

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**MESTRADO EM QUÍMICA**

**Flávia Campos Marques**

**Otimização e caracterização de nanoestruturas de ouro e prata recobertas com uma camada ultrafina de MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>: Uma alternativa para aplicações das técnicas espectroscópicas intensificadas por superfície.**

**Juiz de Fora**

**2018**

**Flávia Campos Marques**

**Otimização e caracterização de nanoestruturas de ouro e prata recobertas com uma camada ultrafina de MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>: Uma alternativa para aplicações das técnicas espectroscópicas intensificadas por superfície.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade

**Juiz de Fora**

**2018**

Dedico este trabalho aos meus pais Renato e Edna, aos meus Irmãos Bruna e Renato Júnior e ao meu namorado Pedro, por todo amor e carinho a mim dedicados e por sempre estarem ao meu lado, e ao meu orientador Dr. Gustavo por sempre me incentivar e motivar a percorrer este caminho com sabedoria. Obrigada pelo voto de confiança!

## AGRADECIMENTOS

O fruto dessa dissertação só foi possível graça à ajuda de vocês que colaboraram de forma direta ou indireta na construção da tese. Obrigada por fazerem parte desta minha jornada e mediante a isto gostaria de agradecer...

Primeiramente agradeço a Deus por me iluminar e me guiar com sabedoria durante essa caminhada.

Aos meus pais Renato e Edna e, aos meus irmãos Renato Júnior e Bruna pelo apoio, paciência e amor a mim dedicado constantemente durante todos esses anos. Obrigada por sempre me incentivar a sonhar e buscar alcançar coisas maiores. Vocês são meu alicerce e fazem com que seja uma pessoa melhor. Amo muito vocês!!!

Ao meu namorado Pedro por todo amor, carinho e compressão dedicados a mim constantemente. Durante esta caminhada você procurou me ajudar de muitas formas e sou eternamente grata por isso. Obrigada!!!

Ao meu orientador prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade que teve grande paciência comigo durante esses dois anos de mestrado, transmitindo de forma clara os seus conhecimentos. Obrigada pela orientação, pelos ensinamentos, mas principalmente pela paciência, motivação, e por ser um orientador muito presente. Agradeço pela oportunidade de conviver e trabalhar com o senhor. Gustavo você é um orientador incrível e um excelente profissional, nunca duvide disso! Muito obrigada, mais uma vez.

À profa<sup>o</sup>. Dra. Celly Izumi e ao prof. Dr. Antônio Sant'Ana por todo apoio durante esses anos no laboratório, contribuindo no desenvolvimento do trabalho. Obrigada!

À profa<sup>o</sup>. Dra. Charlane C. Corrêa pela colaboração na interpretação dos resultados e obtenção das medidas de Difração de Raios X.

Ao prof. Dr. Renato C. Matos e ao aluno de doutorado Gustavo C. Azevedo, da instituição UFJF, pela colaboração na obtenção das medidas de Voltametria Cíclica e auxílio na interpretação dos resultados.

Aos pesquisadores do INMETRO, Dr. Bráulio Archanjo e Dr. Carlos Senna, pela colaboração na interpretação dos resultados e na obtenção das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão. Agradeço pela oportunidade de ser treinada pelos senhores a manusear os equipamentos Tecnai e Magellan.

Aos meus colegas de laboratório: Patrícia Santos, Patrícia Lopes, Débora, Linus Pauling, Gabriela, Luciano, Hudson, Paulo Henrique, William, Pedro, Erix, Tailine, Francielly, Álvaro, Beatriz, Bismark, Moyra, e em especial à Livia e aos colegas que já saíram do grupo

de pesquisa Aline e Tatiane. Obrigada a todos por todo carinho e paciência que tiveram comigo durante esta trajetória, pela ajuda de sempre e pelos momentos de descontração. Tenho um imenso carinho pelos integrantes do grupo LabNano. Foi um prazer trabalhar com vocês! Gostaria de agradecer especialmente Patrícia Santos, Débora e Patrícia Lopes por ouvirem meus desabafos e me apoiarem durante esses anos. Meninas vocês são incríveis e tenho um imenso carinho e consideração por vocês!

Aos amigos físicos Alessandro, Nayton, Bruno e Giovanni, obrigada por me aturar durante esses anos, pelo carinho, pelos momentos de descontração. Tenho um imenso carinho e admiração por vocês.

Ao meu amigo Rodrigo que esteve presente e me apoiando nessa trajetória e sempre motivando a nunca desistir. Você é uma pessoa muito especial para mim. Obrigada pelo carinho.

Aos funcionários de serviços gerais que contribuíram nas limpezas e organizações dos laboratórios. Obrigada!

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro, na forma de uma bolsa de mestrado, no desenvolvimento dessa dissertação.

Às agências de fomento FAPEMIG, CNPq e UFJF pelo apoio de material e pelo auxílio financeiro nas realizações dos trabalhos do grupo.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

## RESUMO

O presente trabalho abrange as sínteses e caracterizações nanobastões de ouro (AuNB) e nanopartículas esféricas de ouro e prata (AuNE e AgNE) recobertos por uma camada ultrafina de óxido de manganês, silício ou titânio. Utilizaram-se para caracterização das camadas dielétricas as técnicas UV-VIS, espectroscopia de absorção no infravermelho, difração raio X (XRD), voltametria cíclica (CV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As nanoestruturas plasmônicas (NP) utilizadas como substratos nas aplicações espectroscópicas são instável na presença de muitos analitos, o que pode levar à agregação e posteriormente à precipitação do material, inviabilizando a caracterização do adsorbato. O recobrimento das NP por camadas dielétricas aumenta fortemente a sua estabilidade estrutural, conservando suas propriedades plasmônicas. Nesse intuito, o escopo desse trabalho visou recobrir os AuNB por  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  e AuNE ou AgNE por  $\text{TiO}_2$  e verificar a sua aplicabilidade nas técnicas espectroscópicas de superfície.

Por meio do deslocamento da banda de ressonância de plasmon de superfície localizado foi possível acompanhar a formação e o aumento da espessura da camada dielétrica adsorvida na interface do metal quando comparados às NP sem recobrimento, que são resultados das mudanças no índice de refração local às NP. A técnica de XRD foi utilizada para confirmar a formação dos materiais híbridos; por essa técnica foram observados halo não-cristalinos atribuídos aos óxidos e picos de difração característicos de nanoestruturas metálicas de Au. Além disso, foi possível caracterizar as NP de Au e Ag com os óxidos por meio da análise por TEM, em que foram observados recobrimentos uniformes das camadas de  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  envolvendo o núcleo metálico com espessuras inferiores a 6 nm. O uso da técnica de CV permitiu verificar que as cascas de óxidos não apresentaram orifícios.

Os materiais híbridos otimizados foram utilizados como substratos espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e fluorescência intensificada por superfície (SEF) para análise de adsorção da molécula IR-820. As medidas SERS utilizando as radiações incidentes 633 e 1064 nm mostraram um aumento significativo nas intensidades relativas de alguns modos vibracionais comparado ao espectro Raman da molécula livre, através dos quais foram realizadas as atribuições dos modos vibracionais. Já as medidas SEF obtidas com a radiação incidente 785 nm, observou-se um aumento da intensidade SEF para espessuras maiores de óxido, atribuídas ao aumento da distância entre adsorbato e a superfície condutora do metal. Além disso, foi estudada por SERS a adsorção de ácido 3-mercaptopropiônico (HMP) e ácido 4-mercaptopbenzoico (HMB) nessas NP recobertas, e através dos resultados foram atribuídos os

modos vibracionais mais significativos. Através dessas atribuições foi possível verificar o sítio de adsorção e a orientação das moléculas HMP e HMB.

Os resultados obtidos confirmaram a formação da camada de óxido envolvendo o núcleo metálico. Além disso, as aplicações dos efeitos SERS e SEF mostraram-se bastante promissoras para os substratos sintetizados.

Palavras-chave: nanoestruturas plasmônicas.  $\text{SiO}_2$ .  $\text{MnO}_2$ .  $\text{TiO}_2$ . SERS. SEF.

## ABSTRACT

The present work covers the syntheses and characterizations of gold nanorods (AuNR) and gold and silver spherical nanoparticles (AuSN and AgSN) coated with ultrathin layers of manganese, silicon or titanium oxide. Dielectric layers were characterized by UV-Vis, infrared absorption spectroscopy, X ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and transmission electron microscopy (TEM) techniques.

Plasmonic nanostructures (PN) which are used as substrates in spectroscopic applications are unstable in the presence of many analytes, thus leading to aggregation and subsequent precipitation. This instability makes the characterization of the adsorbate much more challenging. Coating PN with dielectric layers strongly increases its structural stability, while retaining their plasmonic properties. To this end, the scope of this work was to cover AuNR by ultrathin layers of MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub> and AuNS or AgNS by TiO<sub>2</sub> and verify its applicability in surface spectroscopic techniques.

By means of displacement of the localized surface plasmon resonance band, it was possible to follow the formation and increase of the thickness of the dielectric layer adsorbed at the interface of the metal when compared to PN without coating, which are results of the changes in the local refractive index to PN. The XRD technique was used to confirm the formation of the hybrid materials. It was observed non-crystalline haloes attributed to the oxides and diffraction peaks characteristic of Au metallic nanostructures. Moreover, it was possible to characterize the Ag and Au PN with oxides by means of analysis by TEM, wherein was possible to confirm the presence of uniform layer coatings of MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub> surrounding the metallic core with a thickness below 6 nm. The use of the CV technique allowed verifying that the oxide shells did not have pinholes.

The optimized hybrid materials were used as surface enhanced Raman scattering (SERS) and surface enhanced fluorescence (SEF) substrates for adsorption analysis of the IR-820 molecule. The SERS measurements using incident radiations at 633 and 1064 nm showed a significant increase in the relative intensities of some vibrational modes compared to the Raman spectrum of the free molecule, through which the assignments of the vibrational modes were performed. The SEF measurements obtained with the incident radiation 785 nm showed an increase in the SEF intensity for higher oxide thicknesses, which was attributed to the increase in the distance between adsorbate and the conductive surface of the metal. Moreover, adsorption of the 3-mercaptopropionic acid (MPA) and 4-mercaptopbenzoic acid (MBA) molecules in these NP

coated was studied using SERS. It was possible to identify and assign the most significant vibrational modes and confirm the adsorption site of MPA and MBA molecules.

The results confirmed the successful formation of the oxide layers surrounding the metallic cores. Finally, the applications of the SERS and SEF effect have shown to be very promising for the synthesized substrates.

Keywords: Plasmonic nanostructures. SiO<sub>2</sub>. MnO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub>. SERS. SEF.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície localizado.....	20
Figura 2- (a) e (b) Esquema ilustrativo da excitação LSPR das AuNE e dos AuNB; espectro de extinção para (c) AuNE e (d) para os AuNB.....	24
Figura 3- Esquema ilustrativo da interação eletrônica da molécula com as NP.....	27
Figura 4- Intensificação do campo elétrico para uma AuNE@Pt. ....	28
Figura 5- Representação da (a) parte real, (b) imaginária e (c) fator de qualidade de diferentes metais.....	30
Figura 6- Esquema ilustrativo da distância do fluoróforo em relação a superfície da NP para o aumento da intensidade SEF.....	32
Figura 7- Espectro de extinção de AuNB (a) utilizando CTAB da marca Sigma, produto H5882; (b) síntese realizada em banho-maria sem circulação de água utilizando CTAB da marca Fluka, produto 52370.....	43
Figura 8- Espectro de extinção de AuNB sintetizados em banho termostático com circulação de água.....	45
Figura 9- (a) Microscopia eletrônica de varredura para os AuNB; (b) histograma para o comprimento longitudinal dos AuNB. ....	46
Figura 10- (a) Espectro de extinção para os AuNB@MnO <sub>2</sub> ; (b) Expansão dos espectros de extinção do item (a) na região da banda LSPT dos AuNB@MnO <sub>2</sub> para realçar a mudança com o tempo de reação. ....	47
Figura 11- (a) Espectro de extinção para os AuNB@MnO <sub>2</sub> em diferentes concentrações de permanganato de potássio, (b) espectro de extinção ampliado na região da banda LSPRL, (c) gráfico do máximo de extinção LSPRL dos AuNB@MnO <sub>2</sub> em função da concentração inicial de permanganato de potássio.....	48
Figura 12- Representação esquemática da retirada do CTAB e recobrimento por MnO <sub>2</sub> . ....	49
Figura 13- Espectro de extinção da suspensão coloidal dos AuNB puro e dos AuNB em pH = 10 aquecido a 60°C por 2h. ....	50
Figura 14- Espectros de absorvância no infravermelho da molécula HMP adsorvida em AuNB livres ou AuNB@MnO <sub>2</sub> . ....	51
Figura 15- Voltametria cíclica para (a) os AuNB de superfícies livres e os AuNB@MnO <sub>2</sub> em diferentes espessuras; (b) branco com MnO <sub>2</sub> . ....	53
Figura 16- Difractogramas de raios X para os AuNB e AuNB@MnO <sub>2</sub> preparado numa concentração 534 $\mu\text{mol L}^{-1}$ .....	55

