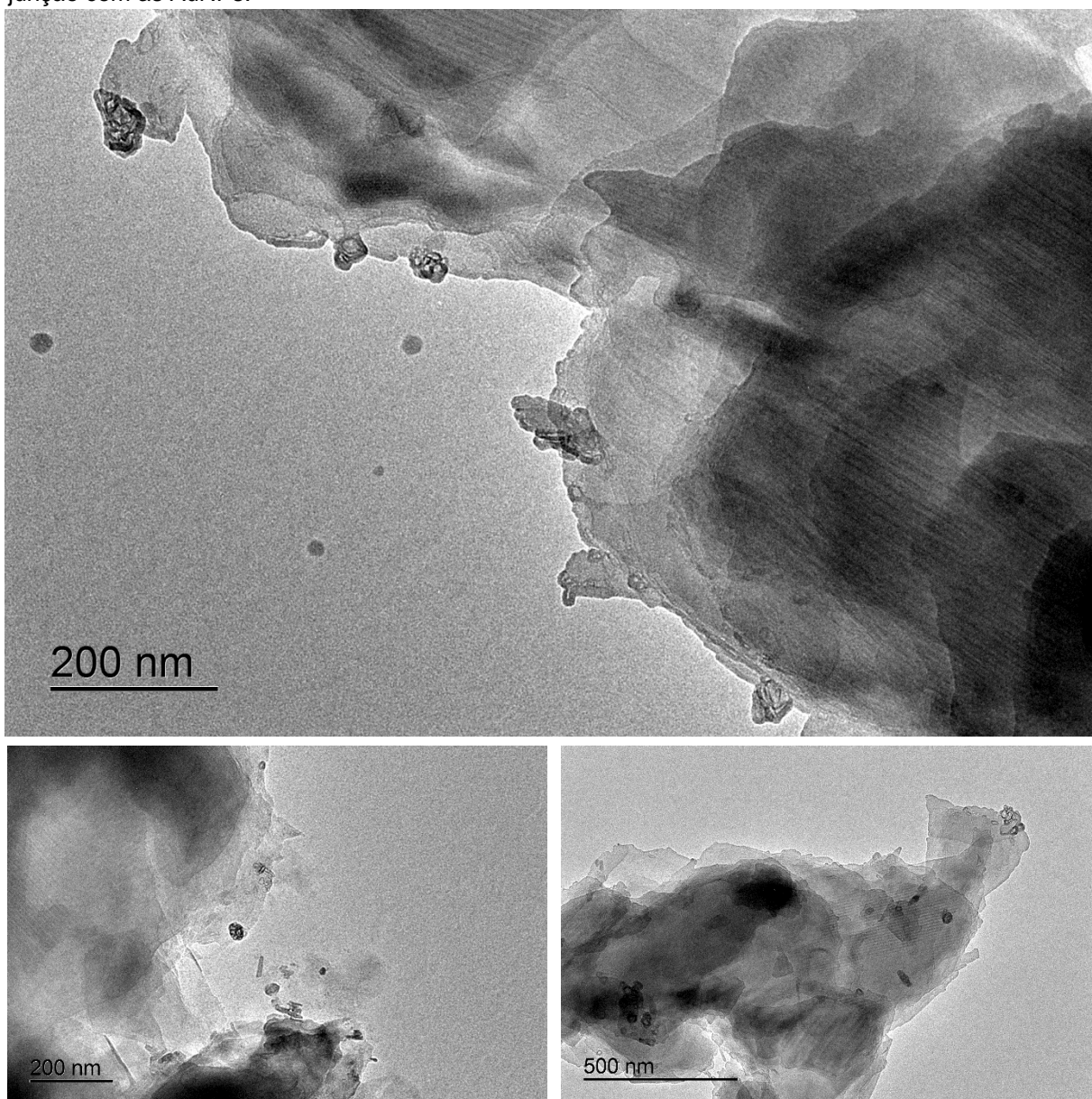
A Figura 43 a seguir exhibe as micrografias provenientes da amostra $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{QP}_8$, evidenciando a ocorrência de nanopartículas de ouro envoltas por polímero.

Figura 43 - Imagem de MET da amostra $\text{Au}_{5 \times 10^{-3}}\text{QP}_8$, evidenciando AuNPs envoltas por polímero.



Além disso, percebeu-se maior organização do polímero em estruturas ordenadas após a junção deste com as AuNPs. Esses ordenamentos dessa magnitude não foram observados nas imagens de MET do polímero puro, levando à ideia de que houve indução de ordenamento do polímero por parte das NPs de ouro, conforme a Figura 44 a seguir.

Figura 44 - Imagens de MET da amostra Au_{5x10-3}QP₈ mostrando alta organização do polímero após junção com as AuNPs.



Com relação a rota térmica, as imagens de MET da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$ são exibidas nas Figura 45 e 46 a seguir, onde notou-se a presença de NPs cristalinas, através das imagens de campo escuro, circundadas por polímero.

Figura 45 - Imagem de MET, em campo claro e campo escuro, da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$ evidenciando a presença de AuNPs envoltas por polímero.

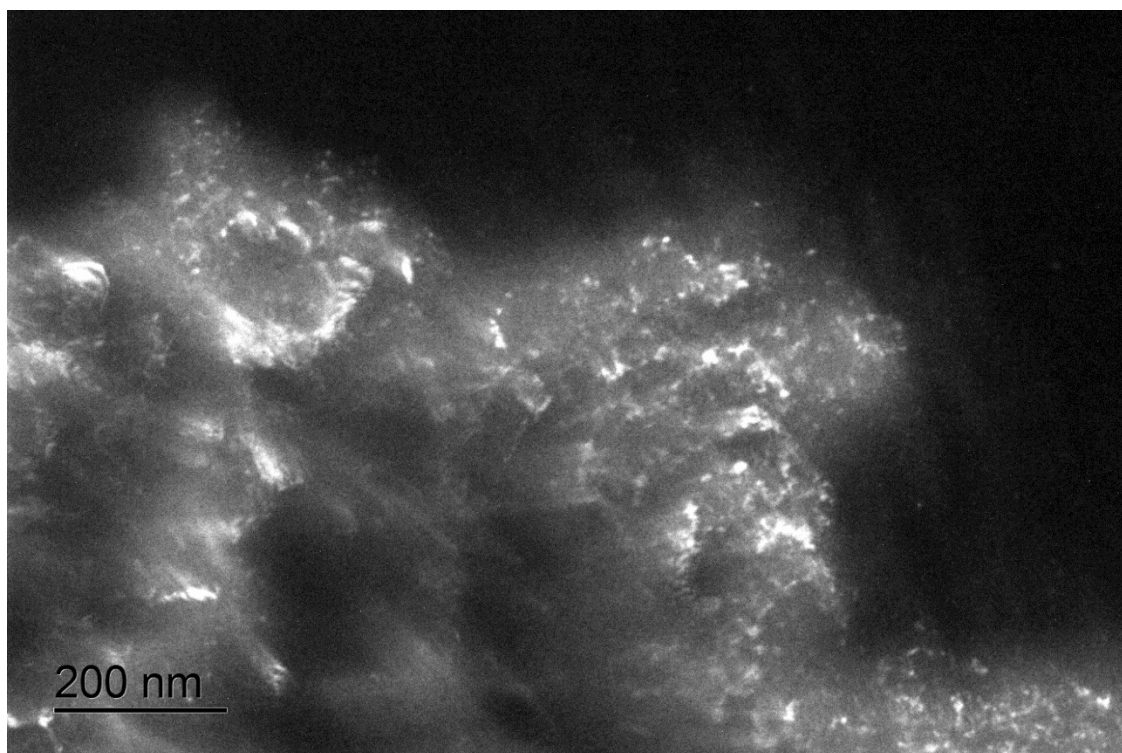
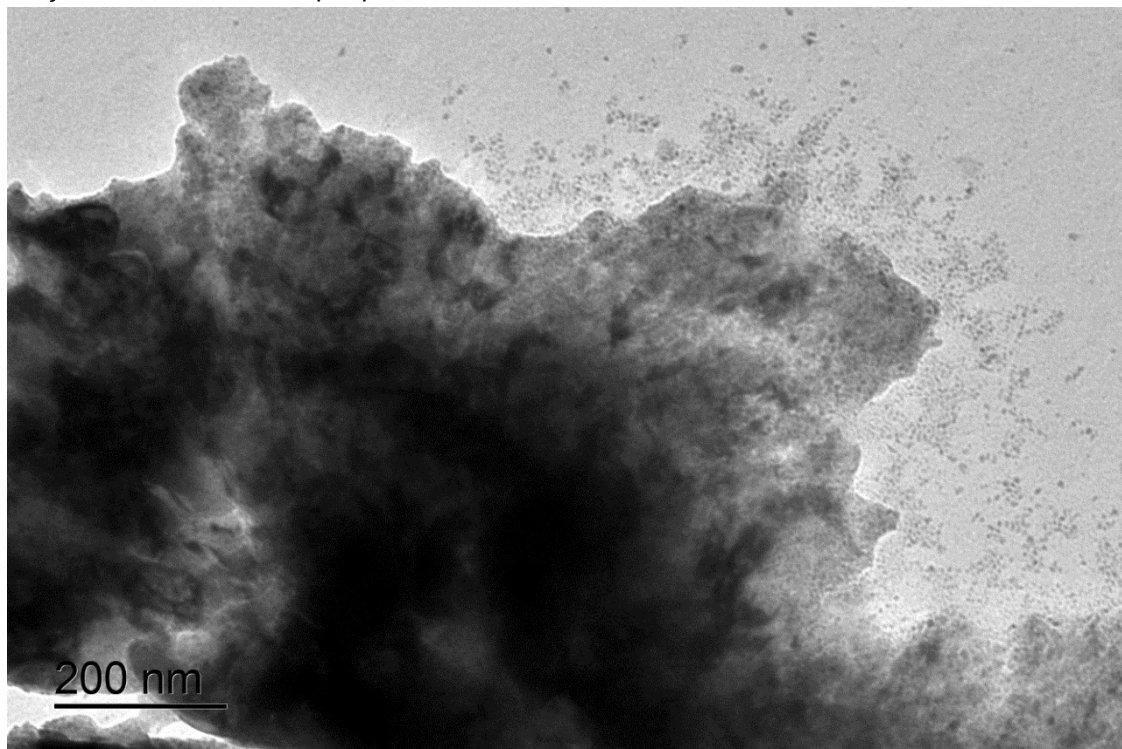
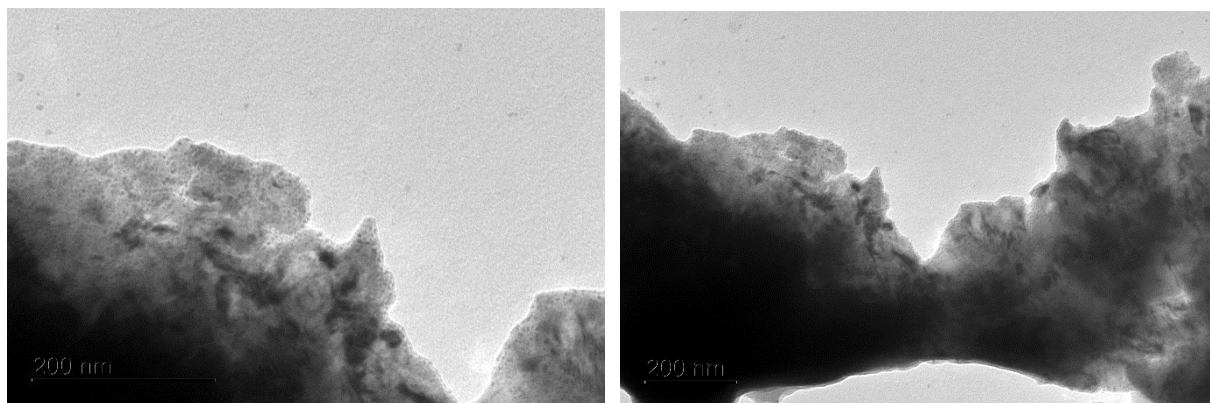
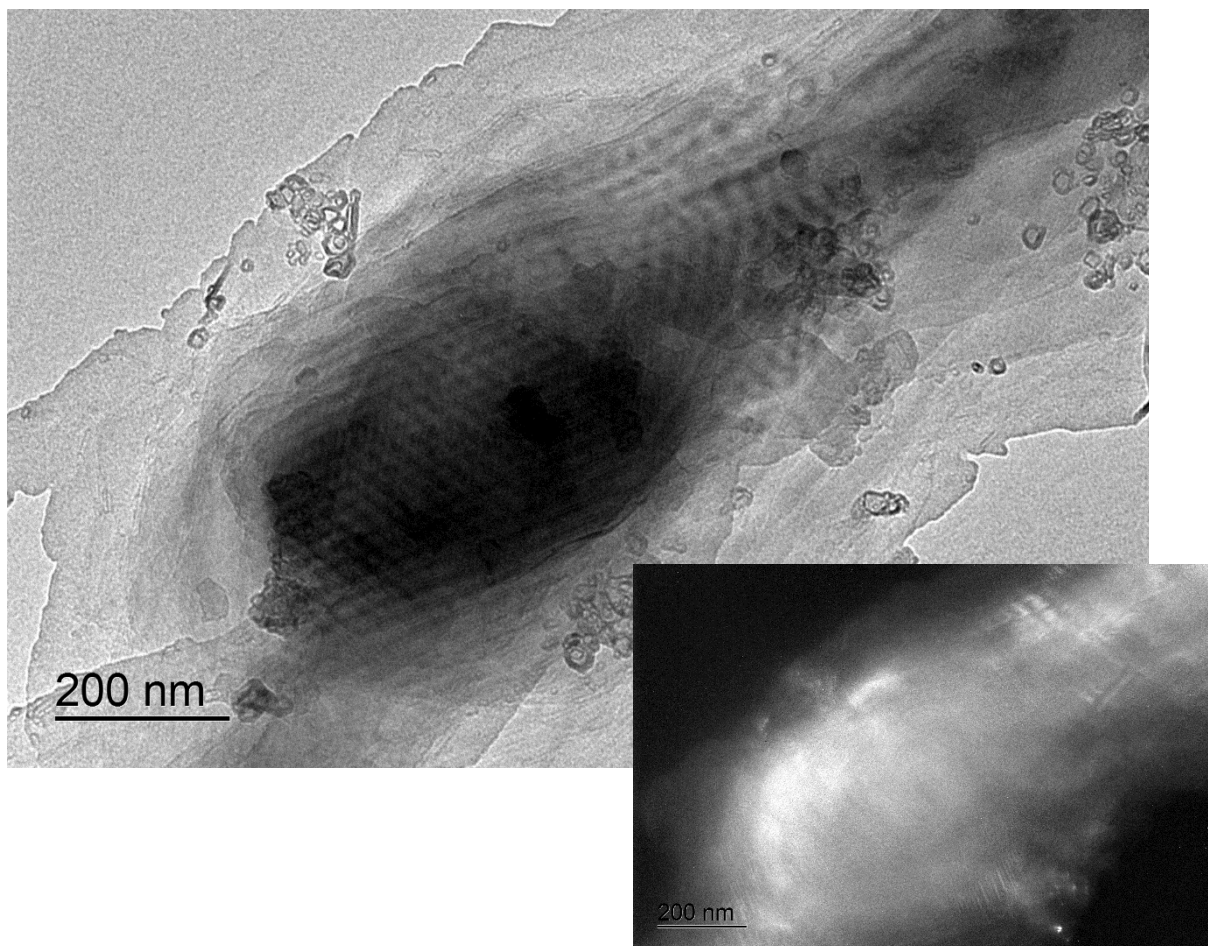