Figura 17- Microscopia Eletrônica de Transmissão para os AuNB@MnO <sub>2</sub> com adição e 174 μmol L <sup>-1</sup> .....	56
Figura 18- Espectro de absorção da solução aquosa IR-820.....	57
Figura 19- Espectro SEF da molécula IR-820 1×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> adsorvida nos AuNB@MnO <sub>2</sub> em espessuras diferentes.....	58
Figura 20- Espectros SERS e Raman da solução aquosa IR-820 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> com radiação incidente (a) 633 nm e (b) 1064 nm.....	61
Figura 21- Representação da molécula IR-820.....	62
Figura 22- Espectros SERS dos AuNB e AuNB@MnO <sub>2</sub> em diferentes concentrações de permanganato de potássio utilizando molécula prova HMP 1,0 mmol L <sup>-1</sup> , juntamente com espectro Raman do HMP líquido ambos com radiação incidente 1064 nm.....	63
Figura 23- (a) Espectros de extinção para os AuNB@SiO <sub>2</sub> em diferentes tempo de reação e (b) espectro ampliando da banda LSPRL.....	66
Figura 24- Representação esquemática da retirado do CTAB sendo substituído por uma camada ultrafina de SiO <sub>2</sub> .....	67
Figura 25- Difratoogramas de raios X para os AuNB@SiO <sub>2</sub> usando uma concentração final silicato de sódio 7,07×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	68
Figura 26- Espectros SEF e Raman da solução aquosa IR-820 1,0×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . Para o espectro SEF foram utilizados diferentes espessuras de óxidos silício.....	70
Figura 27- Espectros SERS e Raman da solução aquosa IR-820 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	71
Figura 28- (a) Espectro de extinção para a síntese AuNB@SiO <sub>2</sub> em diferentes concentrações de silicato de sódio e (b) espectro ampliando da banda LSPRL.....	73
Figura 29- Espectros de extinção em diferentes etapas de reação na obtenção AuNB@SiO <sub>2</sub> .....	74
Figura 30- Voltametria cíclica para os AuNB de superfícies livres e AuNB@SiO <sub>2</sub> utilizando uma concentração final da solução de silicato de sódio 17,69×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	75
Figura 31- Difratoogramas de raios X para AuNB@SiO <sub>2</sub> utilizando uma concentração final da solução de silicato de sódio 17,69×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	77
Figura 32- (a) Micrografia Eletrônica de Transmissão para os AuNB@SiO <sub>2</sub> e (b) espectros EDX para os pontos marcados no item (a). Note que a cor dos espectros EDX serve para correlacionar com a cor dos pontos marcados na micrografia do item (a).....	78
Figura 33- Espectros SERS da molécula IR-820 1×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> adsorvidas em AuNB@SiO <sub>2</sub> utilizando diferentes concentrações de silicato e espectro Raman da solução IR-820 1×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> , ambos com radiação incidente 1064 nm.....	79

Figura 34- Espectros Raman da solução aquosa ácido 4- mercaptobenzoico $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> e espectro SERS na mesma concentração para os AuNB e AuNB@SiO <sub>2</sub> em espessuras diferentes, ambos com radiação incidente 1064 nm.....	81
Figura 35- Espectro de extinção para as (a) AuNE em concentrações diferentes de citrato de sódio e (b) AgNE.....	82
Figura 36- Microscopia eletrônica de varredura para as AuNE com adição (a) 1000 µL e (b) 500 µL de citrato de sódio.....	83
Figura 37- Histograma da distribuição de tamanho das AuNE com adição (a) 1000 µL e (b) 500 µL de citrato de sódio.....	84
Figura 38- (a) Microscopia eletrônica de varredura para as AgNE e (b) histograma da distribuições de tamanhos das AgNE.....	85
Figura 39-Espectro de extinção para as (a) AuNE e AuNE@TiO <sub>2</sub> ; (b) AuNB e AuNB@TiO <sub>2</sub> ; (c) AgNE e AgNE@TiO <sub>2</sub> .....	86
Figura 40- Voltametria cíclica para os AgNE de superfícies livres e os AgNE@TiO <sub>2</sub> para (a) 1° ciclo e (b) 10° ciclo.....	87
Figura 41- Voltametria cíclica para os AuNE de superfícies livres e os AgNE@TiO <sub>2</sub> .....	88
Figura 42- (a) Difratoogramas de raios X para AuNB@TiO <sub>2</sub> em diferentes temperatura de calcinação 100, 300 e 600 °C e (b) comparação do difratograma de raio X há 600°C com o arquivo simulado CIF do Au e TiO <sub>2</sub> anatásio.....	89
Figura 43-(a) e (b) Microscopia eletrônica de varredura obtida para as AuNE@TiO <sub>2</sub> sem tratamento térmico.....	90
Figura 44- Microscopia Eletrônica de Transmissão para as (a), (b)AgNE@TiO <sub>2</sub> em magnificações diferentes e (c) para as AuNE@TiO <sub>2</sub> , ambas as amostras foram preparadas sem tratamento térmico.....	91
Figura 45- Espectro Raman para AuNB@TiO <sub>2</sub> sólido calcinado à 600°C.....	92
Figura 46- Espectro SERS da molécula HMP $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> adsorvido em AgNE ou AgNE@TiO <sub>2</sub> com radiação incidente 1064 nm.....	93
Figura 47- Espectro de fluorescência intensificada por superfície da molécula IR-820 $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> adsorvida em AuNE@TiO <sub>2</sub> .....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Volumes de $\text{KMnO}_4$ e $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ adicionados na síntese para obtenção de diferentes espessuras de $\text{MnO}_2$ .....	38
Tabela 2- Fator de intensificação analítico calculado para diferentes espessuras de $\text{MnO}_2$ .....	59
Tabela 3- Atribuições e números de onda das bandas Raman e SERS observadas para o ácido 3-mercaptopropiônico. ....	64
Tabela 4- Fatores de intensificação analíticos estimados com o avanço da reação. ....	69

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

v- estiramento

$\delta$ - deformação angular no plano

A- *anti*

G- *gauche*

HMB- ácido 4-mercaptobenzoico

HMP- ácido 3-mercaptopropiônico

APTMS- aminopropiltrimetoxisilano

AuNE- nanopartículas esféricas de ouro

AuNE@TiO<sub>2</sub>- nanopartículas esféricas de ouro recobertos com óxido de titânio

AuNB@MnO<sub>2</sub>- nanobastões de ouro recobertos com óxido de manganês

AuNB@SiO<sub>2</sub>- nanobastões de ouro recobertos com óxido de silício

AgNE- nanopartículas esféricas de prata

AgNE@TiO<sub>2</sub>- nanopartículas esféricas de prata recobertos com óxido de titânio

NP- nanoestruturas plasmônicas

CTAB- brometo de hexadeciltrimetilamônio

LSPR- ressonância de plasmon de superfície localizado

LSPRT- ressonância de plasmon de superfície localizado transversal

LSPRL- ressonância de plasmon de superfície localizado longitudinal

SERS- espalhamento Raman intensificado por superfície

SEF- fluorescência intensificada por superfície

BV- banda de valência

BC- banda de condução

HOMO- orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO- orbital molecular desocupado de menor energia

CV- voltamograma cíclico

XRD- difração de raios X

TEM- microscopia eletrônica de transmissão

EDX- dispersão em energia de raio X

SEM- microscopia eletrônica de varredura

UV-VIS- ultravioleta-visível

FIA- fator de intensificação analítico

CIF- arquivos de informações cristalográficas

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.</b> .....	<b>18</b>
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO. ....	18
1.2. NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS. ....	19
1.3. ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE. ....	25
1.4. FLUORESCÊNCIA INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE.....	31
<b>2. OBJETIVOS.</b> .....	<b>34</b>
3.1. REAGENTES. ....	35
3.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO. ....	35
3.2.1. Nanopartículas esféricas de ouro (AuNE). ....	35
3.2.2. Nanobastões de ouro (AuNB).....	35
3.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PRATA (AgNE). ....	36
3.4. RECOBRIMENTO DAS NANOESTRUTURAS POR CAMADAS ULTRAFINAS DE ÓXIDOS. ....	36
3.4.1. Óxido de silício.....	36
3.4.2. Óxido de manganês. ....	37
3.4.3. Óxido de titânio. ....	38
3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS. ....	38
3.5.1. Espectroscopia de absorção no UV-VIS. ....	38
3.5.2. Espectroscopia Raman.....	39
3.5.3. Espectroscopia no Infravermelho. ....	39
3.5.4. Difração de raios X de policristais. ....	40
3.5.6. Voltametria cíclica.....	40
3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura. ....	41
3.5.8. Microscopia eletrônica de transmissão.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.</b> .....	<b>42</b>
4.1. OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE NANOBASTÕES DE OURO.....	42
4.2. RECOBRIMENTO DOS NANOBASTÕES DE OURO COM UMA CAMADA ULTRAFINA DE ÓXIDO DE MANGANÊS. ....	46
4.2.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.....	46

4.2.2. Estudo da compactação da sobrecamada de MnO <sub>2</sub> por espectroscopia no infravermelho e voltametria cíclica.....	50
4.2.3. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. .	54
4.2.4. Espectroscopias intensificadas (SERS E SEF).....	56
4.3. RECOBRIMENTO DOS NANOBASTÕES DE OURO COM UMA CAMADA ULTRAFINA ÓXIDO DE SILÍCIO.....	65
4.3.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.....	65
4.3.2. Caracterização por difratometria de raios X.....	67
4.3.3. Espectroscopias intensificadas (SERS E SEF) utilizando uma concentração final de silicato de sódio 7,07×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	69
4.3.4. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS de AuNB@SiO <sub>2</sub> obtidos com concentrações elevadas de silicato de sódio. ....	72
4.3.5. Estudo da compactação da sobrecamada de SiO <sub>2</sub> por voltametria cíclica. ....	74
4.3.6. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. .	76
4.3.7. Estudo espectroscópico da adsorção da molécula IR-820 e ácido 4- mercaptobenzoico em AuNB@SiO <sub>2</sub> .....	78
4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO E PRATA. ....	81
4.4.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.....	81
4.4.2. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	82
4.5. RECOBRIMENTO DAS NANOESTRUTURAS DE OURO E PRATA COM UMA CAMADA ULTRAFINA ÓXIDO DE TITÂNIO. ....	85
4.5.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.....	85
4.5.2. Estudo da compactação da sobrecamada de TiO <sub>2</sub> por voltametria cíclica. ....	87
4.5.3. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. .	88
4.5.4. Estudo espectroscópico das AuNE@TiO <sub>2</sub> . ....	91
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>106</b>

## 1. INTRODUÇÃO.

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.

Pesquisas voltadas para o uso e aplicação de nanoestruturas plasmônicas (NP) têm sido realizadas desde o século XIX. O grande interesse em NP advém das suas propriedades superficiais, tais como: oscilação coletiva dos elétrons livres na superfície do metal (KELLY et al., 2003; XIA; CAMPBELL, 2007), mudanças no desempenho espectroscópico (MOSKOVITS, 2005) e grande área superficial frente ao seu pequeno tamanho (COBLEY et al., 2011). Além disso, as NP possuem características que influenciam em suas propriedades e permitem uma ampla gama de aplicações, como a morfologia, tamanho e funcionalização da superfície (CREAGER; STEIGER, 1995; SKRABALAK et al., 2007).

O uso dessas NP vem ocorrendo sem conhecimento científico de suas dimensões desde os tempos antigos no império Romano como, por exemplo, na taça de Licurgo (século IV *a.C.*) e vitrais de igrejas desse período. Pequenos fragmentos de vidro da taça de Licurgo foram analisados através de um microscópio eletrônico, e verificou-se a presença de NP Au, Ag e Cu dopando sua matriz de vidro (FREESTONE et al., 2007). A taça de Licurgo é conhecida por alterar sua cor de verde para vermelho na incidência e reflexão da luz. Essas mudanças observadas derivam das propriedades ópticas e físico-química das NP.