Figura 46 - Imagens de MET da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$ mostrando AuNPs envoltas por polímero.



Também foram encontradas regiões de alta organização do polímero na amostra da rota térmica, conforme ilustra, em campo claro e campo escuro, a Figura 47 a seguir.

Figura 47 - Imagem de MET da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_8$, em campo claro e campo escuro, evidenciando alta organização do polímero após junção com as AuNPs.

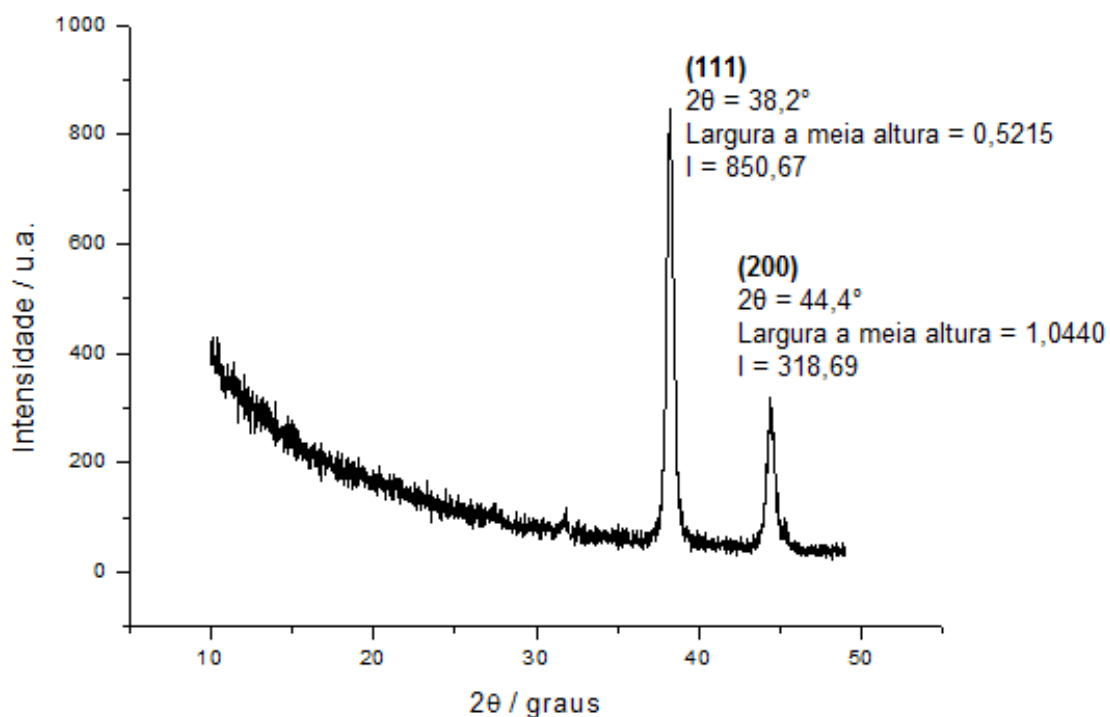


Conforme observado, em ambas as rotas, encontraram-se NPs cristalinas circundadas por polímero. Além disso, tanto para a rota química como para a térmica, o polímero aparenta ter adquirido alto grau de organização após junção com as AuNPs, levando a crer que o filme de nanopartículas induziu a organização dos filmes de homopolímero de fluoreno. Essas imagens de MET serviram como mais um indício de que a interação do polímero com as AuNPs foi efetiva.

5.2.4 Difractometria de Raios X

O difratograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_5$ foi realizado com o intuito de verificar a organização do polímero observada nas imagens de MET. Os dados foram recolhidos na faixa de 10° a 50° com acessório para filmes finos. A Figura 48 mostra o difratograma obtido.

Figura 48 - Difractograma de raios X da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_5$.



Conforme a figura anterior, não foi possível verificar alguma contribuição do polímero com o uso da técnica e propõe-se realizar medidas com diferentes quantidades de camadas de polímero sem o uso do acessório para filmes finos para obtenção de dados quanto a organização do polímero no nanocompósito. Foram verificados picos característicos de ouro nanoestruturado centrados em $38,2^\circ$ e $44,4^\circ$ referentes as faces (111) e (200), respectivamente, segundo Montiel-Gonzáles e colaboradores (2011) e Dhumale e colaboradores (2011). Levando em conta os resultados, concluiu-se que a deposição do polímero não afetou a cristalinidade das AuNPs.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras $Au_{5 \times 10^{-3}}QP_5$ e $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_5$ tiveram imagens de MEV capturadas com o objetivo de se observar a superfície dos filmes de nanocompósito para ambas as rotas, assim como a homogeneidade dos filmes de polímero depositados. As Figuras 49 e 50 a seguir expõem as imagens obtidas.

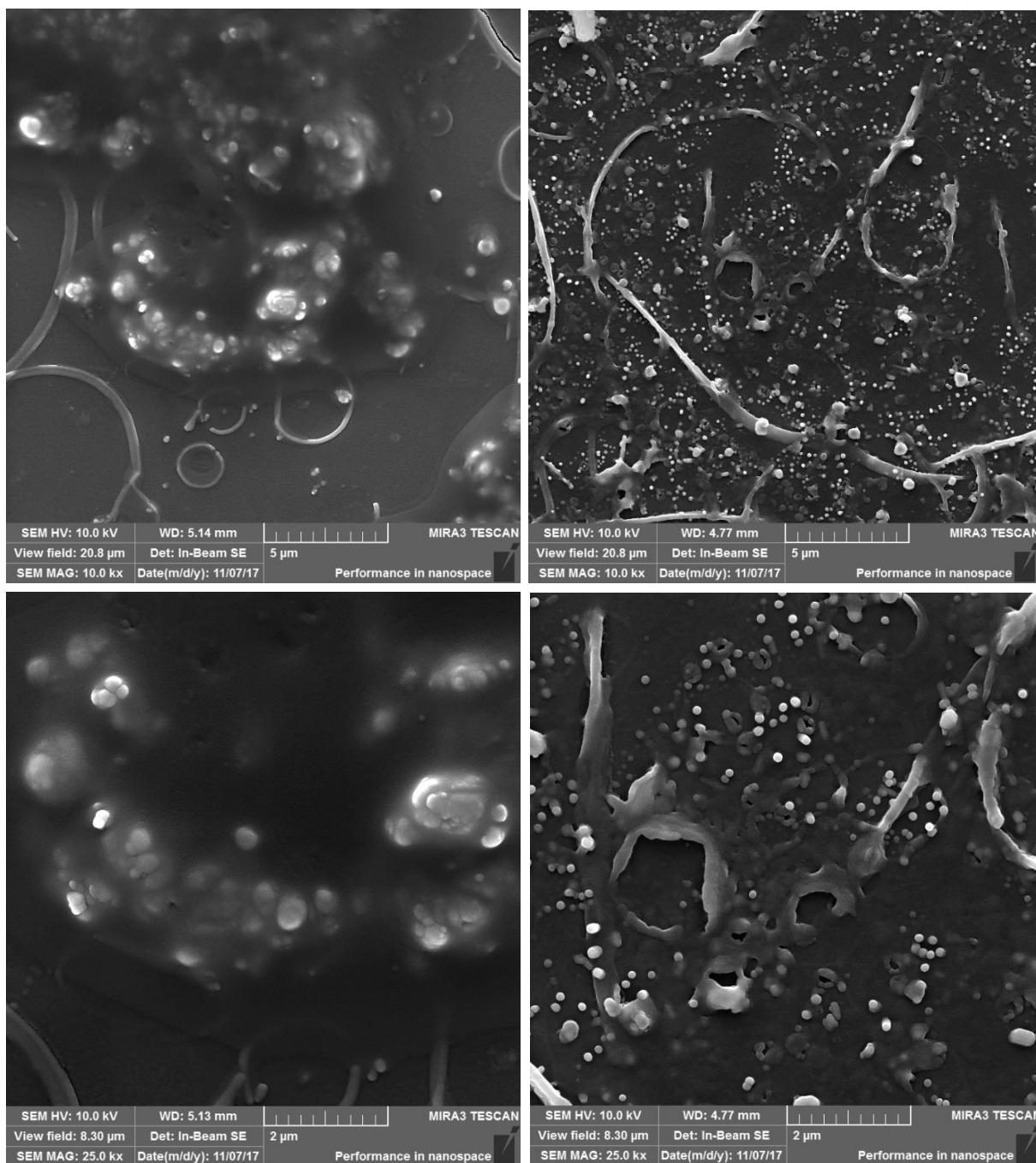
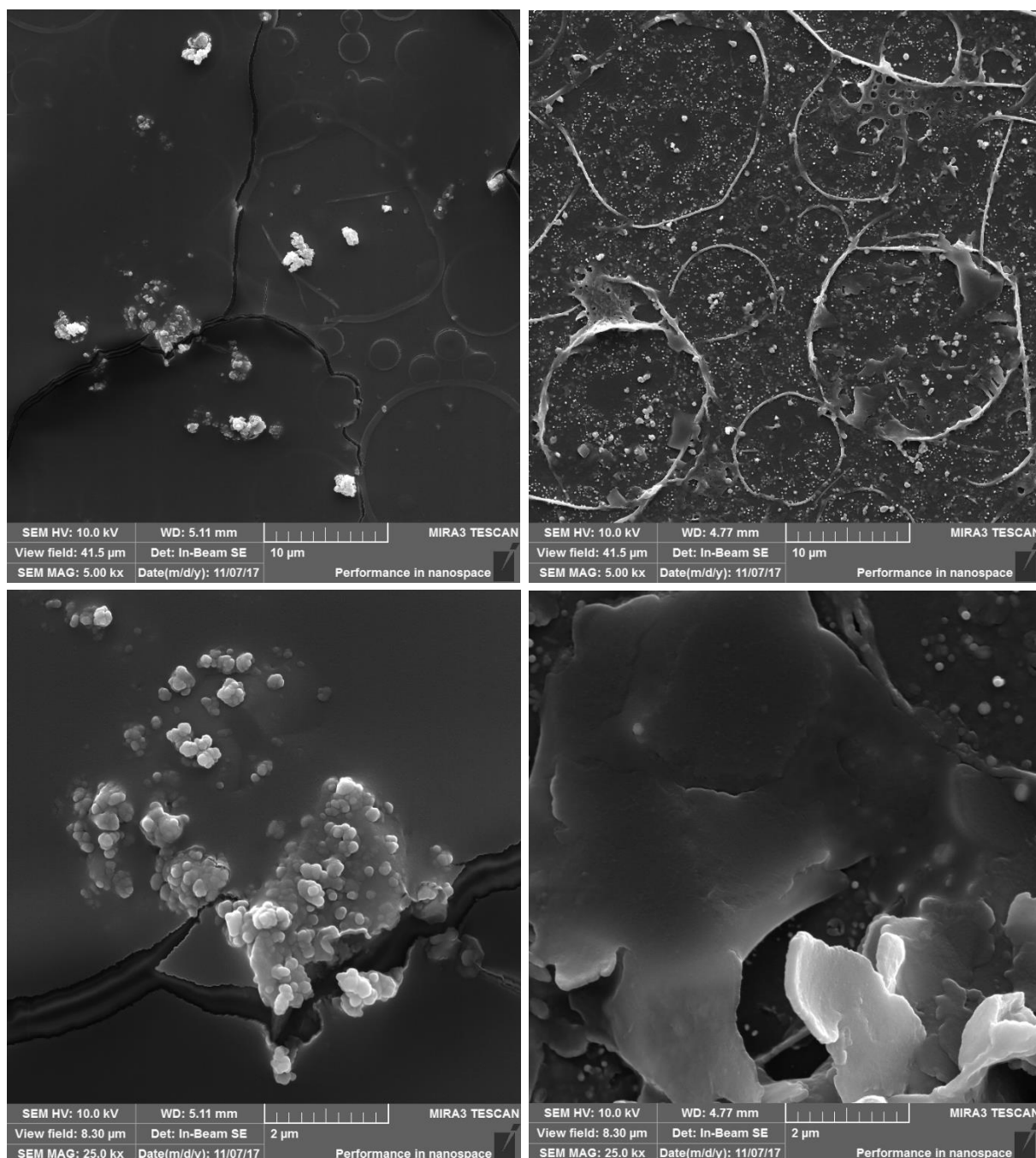
Figura 49 - Imagens de MEV, à esquerda da amostra Au_{5x10-3}QP₅ e à direita da amostra Au_{5x10-3}TP₅.

Figura 50 - Imagens de MEV da amostra Au_{5x10-3}QP₅, à esquerda, e à direita da amostra Au_{5x10-3}TP₅.