No século XIX, as NP ganharam a atenção de Faraday após sintetizar NP de Au. Em seu experimento Faraday reduziu os íons tetracloroaurato (III) com fósforo. Além disso, Faraday estudou o comportamento óptico das NP de Au com a incidência de luz (FARADAY, 1857). Posteriormente, as NP de Au foram aprimoradas por Turkevich e colaboradores, reduzindo os íons tetracloroaurato (III) com citrato de sódio (TURKEVICH; COOPER; HILLIER, 1951). As NP de Au foram novamente aperfeiçoadas por Frens em 1973, controlando o tamanho das NP esféricas com concentrações diferentes de citrato de sódio no meio reacional (FRENS, 1973). Para a comunidade científica, os trabalhos de Faraday e Turkevich abriram caminho para o aprimoramento e estudos de novas NP.

NP de diferentes morfologias e tamanhos apresentam uma diversidade de cores, que são consequência das oscilações coletivas dos elétrons livres em ressonância com diferentes comprimentos de onda incidentes, denominada de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) (CAO et al., 2018; LIZ-MARZ, 2004;

WILLETS; VAN DUYN, 2007; XIA; CAMPBELL, 2007). Uma das consequências da LSPR é a grande intensificação do campo eletromagnético local nas proximidades das NP, que são essenciais para aplicações em técnicas espectroscópicas intensificadas por superfície (CAO et al., 2018; KELLY et al., 2003).

Para a preparação das NP de diferentes morfologias, como: esférica (FRENS, 1973), em forma de bastões (NIKOBAKHT; EL-SAYED, 2003), triangulares (SUN; MAYERS; XIA, 2003), cúbicas (SKRABALAK et al., 2007), etc. é necessário o uso de estabilizantes superficiais para a obtenção de NP estáveis e com baixa dispersão de tamanho. No entanto, as NP são termodinamicamente instáveis na presença de um analito em suspensão coloidal, resultado da desestabilização superficial, o que pode ocasionar a interação com outras partículas do meio e levar à agregação e subsequentemente à precipitação. A estabilidade das NP é essencial para as aplicações que se baseiam nas propriedades ópticas e plasmônicas para tornar as análises reproduzíveis. Atualmente, o grande desafio consiste em sintetizar NP estáveis e monodispersas, tanto com relação à forma quanto ao tamanho.

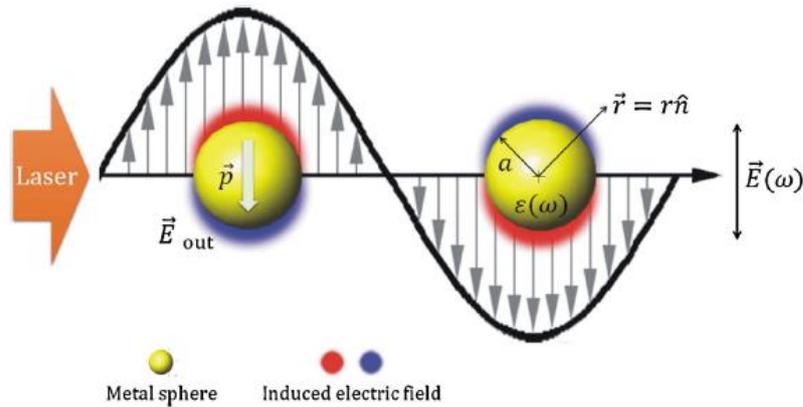
Em 2010, Li e colaboradores propuseram recobrir nanopartículas esféricas de ouro (AuNE) com uma casca ultrafina de óxido de silício ou alumina (LI et al., 2010). O recobrimento das NP resolveu os problemas ocasionados pela agregação, aumentando fortemente a estabilidade das NP no meio (ANEMA et al., 2011). Posteriormente, Lin e colaboradores propuseram recobrir as AuNE com óxido de manganês em diversas espessuras (LIN et al., 2012). Desde então, a literatura vem reportando diversos trabalhos na otimização desses materiais híbridos, fazendo uso de diferentes morfologias e de diferentes óxidos (ANEMA et al., 2011; LI et al., 2010; LIN et al., 2012; NEVES et al., 2015; TOM et al., 2003; XU et al., 2018). Em termos de reprodutibilidade para aplicações desses materiais híbridos em técnicas espectroscópicas, o uso da camada dielétrica envolvendo o núcleo metálico aumenta fortemente a estabilidade das NP, conservando suas propriedades ópticas (ANEMA et al., 2011). É interessante notar que NP recobertas com  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{MnO}_2$  vêm sendo aplicadas em células solares fotovoltaicas (ZHENG et al., 2015), catálise (GAWANDE et al., 2015) e fotocatalise plasmônica (LIU et al., 2017).

## 1.2. NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS.

As NP isotrópicas e anisotrópicas apresentam pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, tipicamente 1-100 nm e uma das particularidades interessantes é a LSPR (RODUNER, 2006).

Para uma partícula esférica menor que o comprimento de onda da luz (Figura 1), a radiação eletromagnética incidente de frequência  $\omega$  e amplitude  $\vec{E}(\omega)$ , excita os elétrons da banda de valência. Assim, a oscilação periódica promove o deslocamento coletivo dos elétrons em relação ao núcleo, dando origem a um dipolo induzido oscilante, também denominado de LSPR, como esquematizado na Figura 1. Em consequência da LSPR, é gerado um campo elétrico local aumentado na proximidade da partícula esférica. A excitação coletiva associada a esta transição recebe o nome de plasmon (CHEN et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

Figura 1- Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície localizado.



Fonte: (CHEN et al., 2014)

A teoria de Mie fornece uma descrição rigorosa da resposta eletrodinâmica utilizando as equações de Maxwell e, ao adotar uma aproximação quase-estática para o problema, foi possível compreender a resposta óptica da NP quando submetida ao campo eletromagnético, que pode ser resumida pelo que está apresentado na Equação 1 (CHEN et al., 2014; ZHANG et al., 2013).

$$\vec{p} = \epsilon_m \alpha \vec{E}(\omega)$$

Equação 1

Verifica-se na Equação 1 que a magnitude do dipolo ( $\vec{p}$ ) gerado pela influência do campo na partícula esférica é proporcional à constante dielétrica do meio circundante ( $\epsilon_m$ ), à polarizabilidade da esfera ( $\alpha$ ) e à intensidade do campo eletromagnético incidente ( $\vec{E}(\omega)$ ) (ZHANG et al., 2013).

A polarizabilidade da partícula esférica pode ser obtida utilizando a resolução da equação de Laplace, que é dada pela Equação 2.

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m}$$

Equação 2

Onde  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon(\omega)$  são a constante dielétrica do vácuo e a função dielétrica (dependente da frequência de excitação) do metal, respectivamente, e  $a$  o raio da esfera (ZHANG et al., 2013).

O valor da função dielétrica do metal é expresso por uma função complexa da frequência, que leva em consideração a parte real e imaginária, como nas Equação 3 a 5 (ZHANG et al., 2013).

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Equação 3

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Equação 4

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2\tau}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}$$

Equação 5

Onde  $\varepsilon_1$  é a parte real e  $\varepsilon_2$  é a parte imaginária da função dielétrica;  $\tau$  é o tempo de relaxação do elétron livre;  $\gamma = 1/\tau$  é o parâmetro de amortecimento e  $\omega_p$  é a frequência do plasmon.

A condição de ressonância surge quando o termo  $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m$  na Equação 2 é mínimo, resultando em polarizabilidade máxima e, conseqüentemente a LSPR também é máximo. A LSPR está diretamente ligada à morfologia e o tamanho das NP, que acarreta em mudanças da polarizabilidade da superfície. A frequência de ressonância LSPR pode ser determinada pela Equação 6:

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}$$

Equação 6

A expressão anterior mostra a dependência da frequência LSPR com a constante dielétrica do meio circundante ( $\varepsilon_m$ ) e com a frequência do plasmon ( $\omega_p$ ) que difere para metais diferentes.

A frequência de ressonância pode ser expressa em comprimento de onda utilizando a relação  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ . A constante dielétrica do meio circundante está correlacionada com o índice de refração do meio  $\varepsilon_m = n^2$ . Substituindo na Equação 6, a expressão para comprimento de onda é dada pela Equação 7:

$$\lambda_{LSPR} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1}$$

Equação 7

Em que  $\lambda_{LSPR}$  é o comprimento de onda da LSPR;  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do plasmon do metal e  $n_m$  é o índice de refração do meio (MAYER; HAFNER; ANTIGEN, 2011).

A LSPR pode ser modulada pela forma e tamanho da nanopartícula, e também pela função dielétrica do metal e da constante dielétrica do meio circundante. Alterar um desses parâmetros irá refletir em mudança no espectro de extinção através do deslocamento da banda LSPR.

O intenso campo ressonante ao redor da partícula é responsável pelo o aumento da seção de choque de extinção ( $C_{ext}$ ). A seção de choque para absorção ( $C_{abs}$ ) e para espalhamento ( $C_{esp}$ ) pode ser também resolvidas analiticamente. Então, a seção de choque para extinção pode ser obtida pela soma  $C_{abs} + C_{esp}$ , expressadas nas Equação 8 a 10:

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right]$$

Equação 8

$$C_{esp} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left[ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right]^2$$

Equação 9

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{esp} = \frac{9 \omega \varepsilon_m^{3/2} V}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$

Equação 10

Onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  é o vetor de onda;  $V$  é o volume da esfera e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Para uma partícula que apresenta um diâmetro muito menor que o comprimento de onda, a contribuição do espalhamento para a extinção é pequeno (ZHANG et al., 2013).

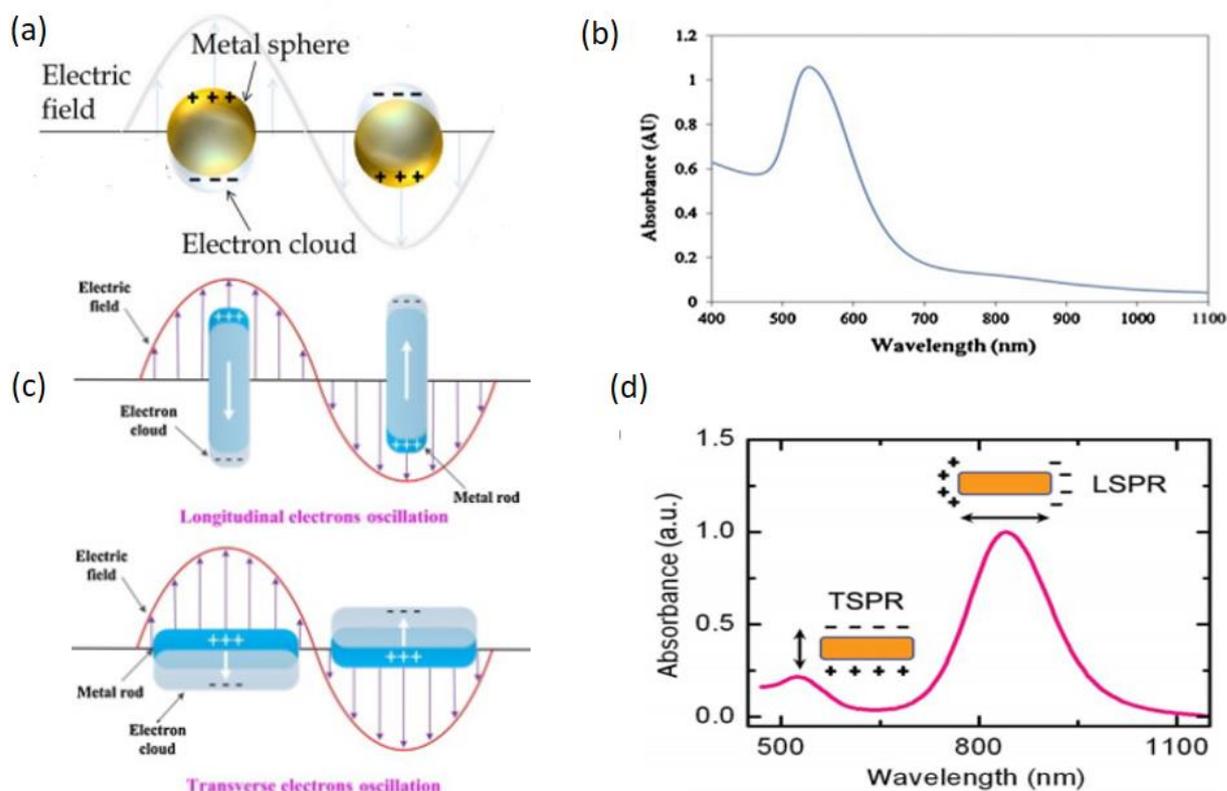
A frequência de ressonância é satisfeita quando  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ , resultando em uma banda de extinção desde que a parte imaginária seja pequena ou fracamente dependente da

frequência. A parte real da função dielétrica do metal expressa a posição do comprimento de onda de ressonância e a parte imaginária determina a largura da banda (JAIN et al., 2007). A intensidade da banda de extinção irá depender do tamanho e da simetria das NP no meio, ou seja, NP de mesma simetria e tamanho possuem a mesma LSPR e a extinção medida experimentalmente é dada pela contribuição de cada NP em ressonância com a luz incidente que reflete na largura e intensidade da banda de extinção (GHOSH; PAL, 2007).

A  $C_{ext}$  explica a dependência das propriedades de ressonância da função dielétrica das partículas metálica e do ambiente ao redor, visto que densidade de carga tem que se ajustar não só ao campo incidente, mas também ao campo causado pela polarização (CHATTERJEE; GHOSH, 2017).

A título de ilustração, a Figura 2 mostra os espectros de LSPR típicos para NP de Au no formato esféricos e bastões, observada na região do visível. Para as AuNE a excitação do plasmon de superfície Figura 2 (a)), resulta em uma única frequência de ressonância, que pode ser observado no espectro de extinção da Figura 2 (b) com máximo em 520 nm. Entretanto, para os nanobastões de ouro (AuNB), a excitação do plasmon gera duas frequências de ressonância, denominada de LSPR longitudinal e transversal (LSPRL e LSPRT, respectivamente; Figura 2 (c)). Para a oscilação dos elétrons ao longo do eixo transversal dos AuNB (LSPRT) (Figura 2 (d)), a banda de extinção aparece com intensidade baixa em menores comprimento de onda, assemelhado com a LSPR para as AuNE (Figura 2 (b)). Por outro lado, a oscilação dos elétrons ao longo do eixo longitudinal dos AuNB apresenta uma banda de extinção com alta intensidade em maiores comprimento de onda (LSPRL, Figura 2 (d)) (NIKOOBAKHT; EL-SAYED, 2003; YASUN et al., 2013).

Figura 2- (a) e (b) Esquema ilustrativo da excitação LSPR das AuNE e dos AuNB; espectro de extinção para (c) AuNE e (d) AuNB.



Fonte: Adaptado de (CAO; SUN; GRATTAN, 2014; LI; GUO; LI, 2013; ROH; CHUNG; LEE, 2011).

A proteção superficial pelo recobrimento com material com a superfície mais inerte, como SiO<sub>2</sub>, reflete na distribuição do campo elétrico intensificado ao redor das NP. Para um sistema núcleo@casca, a casca, se constituída de material dielétrico, pode ser descrita como uma constante dielétrica homogênea, consistindo de um núcleo de metal plasmônico. A casca densa (exemplo: óxidos, polímero, CTAB etc) altera o índice de refração na superfície do metal (CHATTERJEE; GHOSH, 2017). A mudança no índice de refração na superfície do metal reflete na mudança na posição da LSPR, causando deslocamento do máximo. O deslocamento da LSPR pode ser expresso pela Equação 11.

$$\Delta\lambda_{LSPR} = m\Delta n \left[ 1 - \exp\left(-2d/l_d\right) \right]$$

Equação 11

Em que  $m$  é a resposta do índice de refração do *bulk* da NP;  $\Delta n$  é a mudança do índice de refração induzido pelo adsorbato;  $d$  é a espessura efetiva da casca e  $l_d$  é o comprimento característico de decaimento do campo eletromagnético (WILLETS; VAN DUYNÉ, 2007).

A intensificação do campo eletromagnético local na proximidade da partícula causada pela LSPR é um mecanismo subjacente para aplicação das técnicas espectroscópicas de superfície, tais como: efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS, *Surface enhanced Raman scattering*) e fluorescência intensificada por superfície (SEF, *Surface enhanced fluorescence*). Nas próximas seções serão abordados a influência LSPR na aplicação dos efeitos SERS e SEF.

### 1.3. ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE.

Em 1928, o indiano Chandrasekhara Venkata Raman observou pela primeira vez o efeito do espalhamento inelástico da luz, que foi nomeado de efeito Raman (RAMAN; KRISHNAN, 1928). Esse efeito consiste na perturbação das moléculas para um estado mais energético (estado virtual) a partir de uma fonte de radiação incidente e, ao retornar para o estado fundamental, poderá espalhar um fóton com energia menor ou maior à do fóton incidente. Apesar das análises utilizando a espectroscopia Raman serem bastante empregadas, a técnica apresenta limitações por possuir seção de choque baixa (*ca.*  $10^{-30}$   $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ), sendo inviável para os estudos de monocamadas em superfície, uma vez que técnica necessita de grande quantidade de moléculas, tornando-a pouco sensível (KNEIPP et al., 1999; NESTOR; LIPPINCOTT, 1973).

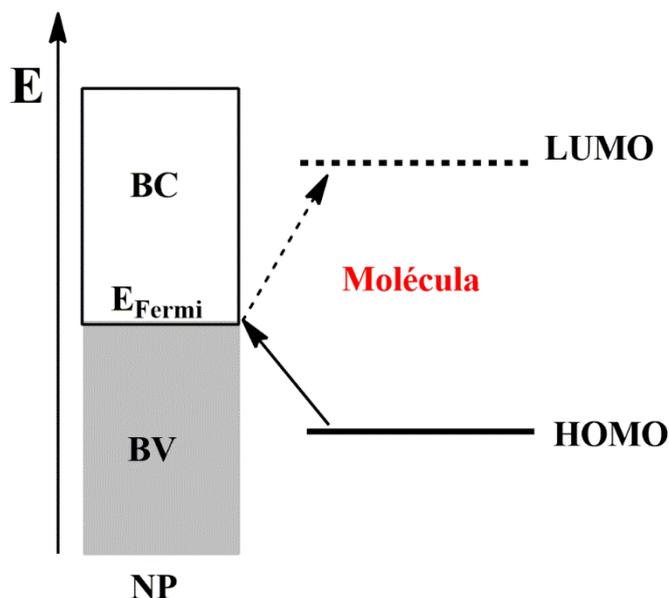
O efeito SERS foi verificada pela primeira vez em 1974, por Fleischmann e colaboradores, que relataram um aumento na intensidade do espalhamento Raman da molécula piridina adsorvida em eletrodo de prata a partir de uma solução aquosa, após a aplicação de ciclos oxirredução (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). Posteriormente, em 1977, Jeanmaire e Van Duyne e Albrecht e Creighton em trabalhos distintos, verificaram que o aumento da intensidade resultante não poderia ser atribuído ao número de espalhadores presentes na superfície do eletrodo, visto que o aumento da área superficial do eletrodo era de  $10^2$  vezes, ao passo que a intensificação resultante da adsorção da molécula piridina atingiu valores  $10^6$  vezes (ALBRECHT; CREIGHTON, 1977; JEANMAIRE; VAN DUYNÉ, 1977). Inúmeros trabalhos foram reportados no intuito de explicar os processos envolvidos no ganho

do sinal ocasionado pelo efeito observado, denominado de efeito SERS (ITOH et al., 2011; MOSKOVITS, 1982; OTTO, 2005). Atualmente são aceitos dois modelos que se complementam para explicar tal fenômeno; esses modelos são chamados de modelo eletromagnético e modelo químico ou de transferência de carga.

Para o modelo químico, a intensificação do espalhamento Raman é resultante da interação eletrônica do adsorbato com as NP envolvendo transições eletrônicas entre orbitais moleculares do adsorbato e os elétrons das bandas do metal (CORIO et al., 1999).

As NP consistem em níveis de energia contínuos (banda de valência, BV) preenchidos até o nível de Fermi e vazios acima do nível de Fermi (banda de condução, BC) como representado na Figura 3. Já a molécula apresenta um conjunto de orbitais moleculares com energias discretas, sendo o estado ocupado de maior energia chamado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e o estado desocupado de menor energia LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Segundo o modelo químico, a interação da molécula com a superfície metálica acarreta na formação de um complexo de superfície, ou seja, um acoplamento da banda de condução do metal e dos orbitais moleculares da molécula. A adsorção da molécula na superfície da NP provoca a perturbação nos estados eletrônicos da molécula, de modo que a energia de Fermi da NP encontra-se entre os estados HOMO e LUMO do adsorbato. A incidência da radiação pode acarretar a transição de transferência de carga dos elétrons presente no nível de Fermi da NP para o estado LUMO da molécula. Esta transição pode ocorrer da molécula para o metal, ou vice versa (AROCA, 2006).

Figura 3-Esquema ilustrativo da interação eletrônica da molécula com as NP.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A transferência de carga entre metal-molécula em ressonância com a radiação incidente, além de contribuir para o aumento da intensidade SERS, pode provocar mudanças no perfil espectral, como: deslocamento na posição da banda e mudanças nas intensidades relativas quando comparadas às da molécula livre (ANDRADE; BROLO; TEMPERINI, 2008; CORIO et al., 1999; HUANG et al., 2012). Para as NP recobertas por uma camada dielétrica, o efeito químico não é observado, visto que a molécula não interage com a superfície NP; com isso, as análises espectrais para o efeito SERS não sofrem mudanças significativas frente às medidas Raman nas mesmas condições (FANG et al., 2015; LI et al., 2010; NEVES et al., 2015). A intensificação prevista pelo modelo químico é consideravelmente mais baixa do que para o modelo eletromagnético, ficando limitado a 2 ordens de magnitude.

O modelo eletromagnético é responsável pela intensificação do campo elétrico na interface dielétrica do metal ocasionada pela LSPR. Portanto, o campo elétrico ou eletromagnético na superfície da partícula esférica ( $a \ll \lambda$ ) pode ser determinado considerando a aproximação eletrostática (ETCHEGOIN, 2009), o que nos leva à Equação 12:

$$E_{sup} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0$$

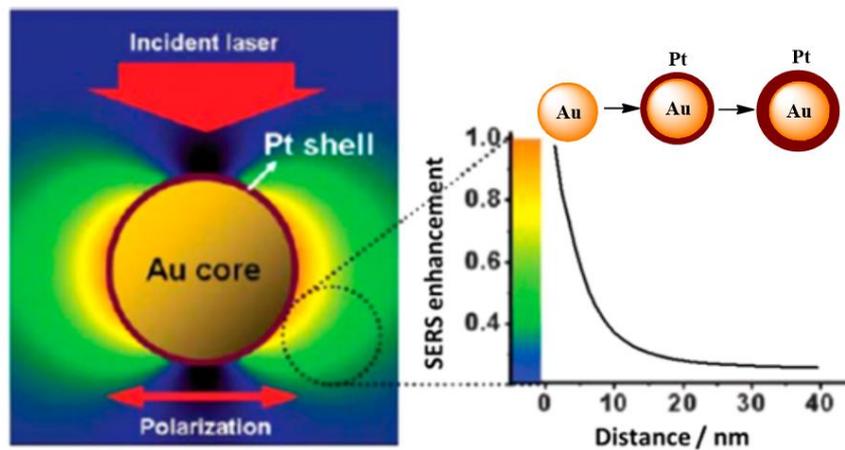
Equação 12

Onde  $E_0$  é o campo elétrico e  $E_{sup}$  é o campo elétrico que se propaga na esfera e é comumente conhecido como campo elétrico local.

Quanto mais próximo de zero for o denominador ( $\epsilon_{(\omega)} + 2\epsilon_m$ ) maior será o campo elétrico que se propaga e a condição de máximo é alcançada quando  $\epsilon_{(\omega)} = -2\epsilon_m$  (ETCHEGOIN, 2009), similar ao que foi discutido para o ressonância de plasmon de superfície localizado. Entretanto, a condição de ressonância será alcançada quando a parte real  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$  e a parte imaginária for  $\epsilon_2(\omega) = 0$ . Para que o metal em estudo seja bom substrato SERS é ideal que a parte real seja negativa e parte imaginária apresente o menor valor possível. Como para LSPR, o campo elétrico local depende do tamanho e da forma das NP.

A Figura 4 ilustra a intensificação do campo elétrico local para uma AuNE@Pt (AuNE@Pt - núcleo de AuNE e uma casca Pt) acarretados pela excitação da LSPR na superfície das AuNE. Nessa figura, a tonalidade amarela representa a intensidade do campo elétrico máximo e a cor azul a intensidade mínima. Para uma camada fina de Pt o campo eletromagnético próximo à camada é máximo, enquanto para espessuras maiores a intensidade do campo elétrico local diminua. O campo elétrico se propaga na superfície da AuNE, diminuindo exponencialmente à medida que se afasta das AuNE, como pode ser visto no gráfico da Figura 4 (LI et al., 2017).

Figura 4- Intensificação do campo elétrico para uma AuNE@Pt.



Fonte: Adaptada de (LI et al., 2017)

A adsorção do analito na interface das NP metálicas ou próximas resulta no aumento da intensidade SERS, uma vez que esta depende da quarta potência do campo elétrico local  $E_{sup}^4$  (considerando que a frequência da radiação incidente e espalhada são muito próximas) (ETCHEGOIN, 2009).