Em ambas as rotas foi possível observar a presença dos filmes de polímero recobrendo as AuNPs, sendo que a amostra Au_{5x10-3}TP₅ (proveniente da rota térmica) apresentou o filme de LaPPS79 de aparência mais fina por conta das AuNPs sintetizadas por essa rota serem menores e mais distribuídas no substrato de sílica. Paralelamente, notou-se que o filme de polímero depositado sobre a amostra

Au_{5x10-3}QP₅ mostrou-se de aparência mais espessa, sendo possível identificar regiões com aglomerações de AuNPs recobertas por polímero. Além disso, marcas circulares foram observadas em ambos os filmes provenientes da possível formação de bolhas no filme do LaPPS79 seguida pela secagem rápida do solvente.

Completando as imagens, foram feitas leituras de ambas as amostras utilizando espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para verificar a distribuição elementar. A Figura 51 mostra a imagem da amostra Au_{5x10-3}QP₅ na qual foram obtidos o espectro de EDS (Figura 52) e as imagens de distribuição elementar (Figura 53).

Figura 51 - Imagem de MEV da amostra Au_{5x10-3}QP₅ para qual foram obtidos o espectro de EDS e imagens de distribuição elementar.

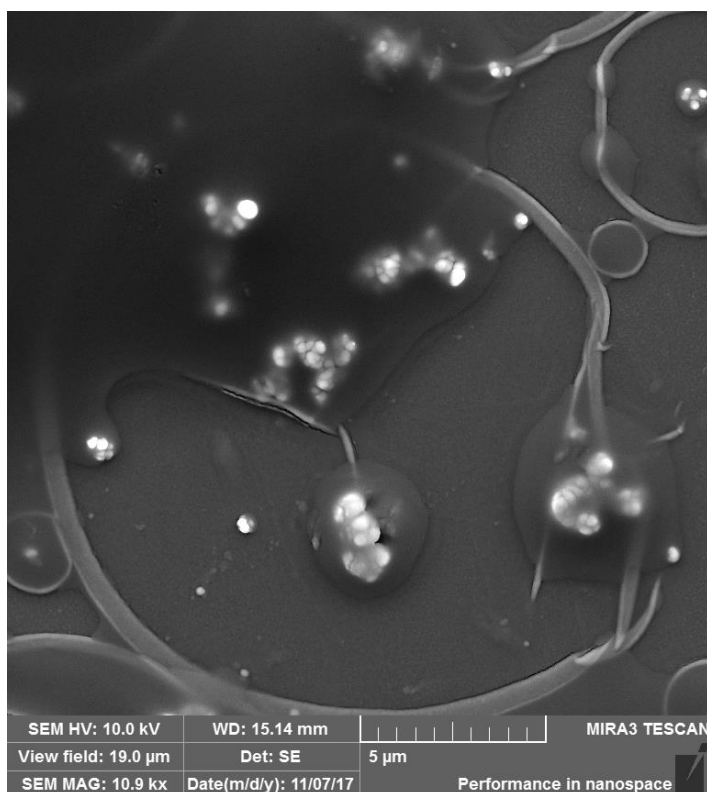
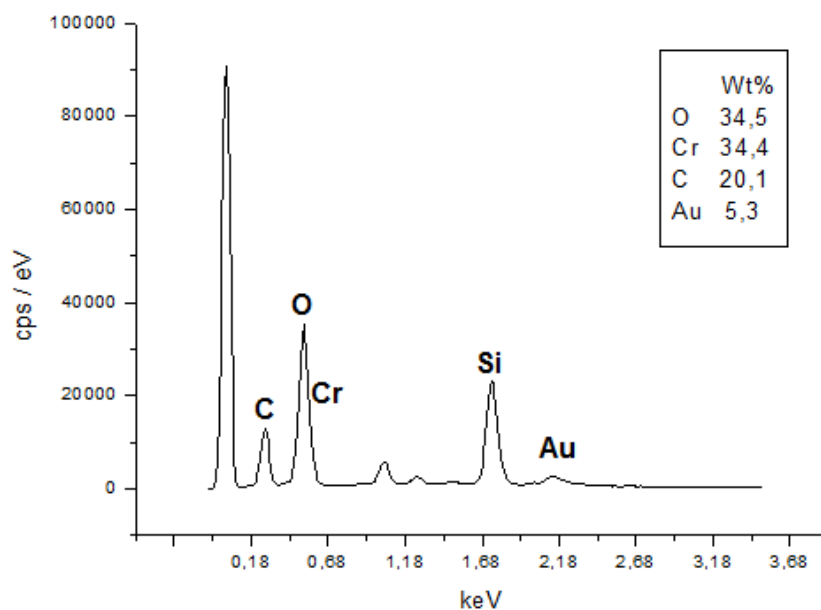
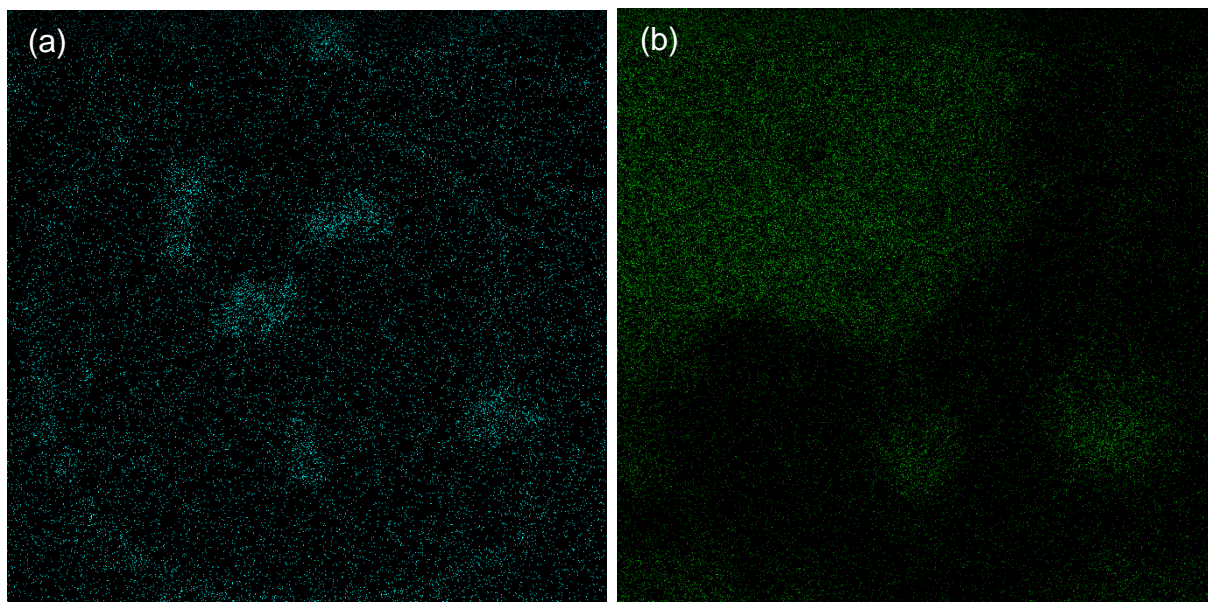


Figura 52 - Espectro de EDS da amostra Au_{5x10-3}QP₅.Figura 53 - Imagem de distribuição elemental da amostra Au_{5x10-3}QP₅ para (a) ouro e (b) carbono.