O modelo eletromagnético é essencial para que o fator de intensificação SERS seja observado. No entanto, apenas alguns metais apresentam LSPR na região do visível e do infravermelho próximo. Como visto na seção 1.2, as NP possuem uma função dielétrica que é descrita por uma parte real e outra imaginária. Para averiguar se a NP é um bom substrato SERS, elaborou-se um fator de qualidade SERS que relaciona a função dielétrica do metal com comprimentos de onda da radiação incidente. O fator de qualidade (Q) é descrito pela Equação 13 (ETCHEGOIN, 2009):

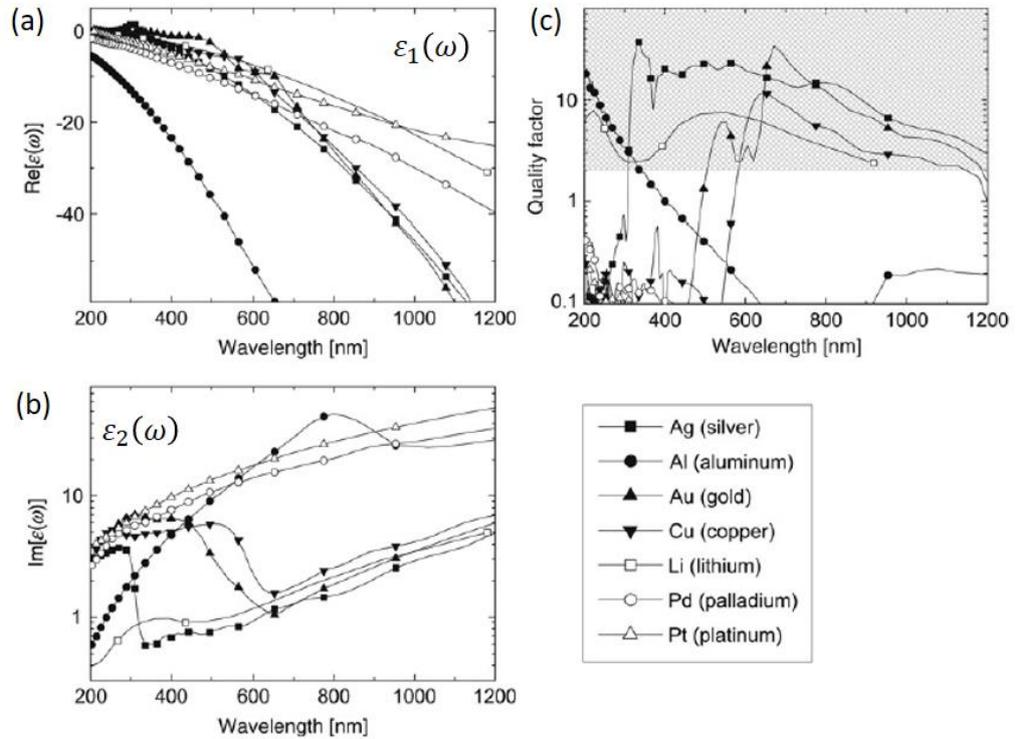
$$Q = \frac{\omega(d\varepsilon_1(\omega)/d\omega)}{2(\varepsilon_1(\omega))^2}$$

Equação 13

Onde  $\varepsilon_1(\omega)$  e  $\varepsilon_2(\omega)$  são as partes reais e imaginárias da função dielétrica do metal.

Os valores da parte real, imaginária e o fator de qualidade para diferentes metais encontra-se ilustrados na Figura 5 (a), (b) e (c), respectivamente. Para que NP sejam bons substratos SERS, a parte real deve ser negativa (Figura 5 (a)) e a parte imaginária deve ser pequena (Figura 5 (b)). Desse modo, podemos verificar na Figura 5 (a) e (b) para a parte  $\varepsilon_1(\omega)$  e  $\varepsilon_2(\omega)$ , que metais de cunhagem como Au, Ag e Cu são ideais para que o efeito seja observado. Além disso, o fator Q permite extrair informações do uso correto da radiação incidente com NP, para que sejam utilizados como um bom substrato SERS e, para isso é necessário que o fator de Q seja maior ou igual que 2 (Figura 5 (c)). A análise do fator Q permite verificar que os metais Ag, Au e Cu são bons substratos SERS para regiões maiores que 300, 500 e 600 nm, respectivamente (ETCHEGOIN, 2009).

Figura 5- Representação da (a) parte real, (b) imaginária e (c) fator de qualidade de diferentes metais.



Fonte: (ETCHEGOIN, 2009)

Apesar das NP apresentarem um aumento significativo da intensidade SERS, a efeito apresenta limitações, como a reprodutibilidade do sinal. O recobrimento das NP por uma camada dielétrica possui vantagens significativas frente a NP sem recobrimento (seção 1.1). A camada dielétrica uniforme (livre de orifícios) evita a formação de aglomerados, o contato direto entre NP e a molécula e protege da oxidação no meio.

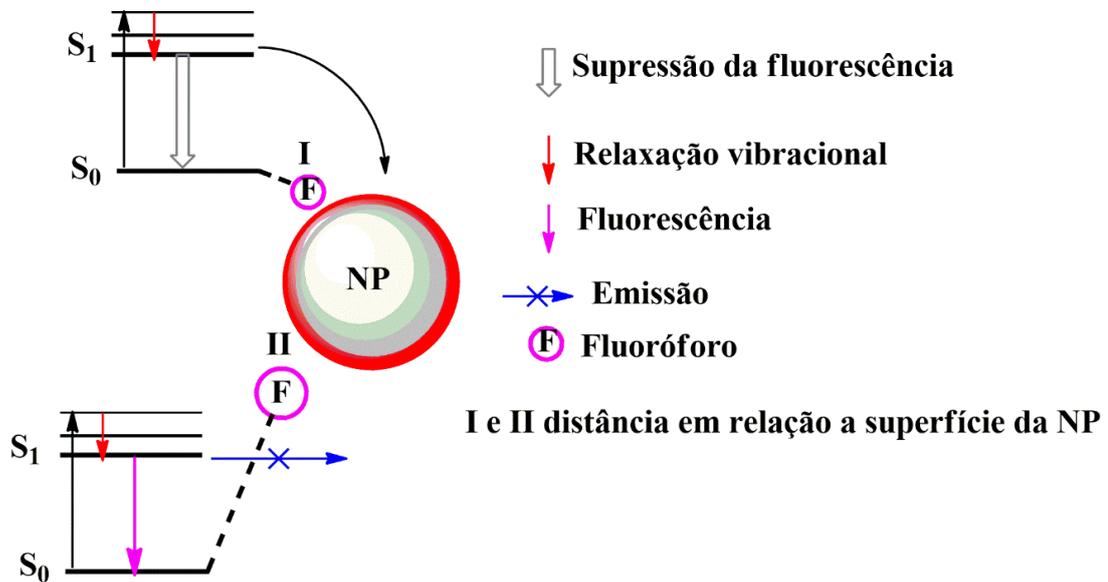
O uso NP@casca para substrato SERS vem se mostrando promissor em trabalhos reportados (LI et al., 2017; LIM et al., 2011). Entretanto, o controle da espessura da camada dielétrica é fundamental para que o sinal SERS seja máximo. Anteriormente, vimos que o campo elétrico local ao redor das NP diminui com o aumento da espessura. O controle da espessura da camada é crucial para ter um bom substrato SERS, devido à forte dependência da intensidade do sinal com a distância do analito e a superfície da NP (FANG et al., 2015; LI et al., 2017; PIECZONKA; AROCA, 2005).

#### 1.4. FLUORESCÊNCIA INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE.

Em 1970, Drexhage verificou que a presença do fluoróforo próximo a metais, aumentava a intensidade de emissão de fótons (DREXHAGE, 1970). Desde então, estudos relacionados à compreensão deste efeito vêm sendo realizados. Em 2001, efeito SEF recebeu a atenção do grupo de Lakowicz, que procurou investigar tal efeito com experimentos e simulações (LAKOWICZ, 2001). Atualmente, a contribuição das propriedades de LSPR para o efeito SEF é o mais empregado na literatura (ANEMA et al., 2011; GUERRERO; AROCA, 2011; PARK; KIM; NAM, 2017; XU et al., 2018).

A Figura 6 ilustra a influência do campo elétrico local da NP no fluoróforo localizado em pontos diferentes da superfície da NP. Para o fluoróforo localizado na posição I (campo eletromagnético é mais intenso), o campo excitante é muito forte, o que significa uma maior eficiência de excitação (XU et al., 2018). Entretanto, a interação entre o fluoróforo e os níveis eletrônicos das NP, permite que a energia acumulada no estado excitado seja transferida não radiativamente para os níveis da NP de tal modo que o fóton não seja emitido, resultando na supressão da fluorescência. Por outro lado, para o fluoróforo localizado na posição II, o campo excitante ainda é muito forte, porém o fluoróforo está a uma distância suficiente para que a energia acumulada no estado excitado não seja transferida para a NP; desse modo, há relaxação do sistema usual (ocasionado pelo decaimento não radioativo entre níveis vibracionais do estado excitado) e emissão de um fóton. Portanto, é essencial que as moléculas fluorescentes e as NP estejam a certa distância, para evitar que a energia acumulada possa ser transferida das moléculas excitadas para as NP próximas, mas ainda assim seja capaz de haver aumento da fluorescência pelo aumento de campo eletromagnético local causado pela LSPR (XU et al., 2018).

Figura 6- Esquema ilustrativo da distância do fluoróforo em relação a superfície da NP para o aumento da intensidade SEF.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O uso de materiais híbridos para aplicação do efeito SEF é interessante, visto que a distância entre fluoróforo e a NP pode ser modulada com o controle da espessura da camada dielétrica, evitando a transferência não radiativa de energia para a superfície do material condutor. Para camadas muito finas, o fluoróforo encontra-se muito próximo do núcleo das NP, propiciando a supressão da fluorescência. No entanto, para camadas cada vez mais espessas (LAKOWICZ et al., 2004), a adsorção da molécula fluorescente na camada dielétrica sofre influência do campo elétrico ao redor da superfície condutora, muda gradualmente o estado de supressão da fluorescência para o estado de intensificação (FANG et al., 2015; GUERRERO; AROCA, 2011; XU et al., 2018).

É ideal para aplicação do efeito SEF que a camada dielétrica seja uniforme, ou seja livre de orifícios. Tendo em vista, que os fluoróforos poderiam adentrar em orifícios da camada dielétrica, adsorvendo-se na superfície das NP, haveria supressão da fluorescência nessa situação. Nesse caso, a intensidade SEF observada seria dada pela contribuição do aumento da intensificação (adsorção na superfície do óxido) e supressão (adsorção na superfície das NP) da fluorescência, diminuindo a eficiência total do efeito.

Para que os valores de intensificação sejam máximos, é necessário o controle da espessura da camada dielétrica entre 5 a 15 nm. Quando o SEF é obtido, o ganho da intensidade

é relatada com um fator de intensificação que está comumente entre um a duas ordens de magnitude (FANG et al., 2015; GUERRERO; AROCA, 2011; XU et al., 2018).

## 2. OBJETIVOS.

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo principal a otimização da preparação e caracterização de nanoestruturas de Ag e Au recobertas com uma camada ultrafina de óxido de manganês, silício ou titânio com aplicação em técnicas espectroscópicas intensificadas por ressonância de plasmon de superfície localizada.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- (a) Sintetizar e otimizar nanoestruturas de ouro e prata, com controle sobre a dispersão de tamanhos, para a obtenção de NE com transições LSPR em ressonância com as radiações excitantes em 633, 785 ou 1064 nm;
- (b) Estudar a porosidade das sobrecamadas de óxidos através da caracterização por voltametria cíclica;
- (c) Caracterizar por espectroscopia no infravermelho a existências de fissuras nas sobrecamadas de óxido utilizando a molécula-prova ácido 3-mercaptopropiônico;
- (d) Caracterizar o desempenho para espectroscopias intensificadas (SEF e SERS) das nanoestruturas recobertas por  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ .

### 3. METODOLOGIA.

#### 3.1. REAGENTES.

Foram utilizados nos procedimentos experimentais os reagentes: ácido tetracloáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (Sigma-Aldrich-99%), citrato trissódico (Sigma-Aldrich-99%), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (Fluka-96%), boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Fluka-99%), nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Sigma-Aldrich-99,999%), ácido ascórbico (Sigma-Aldrich-99%), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) (Sigma-Aldrich-97%), silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) (Sigma-Aldrich-26,4% em massa), hidróxido de potássio (KOH) (Synth-85%), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) (Sigma-Aldrich-99%), oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (Sigma-Aldrich-99,5%), corante IR-820 (Sigma-Aldrich-80%) isopropóxido de titânio (IV) (Aldrich, 97%), acetilacetona (Sigma Aldrich, 99%), ácido 4-mercaptobenzoico (Aldrich, 99%), ácido 3-mercaptopropiônico (Sigma Aldrich, 99%), ácido clorídrico (Vetec, 37%) e 2-propanol (Sigma Aldrich-99,5%), sem purificações adicionais. As soluções foram preparadas usando água Mili-Q com resistividade maior  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO.