A partir do espectro de EDS, verificou-se, além da presença de cromo (proveniente da metalização), silício e oxigênio, os sinais referentes ao carbono (proveniente do polímero) e ouro (proveniente das NPs). Esse dado pôde ser

confirmado com as imagens de distribuição elementar que evidenciaram a presença de ouro nas regiões de maior aglomeração das AuNPs e carbono na região do filme do LaPPS79 encobrendo as NPs.

De forma semelhante, a Figura 54 mostra a imagem da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_5$ para a qual foram obtidos o espectro de EDS e a imagens de distribuição elementar, conforme Figuras 55 e 56, respectivamente.

Figura 54 - Imagem de MEV da amostra $Au_{5 \times 10^{-3}}TP_5$ para qual foram obtidos o espectro de EDS e imagens de distribuição elementar.

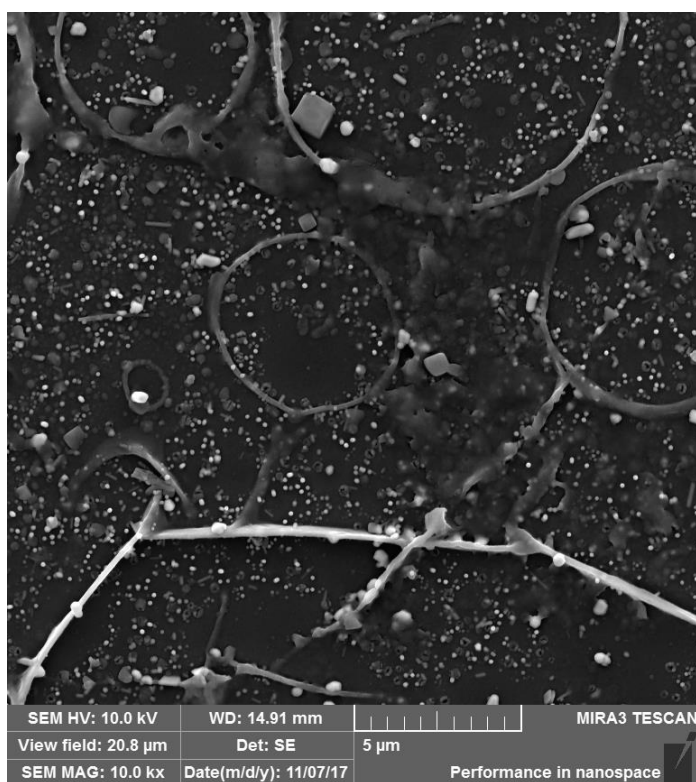
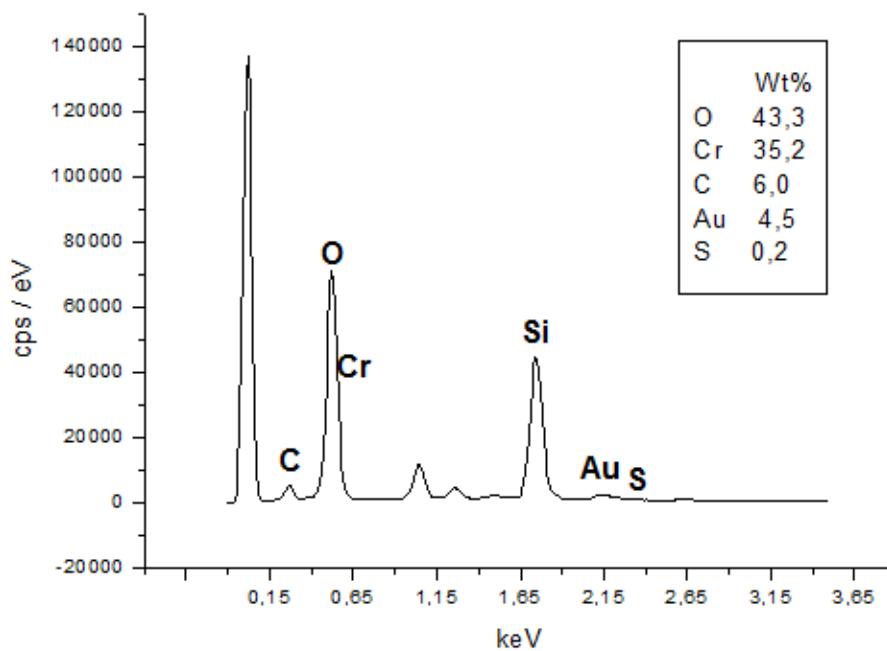
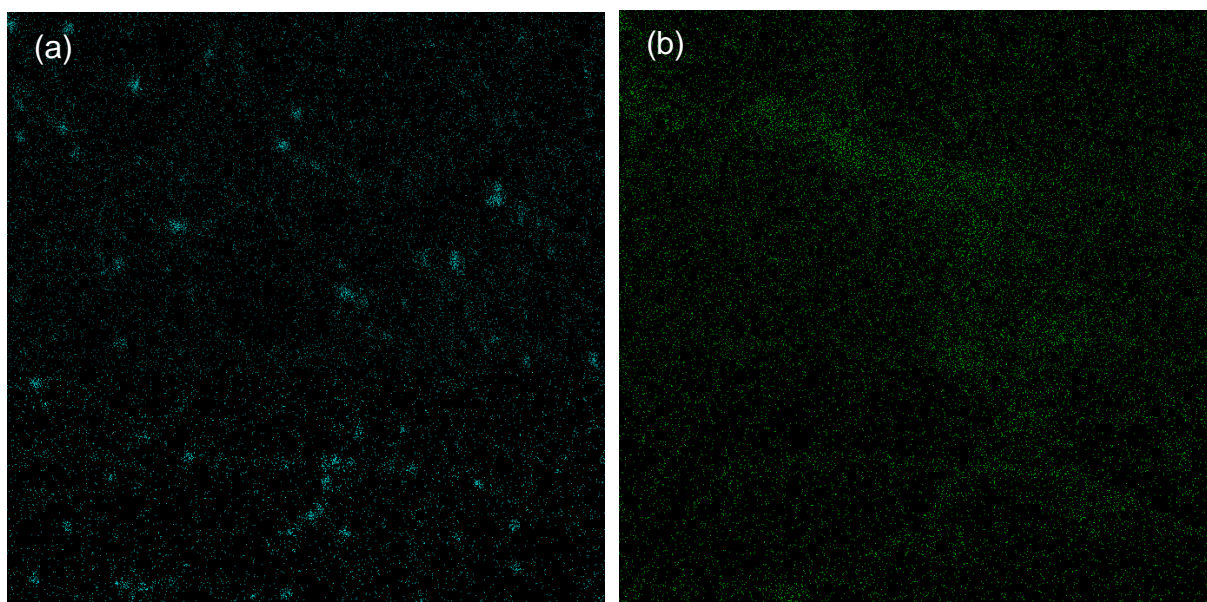


Figura 55 - Espectro de EDS da amostra Au_{5x10-3}TP₅.Figura 56 - Imagem de distribuição elemental da amostra Au_{5x10-3}TP₅ para (a) ouro e (b) carbono.