##### 3.2.1. Nanopartículas esféricas de ouro (AuNE).

A suspensão coloidal de ouro foi obtida pela redução do sal de ouro por citrato trissódico, segundo método reportado na literatura (FRENS, 1973). Foram adicionados em um balão de 3 bocas 50 mL de uma solução  $1,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HAuCl}_4$ , que foi aquecido até ebulição sob refluxo; posteriormente foi adicionado 1,0 mL de uma solução aquosa de citrato trissódico  $3,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Após aproximadamente 5 min foi notado a mudança de coloração no meio reacional de amarelo para vermelho, característico de AuNE.

##### 3.2.2. Nanobastões de ouro (AuNB).

A síntese da suspensão coloidal de AuNB mediada por partículas nucleadoras (germes) seguiu o protocolo descrito na literatura (NIKOOBAKHT; EL-SAYED, 2003), pela preparação de duas soluções, uma ‘solução germe’ e uma ‘solução de crescimento’. A solução

de partículas nucleadoras (germes) estabilizadas pelo CTAB foi preparada adicionando 0,60 mL de solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$   $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  a 10 mL de solução aquosa CTAB  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HAuCl}_4$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  contidos em um erlenmeyer, sob agitação em banho de gelo. A solução de coloração marrom obtida foi mantida em agitação por 3 min para envelhecimento antes de ser utilizada na próxima etapa da síntese.

A solução de crescimento foi preparada pela adição de 5,0 mL de uma solução  $\text{HAuCl}_4$   $0,0010 \text{ mol L}^{-1}$  a 5,0 mL de uma solução de CTAB  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de 150  $\mu\text{L}$  de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$   $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; finalmente 70  $\mu\text{L}$  de solução de ácido ascórbico  $0,0788 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados para reduzir todo  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^+$  (ao se adicionar ácido ascórbico, solução inicialmente amarelada passou a incolor). Após a preparação dessa solução, levou-se para um banho termostático a  $30^\circ\text{C}$  até estabilização da temperatura e injetaram-se 12  $\mu\text{L}$  da suspensão de germe, sendo incubado à mesma temperatura da solução original por 2 horas.

### 3.3. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PRATA ( $\text{AgNE}$ ).

A suspensão coloidal de prata foi obtida pela redução do sal de prata por citrato trissódico segundo o método reportado por Lee e Meisel (LEE; MEISEL, 1982). Inicialmente, foram preparados 100 mL de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$   $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em um balão de 3 bocas, que foi aquecido até ebulição sob refluxo. Posteriormente, foram adicionados 2,0 mL de uma solução aquosa de citrato trissódico  $7,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O aquecimento foi mantido por aproximadamente 1 h e, após esse tempo, foi notada a mudança de coloração no meio reacional de amarelado para acinzentado, característico da formação de  $\text{AgNE}$ .

### 3.4. RECOBRIMENTO DAS NANOESTRUTURAS POR CAMADAS ULTRAFINAS DE ÓXIDOS.

#### 3.4.1. Óxido de silício.

O recobrimento dos AuNB com óxido de silício foi baseado no procedimento descrito para nanoestruturas esféricas de ouro reportada por Anema e colaboradores (ANEMA et al., 2011). Inicialmente foram centrifugados 5,0 mL da suspensão coloidal de AuNB a 6.300 rpm (centrífuga Eppendorf modelo Centrifuge 5418) por 30 minutos com o intuito de retirar o

excesso de CTAB. O precipitado foi redisperso em 10,0 mL de água deionizada. Em seguida 500  $\mu\text{L}$  de uma solução aquosa de APTMS  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foram injetados nesta solução e agitou-se vigorosamente por 15 min. Preparou-se uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   $4,42 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , ajustando o pH para 10 com uma solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram adicionados diferentes volumes da solução  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e agitou-se suavemente durante 20 min. A solução foi levada a um banho termostático numa temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , sob refluxo. As espessuras do óxido desejadas foram obtidas utilizando diferentes tempos de reação e diferentes concentrações  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### 3.4.2. Óxido de manganês.

O recobrimento com óxido de manganês foi realizado segundo o método descrito na literatura (LIN et al., 2012). 10,0 mL de uma suspensão coloidal de AuNB foi centrifugada a 6.300 rpm por 30 min com o intuito de retirar o excesso de CTAB; o precipitado foi redisperso em 10,0 mL água deionizada. Em seguida, ajustou-se o pH da suspensão coloidal para 10 com uma solução KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A suspensão coloidal foi levada para um banho de gelo; foi, então, adicionada uma solução de  $\text{KMnO}_4$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$  e de oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  com os respectivos volumes descrito na Tabela 1, mantendo sempre a proporção molar de  $1(\text{KMnO}_4):5(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ . Após 10 min de imersão no banho de gelo, a solução foi levada para um banho termostático a  $60^\circ\text{C}$  por 2 h.

Tabela 1- Volumes de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  adicionados na síntese para obtenção de diferentes espessuras de  $\text{MnO}_2$ .

<b>Volume de <math>\text{KMnO}_4</math> / <math>\mu\text{L}</math></b>	<b>Volume de <math>\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4</math> / <math>\mu\text{L}</math></b>
25	125
64	320
102	510
127	635
178	890
534	2.670

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

### 3.4.3. Óxido de titânio.

O recobrimento das nanoestruturas de óxido de titânio é uma adaptação do método descrito por Tom e colaboradores (TOM et al., 2003). Primeiramente, foram centrifugados 5,0 mL da suspensão coloidal e o precipitado foi redisperso em 0,5 mL de água deionizada. Uma segunda solução foi preparada contendo quantidades equimolares de isopropóxido de titânio (IV) ( $19,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e acetilacetona em 10,0 mL de 2-propanol e foi colocada em banho de ultrassom brevemente. Posteriormente, foi adicionado lentamente a essa solução 0,5 mL da suspensão coloidal recém-preparada, mantendo sob agitação suave por 10 min. Em seguida, a solução foi transferida para uma manta de aquecimento e aquecida até ebulição sob refluxo durante 45 min.

## 3.5. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS.

### 3.5.1. Espectroscopia de absorção no UV-VIS.

A formação das nanoestruturas e modificações estruturais foram estudadas através da existência de uma banda LSPR no espectro UV-VIS das suspensões de NE e a modificação de sua posição com as modificações, obtidas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-1800 operando na região de 200 a 1100 nm. As análises das suspensões coloidais de ouro foram

realizadas utilizando cubeta de quartzo de caminho óptico 5 mm; por outro lado, as análises da suspensão coloidal de prata foi usada cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm.

### 3.5.2. Espectroscopia Raman.

As análises relativas à espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman dispersivo da marca Bruker, modelo Senterra. Para obtenção dos espectros SERS da molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> utilizou-se como radiação excitante a linha  $\lambda_0 = 633$  nm de um laser de He/Ne, com a potência de saída de 10 mW. Os espectros SEF da molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> foram obtidos com a radiação excitante  $\lambda_0 = 785$  nm de um laser de estado sólido, com a potência do laser de 1 mW. Os dados espectrais foram coletados usando uma objetiva de magnificação 50× (NA= 0.51) e tempo de integração de 10 s. Além disso, utilizamos o espectrômetro FT-Raman de marca Bruker, modelo RFS/100, usando como radiação excitante a linha laser em  $\lambda_0 = 1064$  nm de um laser de Nd/YAG, com potência do laser 200 mW e 500 varreduras para a obtenção do sinal SERS da molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, ácido 4-mercaptobenzoico (HMB) ou 3-mercaptopropiônico (HMP) 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. Após adsorção moléculas HMB e HMP nas nanoestruturas recobertas por óxido, a solução resultante foi depositada em um slide de vidro e seca em estufa a vácuo (sem aquecimento) e posteriormente analisada. Ao passo, que a adsorção da molécula IR-820 no substrato híbrido foi analisada em suspensão coloidal.

### 3.5.3. Espectroscopia no Infravermelho.

As análises relativas à espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando um espectrômetro FT-IR da marca Bruker, modelo Vertex 70 acoplada ao módulo Hyperion 3000, com acessório de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 256 scans. As amostras foram preparadas da seguinte forma: primeiramente foi adicionada uma solução de ácido 3-mercaptopropiônico na suspensão coloidal com concentração final 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, que foram levadas a vortex com agitação vigorosa por 15 min e centrifugadas. O excesso do sobrenadante foi descartado e o precipitado depositado em um slide de vidro; em seguida, as amostras foram secas a vácuo. Para a análise no infravermelho, o cristal de ATR foi pressionado sobre a superfície da amostra,

seguida pela obtenção dos espectros. Para a obtenção de novos espectros foi realizada a limpeza do cristal de ATR com álcool etílico PA.

Tendo em vista que a camada  $MnO_2$  é sensível ao meio ácido, e pode ser dissolvida se esse cuidado não for tomado, a solução de HMP foi preparada pela adição da solução alcalina aquosa de HMP na suspensão coloidal pura e recobertas em diferentes espessuras de  $MnO_2$ .

#### 3.5.4. Difração de raios X de policristais.

As medidas de difração de raios X (XRD, *X ray diffraction*) foram obtidas em colaboração com o grupo de pesquisa GPQMAP, liderado pela Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa do Departamento de Química da UFJF. Difrátogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre ( $1,54056 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni e detector linear LynxEye, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando a faixa angular de  $5^\circ$  a  $100^\circ$  e fenda de 6 mm. Os pós das nanopartículas recobertas foram obtidos através de ciclos de centrifugações, tendo o volume da suspensão coloidal concentrado em um único frasco tipo-Eppendorf. O precipitado decorrente das centrifugações foi levado para estufa a vácuo e seco a  $100^\circ\text{C}$ . O pó resultante foi espalhado em um slide de silício antirreflexo para a obtenção dos difratogramas.

#### 3.5.6. Voltametria cíclica.

As medidas de voltametria cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) foram obtidas em colaboração com o grupo de pesquisa NUPIS, liderado pelo Prof. Dr. Renato Camargo Matos do Departamento de Química da UFJF, pelo doutorando M. Gustavo C. Azevedo, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo Autolab-PGSTAT302N numa célula padrão de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (trabalho); eletrodo de platina (auxiliar) e eletrodo de referência (Ag/AgCl). O procedimento envolvido na preparação do eletrodo consiste inicialmente no polimento mecânico do eletrodo de trabalho, seguidos da imersão dos eletrodos na solução coloidal recém-preparada. A obtenção dos voltamogramas cíclicos foi dada pela ativação eletroquímica por meios de ciclos de oxidação e redução das suspensões coloidais de interesse. As medidas foram obtidas sem auxílio do eletrólito suporte.

### 3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *scanning electron microscopy*) foram obtidas em um microscópio eletrônico tipo *field emission gun* (FEG) de marca FEI, modelo Magellan, utilizando uma tensão de 5 kV, com corrente no filamento de 10  $\mu$ A, em colaboração com o Dr. Bráulio S. Archanjo, no INMETRO, em Duque de Caxias, RJ. Além disso, utilizou-se um microscopia eletrônico de marca FEI, modelo Quanta 250, utilizando uma tensão de 25 kV, disponível no Centro de Estudo de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora. As soluções coloidais sintetizadas foram gotejadas sobre uma lâmina de silício, e posteriormente secas a vácuo.

### 3.5.8. Microscopia eletrônica de transmissão.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*) foram obtidas em um microscópio eletrônica de marca FEI, modelo Tecnai Spirit, nas condições de trabalho de 120 kV e em um microscópio de marca FEI, modelo Titan 80-300 nas condições de trabalho de 80 kV, equipado com um analisador de dispersão em energia por raio X (EDX, *energy dispersion X ray*), em colaboração com o Dr. Bráulio S. Archanjo, do INMETRO, em Duque de Caxias, RJ. As amostras foram purificadas por 1 ciclo de centrifugação e redispersas em água desionizada. Depois da centrifugação as soluções foram gotejadas em grades distintas de carbono Lacey e posteriormente secas a temperatura ambiente.

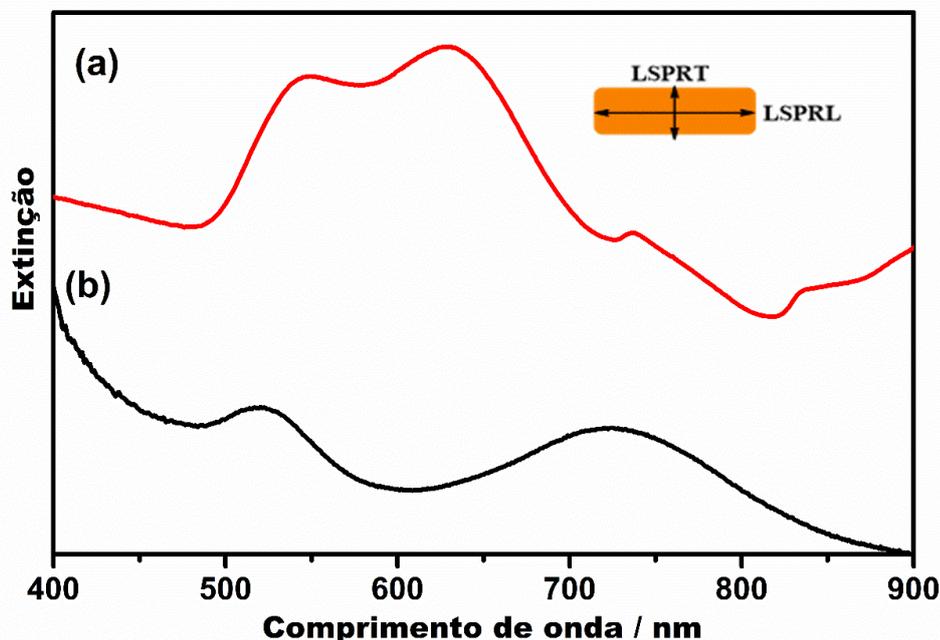
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4.1. OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE NANOBASTÕES DE OURO.

As caracterizações iniciais de AuNB foram realizadas por espectroscopia no UV-VIS. A técnica é adequada porque as nanoestruturas apresentam bandas de extinção nessa faixa espectral, que é devida à excitação das oscilações coletivas dos elétrons livres na superfície do metal em ressonância com a luz incidente, denominada LSPR (XIA; CAMPBELL, 2007).

A síntese dos AuNB é dada por meio de uma solução nucleadora, proveniente de uma solução aquosa de ouro, que é reduzida por  $\text{NaBH}_4$ , levando à formação de pequenas partículas (*ca.* 2,0 nm) estabilizadas por CTAB. A estabilização pelo CTAB é dada pela adsorção específica do surfactante na região da superfície com estrutura cristalina (110) e (100) das nanopartículas nucleadoras (PARK et al., 2013). Na solução de crescimento a adição de ácido ascórbico leva à formação da metalomicelas [CTA]-[AuBr<sub>2</sub>] (WADAMS et al., 2013), fazendo com que a redução do ouro seja lenta e, como a superfície (111) não está protegida pelo CTAB, o crescimento das partículas nucleadoras ocorre através da redução  $\text{Au}^+$  a  $\text{Au}^0$  nessa face. Vale ressaltar que a banda LSPRL pode variar com o aumento da concentração de íons  $\text{Ag}^+$ , devido ao revestimento da camada de CTAB pela formação de AgBr (YANG et al., 2012). No presente trabalho, foi fixado a concentração de íons  $\text{Ag}^+$  no meio reacional, adicionando 150  $\mu\text{L}$  da solução 4,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$ .

Figura 7- Espectro de extinção de AuNB (a) utilizando CTAB da marca Sigma, produto H5882; (b) síntese realizada em banho-maria sem circulação de água utilizando CTAB da marca Fluka, produto 52370.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

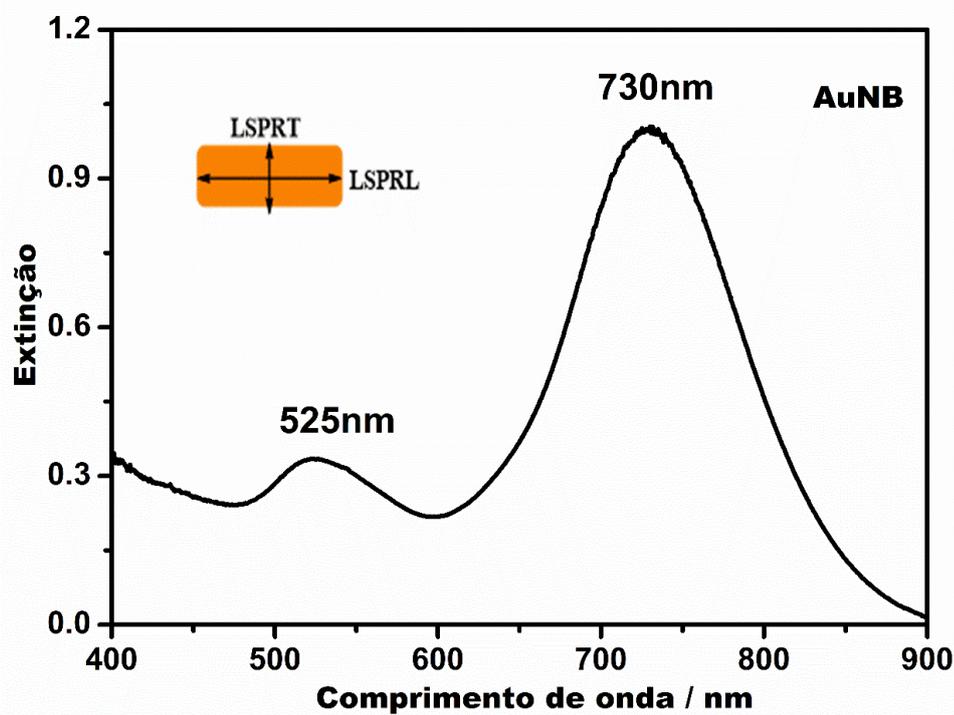
A primeira tentativa na obtenção dos AuNB consistiu na utilização do surfactante da marca Sigma, produto H5882, empregando a rota sintética reportada por Nikoobakht e El-Sayed (NIKOOBAKHT; EL-SAYED, 2003). Na Figura 7 (a) é mostrado o espectro de extinção da suspensão de nanopartículas de Au obtida utilizando CTAB H5882; o espectro apresenta uma banda de extinção que abrange a região entre 510 e 800 nm, divergindo do espectro típico de AuNB. Smith e colaboradores reportaram que o CTAB de alguns fornecedores (incluindo o produto H5882), não acarretavam na formação de AuNB devido à impureza de íons  $I^-$  presente. Acredita-se que o íon  $I^-$  pode se ligar na face (111) das nanopartículas em formação, impedido a redução do  $Au^+$  a  $Au^0$  (SMITH; MILLER; KORGEL, 2009). Com isso, seguindo recomendação dos autores, passamos a usar o surfactante de marca Fluka, produto 52370 na preparação do AuNB. Todos os demais resultados para AuNB apresentados nessa dissertação se referem aos produtos obtidos utilizando esse último CTAB nas preparações.

Posteriormente, os AuNB foram sintetizados à  $30^\circ C$  utilizando um banho-maria sem circulação de água, com precisão na temperatura de ca.  $\pm 2,0^\circ C$ . Um resultado típico da análise UV-VIS é mostrado na Figura 7 (b). Verifica-se no espectro UV-VIS obtido a presença de duas bandas típicas de AuNB: a banda em maior comprimento de onda (724 nm) é atribuída

à LSPRL, enquanto a banda em menor comprimento de onda (520 nm), é atribuída à LSPRT. Observa-se um baixo rendimento na formação de AuNB, visto que a razão de intensidade entre o LSPRL/LSPRT é próxima de um. Além disso, a LSPRL é uma banda alargada, característica da soma da extinção de diferentes distribuições de tamanhos de AuNB. Para mais, a intensidade relativa da banda LSPRT pode estar associada à extinção causada por outras morfologias (por exemplo as AuNE) que ocorrem concomitantemente com a extinção do eixo menor dos AuNB.

No intuito de verificar se o baixo rendimento da síntese de AuNB estava associado à influência da variação brusca de temperatura, foi utilizado um banho termostático com circulação de água, que nos permitiu um controle mais rigoroso da temperatura, com uma precisão de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . A Figura 8 apresenta o espectro de extinção de AuNB sintetizados em banho termostático à  $30,0^\circ\text{C}$ , no qual são observadas duas bandas de extinção em 525 e 730 nm, atribuídas a LSPRT e LSPRL, respectivamente. Diferente do espectro mostrado anteriormente, na Figura 7 (b), foi verificada intensidade relativa LSPRT/LSPRL de 7,0 vezes. Sabe-se que quanto maior a razão entre as bandas LSPRL/LSPRT, maior a proporção de AuNB formados em relação a outras morfologias. Portanto, o controle da temperatura mostrou-se crucial para a melhora no rendimento da síntese dessas nanoestruturas. Além do mais, a banda de extinção LSPRL possui uma largura a meia altura mais estreita do que a obtida sem o uso do banho termostático, resultando na formação de AuNB com distribuições de tamanhos mais uniformes.

Figura 8- Espectro de extinção de AuNB sintetizados em banho termostático com circulação de água.

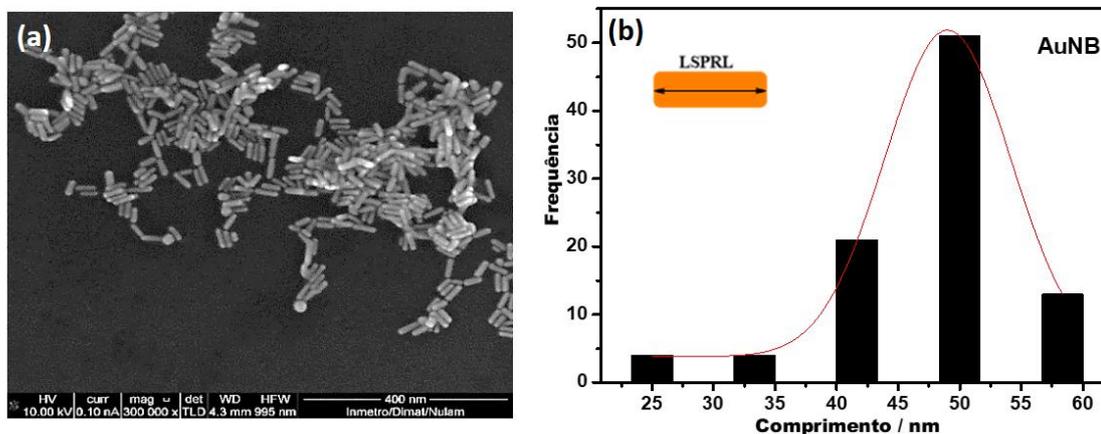


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os AuNB sintetizados em banho termostático com circulação de água foram caracterizados por SEM como mostrado na micrografia da Figura 9 (a). A micrografia possibilitou observar o alto rendimento na formação de AuNB frente às outras nanoestruturas, como esperado pela rota sintética empregada (NIKOOBAKHT; EL-SAYED, 2003). Por meio da micrografia, construiu-se um histograma medindo o comprimento longitudinal de 100 AuNB, o que resultou em numa distribuição de comprimento em torno de um valor médio de 49 nm, com uma largura total e meia altura da gaussiana de 12 nm (ver Figura 9 (b)).

Uma vez que a preparação de AuNB atingiu uma situação de bom controle sobre forma e tamanho, essas nanoestruturas foram utilizadas como núcleos para os materiais híbrido com óxidos de diferentes naturezas, como serão discutidos nas próximas seções.

Figura 9- (a) Microscopia eletrônica de varredura para os AuNB; (b) histograma para o comprimento longitudinal dos AuNB.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

## 4.2. RECOBRIMENTO DOS NANOBASTÕES DE OURO COM UMA CAMADA ULTRAFINA DE ÓXIDO DE MANGANÊS.

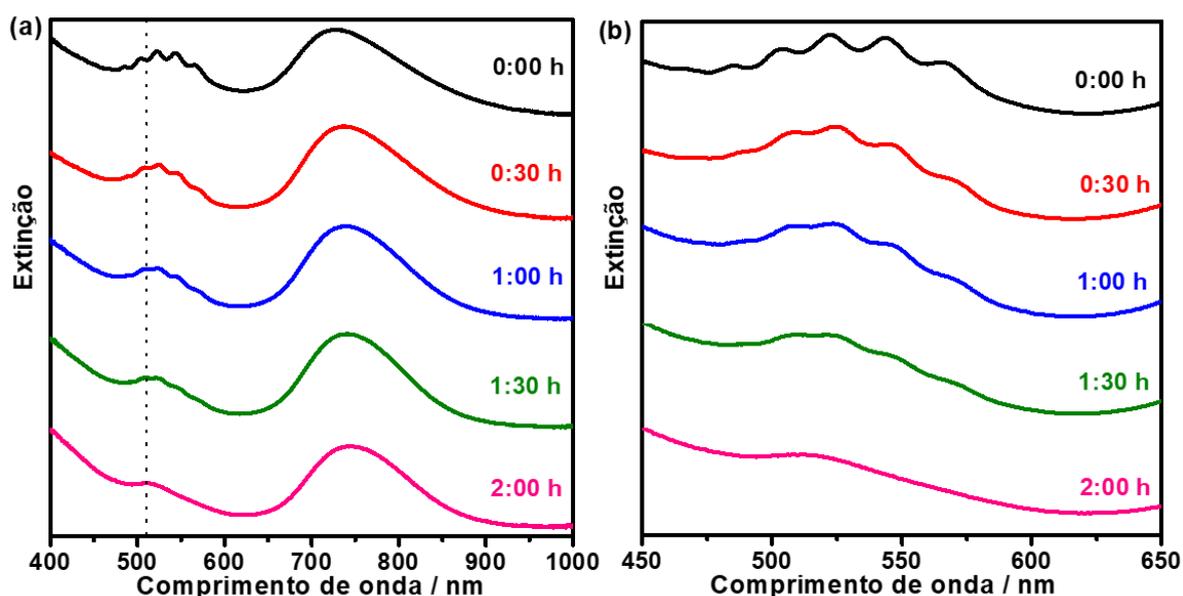
### 4.2.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.