No espectro de EDS foi possível verificar a presença de carbono, ouro e enxofre, sendo o primeiro e o último provenientes do polímero. Além disso, foi

verificada a presença de cromo (proveniente da metalização), silício e oxigênio (provenientes do substrato e, o último, também da possível secagem incompleta do solvente). Nas imagens de distribuição elementar, foi possível verificar a presença de ouro (nas regiões onde se encontram as NPs) e carbono (na região de maior concentração de polímero).

Diante do exposto até o momento, fica claro o sucesso na obtenção de filmes de AuNPs através de duas rotas distintas, resultando em filmes com características diferentes e, ainda, o sucesso na obtenção dos nanocompósitos destes filmes com polímero luminescente LaPPS79. Em função da proposta inédita de obtenção de filme de NPs via pirólise dos precursores ser viável, ainda existem alguns estudos necessários para que o sistema seja completamente descrito. Entretanto, os resultados obtidos até o momento são extremamente promissores no que diz respeito à qualidade e estabilidade nos filmes obtidos, mostrando um novo caminho para preparação de materiais com aplicação potencial em dispositivos como sensores, emissores de luz e fotovoltaicos.

6 CONCLUSÃO

Com relação à síntese das AuNPs, ambas as rotas (química e térmica) foram bem-sucedidas, resultando em nanopartículas com características distintas. A rota química já era bem estabelecida no GQNano – UTFPR e o objetivo do trabalho de realizar a comparação entre a rota já estabelecida e a rota inédita (rota térmica) foi atingido com sucesso. A rota térmica mostrou ser uma forma otimizada de síntese das AuNPs em substrato de sílica, uma vez que o agente silanizante (APTES) também foi utilizado como agente redutor mediante tratamento térmico e pirólise, cessando o uso e descarte de reagente redutor. Além disso, a utilização de temperatura no processo redutivo deu origem a AuNPs menores, mais cristalinas, com distribuição de tamanhos mais uniforme, com filmes homogêneos e reprodutíveis. Tais resultados são promissores quando se diz respeito à aplicação das AuNPs da rota térmica em sensores óticos, uma vez o controle no crescimento das NPs, a reprodutibilidade das amostras e a síntese otimizada e simplificada são características importantes para o desenvolvimento de dispositivos óticos eficientes.

A deposição do polímero LaPPS79, sintetizado e cedido pelo LaPPS – UFPR, sobre os filmes de AuNPs resultou em um nanocompósito polimérico com características provenientes da sinergia entre os materiais. Através da espectroscopia UV-Vis, foi possível verificar deslocamento e intensificação da banda *plasmon* do ouro por conta da interação das NPs com o polímero através do grupamento tiol. Ademais, as imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão forneceram informações sobre a homogeneidade dos filmes de nanocompósito e evidenciaram a alta organização do polímero após junção com as AuNPs, sugerindo que houve indução da organização por parte das NPs. Tais resultados são promitentes para aplicação em sensores óticos com o intuito de agregar seletividade a um futuro sensor por meio da interação entre um possível analito de interesse e o polímero e de intensificar o sinal transmitido pela fibra ótica.

7 REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L.; Electroluminescent polymers. **Progress in polymer science**, v. 28, p. 875-962, 2002.
- ANKER, J. N.; HALL, W. P.; LYANDRES, O.; SHAH, N. C.; ZHAO, J.; DUYNE, R. P. V.; Biosensing with plasmonic nanosensors, **Nature Materials**, v. 7, p. 442-453, 2008.
- ATWATER, H. A.; The promise of plasmonics. **Scientific American**, v. 296, n. 4, p. 56-63, 2007.
- BALAZS, A. C.; EMRICK, T.; RUSSELL, T. P.; Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, **Science**, v. 314, p. 1107-1110, 2006.
- BEDÊ, P. M.; **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas**. 2010. 73 f. Dissertação de Mestrado (Ciência de Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ. 2010.
- CASANOVA, M. C. R.; **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87f. Dissertação de Mestrado (Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.
- COUTO, G. G.; **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. 2006. 127 f. Dissertação de Mestrado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2006.
- DENG, T.; HOEVEN, J. E.S. van der; YALCIN, A. O.; ZANDBERGEN, H. W.; HUIS, M. A. van; BLAADEREN, A. van; Oxidative etching and metal overgrowth of gold nanorods within mesoporous silica shells. **Chemistry of materials**, v. 27, p. 7196-7203, 2015.
- DHUMALE, V. A.; GANGWAR, R. K.; SHAH, P. V.; BHORASKAR, I. S. M.; SHARMA, R. B.; Synthesis of cube-shaped gold nanostructured by electron irradiation. **Material Letters**, v. 65, p. 1605-1607, 2011.
- EPIFANI, M.; GIANNINI, C; TAPFER, L.; VASANELLE, L.; Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2385-2393, 2000.
- FAN, C.; WANG, J. W.; BAZAN, G. C.; PLAXCO, K. W., HEEGER, A. J.; Beyond superquenching: Hyper-efficient energy transfer from conjugated polymers to gold nanoparticles. **Applied Physical Sciences**, v. 100, n. 11, p. 6297-6301, 2003.
- FRYČOVÁ, M.; SYSEL, P.; KOČÍŘÍK, M.; BRABEC, L.; HRABÁNEK, P.; PROKOPOVÁ, O.; BERNAUER, B., ZIKÁNOVÁ, A. Mixed matrix membranes based

on 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyimides and silicate-1. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. E233-E240, 2012.

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

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

GUAN, Z.; POLAVARAPU, L.; XU, Q.-H.; Enhanced Two-Photon Emission in Coupled Metal Nanoparticles Induced by Conjugated Polymers, **Langmuir**, v. 26, p. 18020-18023, 2010.

GUO, L.; JACKMAN, J. A.; YANG, H.-H.; CHEN, P.; CHO, N.-J.; KIM, D.-H.; Strategies for enhancing the sensitivity of plasmonic nanosensors, **Nano Today**, v. 10, p. 213-239, 2015.

HALL, B. D.; ZANCHET, D.; UGARTE, D.; Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p. 1335-1341, 2000.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.; **Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna**. v. 4, 8 ed, LTC: Rio de Janeiro, 2009.

HEIDEMANN, B. R.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; FABRIS, J.; Plasmonic optical fiber sensitivity in water-based environments. **Applied Optics**, v. 54, p. 8192-8197, 2015.

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

HUTTER, E.; FENDLER, J. H.; Exploitation of localized surface plasmon resonance. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1685-1706, 2004.

JANS, H.; HUO, Q.; Gold nanoparticle-enable biological and chemical detection an analysis, **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 2849-2866, 2012.

JATSCKA, J.; DATHE, A.; CSÁKI, A.; FRITZSCHE, W.; STRANIK, O.; Propagating and localized surface plasmon resonance sensing – A critical comparison based on measurements and theory, **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 7, p. 62-70, 2016.

JU, S.; JEONG, S.; KIM, Y.; JEON, P.; HAN, W.-T.; BOO, S.; WATEKAR, P. R.; Development of Au nano-particles cladding-doped optical fiber for surface plasmon resonance sensor applications. In: **SENSORSDEVICES 2012: THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON SENSOR DEVICE TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS**, 3., 2012. **Atas de congresso...** Itália: Roma, 2012. Disponível em: <<http://citeseer.ist.psu.edu/viewdoc/summary?sessionid=FBD55107FCE83B36D4C09DE57295F9B2?doi=10.1.1.972.3412>>. Acesso em 15 mar. 2017.

JU, S.; JEONG, S.; KIM, Y.; LEE, S.-H.; LINGANNA, K.; KIM, C. J.; HAN, W.-T.; Effect of heat treatment of optical fiber incorporated with Au nano-particles on surface plasmon resonance. **Optical materials express**, v. 5, n. 6, p. 1440-1449, 2015.

JU, S.; WATEKAR, P. R.; KANG, S. G.; CHUNG, J.-K.; KIM, C. J.; HAN, W.-T.; Effect of TEOS addition on formation of Au metal nano-particles in the Au-doped optical fiber and its optical nonlinearity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2578-2582, 2010.

KANG, K. A.; WANG, J.; JASINSKI, J. B.; ACHILEFU, S.; Fluorescence manipulation by gold nanoparticles: from complete quenching to extensive enhancement. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 9, p. 16-29, 2011.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C.; The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, p. 668-677, 2003.

LEE, J.; GOVOROV, O.; DULKA, J.; KOTOV, N. A. Bioconjugates of CdTe nanowires and Au nanoparticles: plasmon-exciton interactions, luminescence enhancement and collective effects. **Nano letters**, v. 4, p. 2323-2330, 2004.

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.

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

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.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G.; Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, **Annu. Rev. Mater. Sci**, v. 30, p. 545-610, 2000.

NIE, S.; EMORY, S. R.; Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, **Science**, v. 275, p. 1102-1106, 1997.

NIST. National Institute of Standards and Technology. 1-Propamine,3-(triethoxysilyl). Publicado em 2011 pela Secretaria do Comércio dos Estados Unidos, Estados Unidos da América. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-aminopropyltriethoxysilane&Units=SI>> . Acesso em 11 mai 2017.

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. 131 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2005.

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

OLIVEIRA, H. P. M. de; COSSIELO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD, L.; Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 227-286, 2006.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F.; **Técnicas de Análise Microstrutural**. São Paulo: Hermus, 1986.

PARK, J. H.; LIM, Y. T.; PARK, O. O.; KIM, J. K.; YU, J-W.; KIM, Y. C.; Polymer/Gold Nanoparticle Nanocomposite Light-Emitting Diodes: Enhancement of Electroluminescence Stability and Quantum Efficiency of Blue-Light-Emitting Polymers, **Chem. Mater.**, v. 16, p. 688-692, 2004.

PARK, J. H.; LIM, Y. T.; PARK, O. O.; KIM, Y. C.; Enhancement of Photostability in Blue-Light-Emitting Polymers Doped Gold Nanoparticles, **Macromol. Rapid. Commun.**, v. 24, p. 331-334, 2003.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL, Y. J.; Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. **Langmuir**, v. 24, p. 12963-12971, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, J. C.; **Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos**. 2016. 127 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2016.

QUINA, F.; Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos, **Química Nova**, v. 27, 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.

RODRIGUES, A. De G.; GALZERANI, J. C.; Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309-4318, 2012.

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.

SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M.; Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing, **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2739-2779, 2012.

SAHU, D.; CHU, H-C.; YANG, P-J.; LIN, H-C.; Surface Modification of Gold Nanorods by Grafting Fluorene-Based Conjugated Copolymers Containing Thiol-Pendants, **Macromol. Chem. Phys**, v. 213, p. 1550-1558, 2012.

SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A.; O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas, **Química Nova**, v. 29, p. 805-810, 2006.

SHANG, L.; QIN, C.; WANG, T.; WANG, M.; WANG, L.; DONG, S.; Fluorescent Conjugated Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles for Sensitive and Selective Detection of Cysteine, **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 13414-13417, 2007.

SILVA, H. V. C.; **Funcionalização de Polímero Conjugado como Agente Passivante em Nanopartículas Metálicas**. 2017. 25f. Relatório Final (Iniciação Científica) – Universidade Federal do Paraná – PR. 2017.

STUPP, S.; Introduction: Functional Nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1023-1024, 2005.

SU, S.; WU., W.; GAO, J.; LU, J.; FAN, C; Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring, **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 18101-18110, 2012.

SUN, X.; DONG, S.; WANG, E.; One-Step Preparation and Characterization of Poly(propyleneimine) Dendrimer-Protected Silver Nanoclusters, **Macromolecules**, v. 37, p. 7105-7108, 2004.

SUN, X.; JIANG, X.; DONG, S.; WANG, E.; One-Step Synthesis and Size Control of Dendrimer-Protected Gold Nanoparticles: A Heat-Treatment-Based Strategy, **Macromol. Rapid. Commun.**, v. 24, p. 1024-1028, 2003.

SUN, X.; WEI, W.; Electrostatic-Assembly-Driven Formation of Micrometer-Scale Supramolecular Sheets of (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APTES)-HAuCl₄ and Their

Subsequent Transformation into Stable APTES Bilayer-Capped Gold Nanoparticles through a Thermal Process, **Langmuir**, v. 26, p. 6133-6135, 2010.

SZUNERITS, S.; BOUKHERROUB, R.; Sensing using localized surface plasmon resonance sensors, **Chem. Comm.**, v. 48, p. 8999-9010, 2012.

TEIXEIRA, R. R.; **Crescimento de nanocompósitos formados por nanopartículas de prata e o complexo luminescente [Eu(tta)₃(H₂O)₂] ancorados em substrato de sílica para aplicação em sensores ópticos**. 2017. 101f. Dissertação de Mestrado (Química Inorgânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2017.

THAKKAR, K. N.; MHATRE, S. S; PARIKH, R. Y.; Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine**, v. 6, p. 257-262, 2009.

TIPOS DE CABEAMENTO DE REDES. Disponível em <<http://www.nti.ufpb.br/~beti/pag-redes/cabos>> Acesso em 12 jun 2017.

TURCHETTI, D. A.; NOLASCO, M. M.; SZCZARBOWSKI, D.; CARLOS, L. D.; AKCELRUD, L. C.; Light emission of polyfluorene derivative containing complexed europium ions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.17, p. 26238-26248, 2015.

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

XU, S.; YAO, Y.; LI, Z.; ZHANG, H., HUANG, F.; HUANG, W.; Electrochemical rebuilding of pure gold surface into flower-like nanostructured gold films. **Materials Letters**, v. 82, p. 202-204, 2012.

YE, X.; JIN, L., CAGLAYAN, H.; CHEN, J.; XING, G.; ZHENG, C.; DOAN-NQUYEN, V.; KANG, Y.; ENGHETA, M.; KAGAN, C. R.; MURRAY, C. B.; Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p. 2804-2817, 2012.

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

ZENGIN, A.; TAMER, U.; CAYKARA, T.; A new plasmonic device made of gold nanoparticles and temperature responsive polymer brush on silicon substrate, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 215-221, 2015.

ZHANG, Y.; CHU, W.; FOROUSHANI, A. D.; WANG, H.; LI, D.; LIU, J.; BARROW, C. J.; WANG, X.; YANG, W.; New Gold Nanostructures for Sensor Applications: A Review, **Materials**, v. 7, p. 5169-5201, 2014.