Para o recobrimento dos AuNB com uma camada ultrafina de óxido de manganês, resultando em materiais com núcleo AuNB recoberto por  $\text{MnO}_2$  ( $\text{AuNB@MnO}_2$ ) foi aplicado o método descrito da seção 3.4.2. Na primeira tentativa de obtenção dos  $\text{AuNB@MnO}_2$ , apenas uma concentração de permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , ( $102 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e oxalato de sódio ( $504 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foi utilizada e coletou-se uma alíquota de 1,0 mL a cada 30 min durante o procedimento. O intuito desse experimento foi acompanhar por espectroscopia no UV-VIS a influência do tempo de reação para a redução completa de permanganato de potássio a óxido de manganês utilizando o oxalato de sódio como agente redutor.

Conforme mostrado na Figura 10 os AuNB apresentam duas bandas de extinção em 525 e 730 nm. Por outro lado, o permanganato de potássio apresenta uma banda vibrônica com o máximo de absorção em torno de 530 nm (HU et al., 2016; KIM; WATTHANAPHANIT; SAITO, 2016), coincidindo com a extinção da banda LSPRT dos AuNB. Essa sobreposição pode ser observada na Figura 10 (b) nos espectros UV-VIS obtidos para tempos menores de reação, até 1 h e 30 min. Verifica-se que à medida que a reação avança, a banda de absorção do permanganato vai diminuindo, resultado da redução a óxido de manganês. Além disso, com o

tempo de reação de duas horas fica evidente que a banda de absorção do permanganato não pode mais ser observada, implicando que todo permanganato presente no meio reacional foi convertido a  $MnO_2$ .

Figura 10- (a) Espectro de extinção para os  $AuNB@MnO_2$ ; (b) Expansão dos espectros de extinção do item (a) na região da banda LSPT dos  $AuNB@MnO_2$  para realçar a mudança com o tempo de reação.



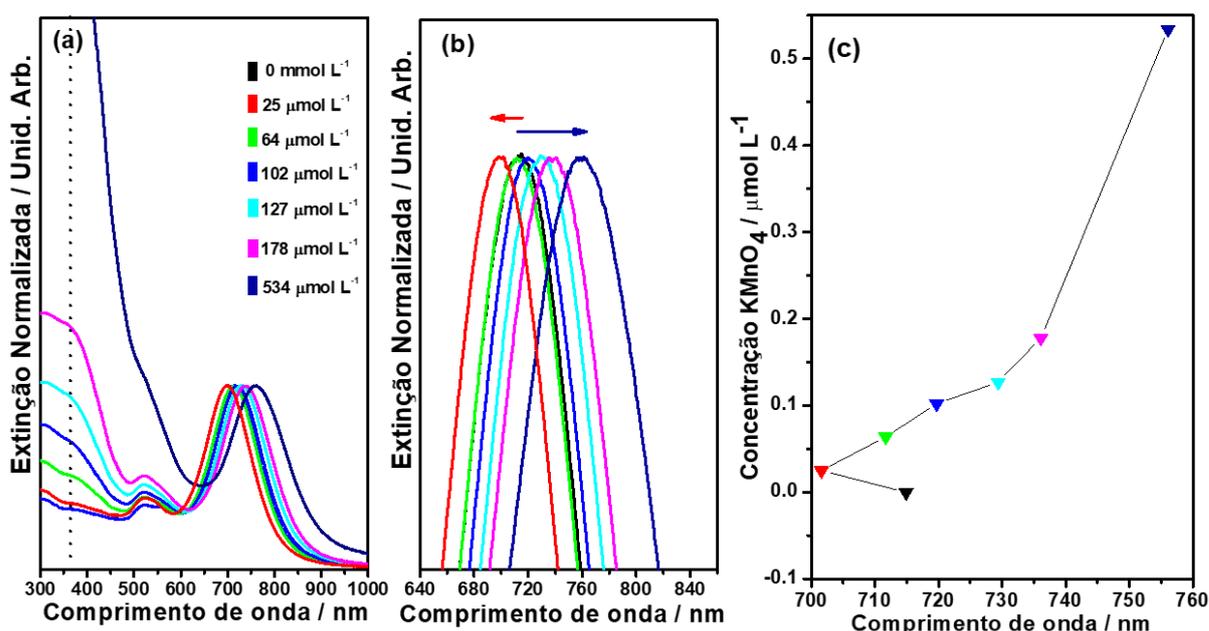
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O método de síntese utilizado no recobrimento de nanopartículas esféricas de ouro reportado por Lin e colaboradores (LIN et al., 2012), que indicou o controle da espessura da camada de  $MnO_2$  pela variação da concentração de permanganato no meio reacional, foi usado na síntese de  $AuNB@MnO_2$  nesse trabalho, conforme descrito na seção 3.4.2.

O espectro UV-VIS da Figura 11 (a) e (b) para a concentração de permanganato de potássio  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  apresenta inicialmente um deslocamento de 16 nm da banda LSPRL para menor comprimento de onda quando comparado aos  $AuNB$  sem recobrimento. Conforme a concentração inicial de permanganato de potássio no meio reacional foi aumentada, houve um deslocamento da banda de extinção LSPRL para maiores comprimentos de onda, como pode ser visto nos espectros UV-VIS da Figura 11 (a) e (b) e apresentado em maiores detalhes na Figura 11 (c). Era esperado para as concentrações 25 e  $64 \mu\text{mol L}^{-1}$  um deslocamento para maiores comprimento de onda, tendo em vista que o óxido de manganês ( $\eta=2,16$ ) possui um

índice de refração maior que o da suspensão coloidal, modificando o índice de refração local aos AuNB com o recobrimento pelo óxido. Assim, foi feito um levantamento bibliográfico para compreender esse deslocamento, todavia nada foi reportado na literatura no melhor do que foi buscado.

Figura 11- (a) Espectro de extinção para os AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes concentrações de permanganato de potássio, (b) espectro de extinção ampliado na região da banda LSPRL, (c) gráfico do máximo de extinção LSPRL dos AuNB@MnO<sub>2</sub> em função da concentração inicial de permanganato de potássio.



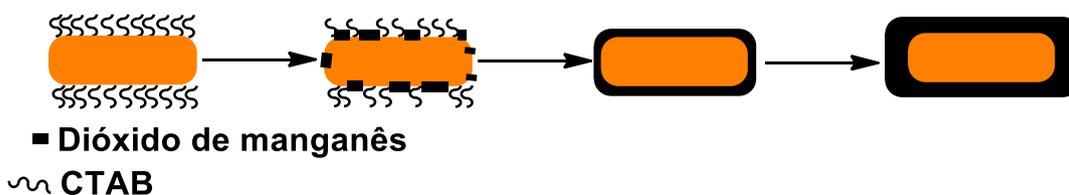
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Presume-se que esse deslocamento seja devido à remoção da bicamada de CTAB na superfície longitudinal dos AuNB pelo MnO<sub>2</sub>, como ilustrado no esquema da Figura 12. É importante notar que, mesmo após a remoção do excesso de CTAB por centrifugação e redispersão em água deionizada, uma sobrecamada desse surfactante continua adsorvido fortemente nas faces (100) e (110) dos AuNB. A espessura do CTAB adsorvido sobre os AuNB é de cerca de 4 nm, devido a formação de bicamadas do surfactante (TESCHKE; DE SOUZA, 2003), sendo maior que a camada de MnO<sub>2</sub> formada para menores concentrações do precursor. Portanto, a diferença entre índice de refração local do surfactante e do MnO<sub>2</sub> diminui até que o índice de refração local do óxido ultrapassa o do CTAB, o que promove o deslocamento para menores comprimentos de onda. Outro indicativo da formação de MnO<sub>2</sub> é o aumento da

extinção em 360 nm (Figura 11 (a)), região em que o óxido absorve (KIM; WATTHANAPHANIT; SAITO, 2016; LIN et al., 2012). O ombro se torna cada vez mais intenso à medida que aumentamos a concentração inicial de permanganato no meio reacional, indicando o aumento da espessura do MnO<sub>2</sub> sobre os AuNB.

Na Figura 11 (a) é também possível observar um alargamento no perfil espectral da banda LSPRL dos AuNB após o recobrimento com camadas mais espessas, ficando mais perceptível para a concentração de 543 µmol L<sup>-1</sup>. Estes resultados mostram que o processo de recobrimento pode ter levado à formação de pequenos aglomerados (dímeros, trímeros e etc) de AuNB, ocasionados pela desestabilização superficial dos AuNB.

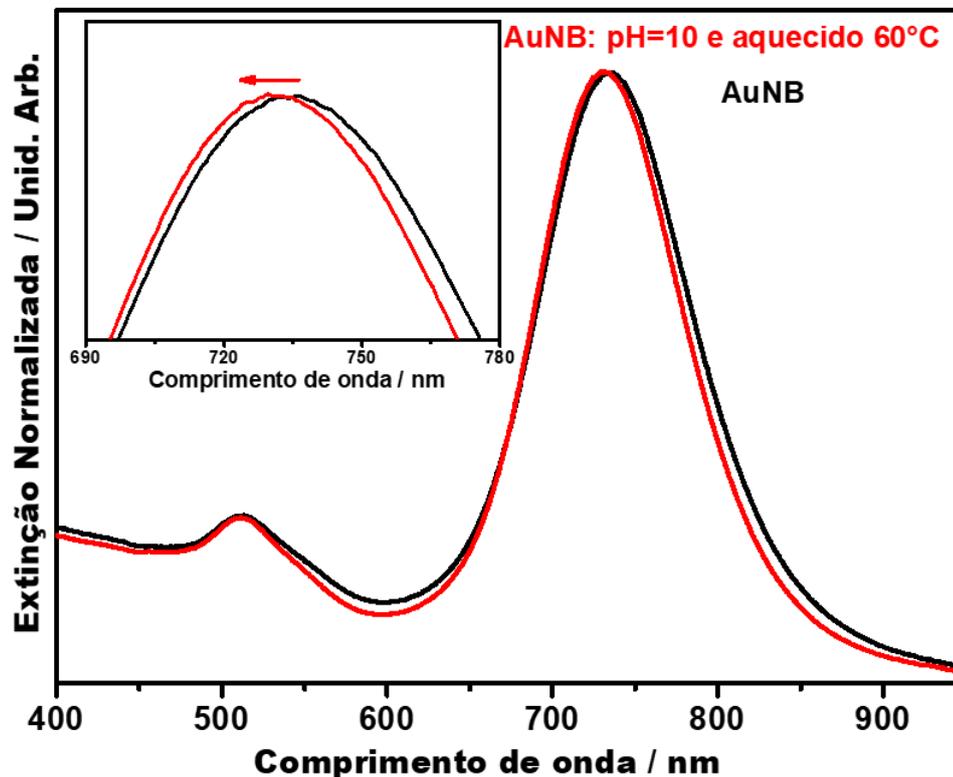
Figura 12- Representação esquemática da retirada do CTAB e recobrimento por MnO<sub>2</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os fatos do meio estar em pH próximo de 10 (CHENG et al., 2011a) e a temperatura do meio estar elevada (60°C) durante a deposição de MnO<sub>2</sub> podem acarretar na desestabilização do surfactante, expulsando grande parte dessa camada de CTAB da superfície dos AuNB (CHENG et al., 2011a). Na Figura 13 são mostrados os espectros no UV-VIS dos AuNB puros e dos AuNB dispersos em meio alcalino (pH = 10) aquecido a 60°C por 2h. O espectro de extinção dos AuNB em meio alcalino submetido a temperatura elevada mostraram uma banda de extinção em 730 nm, em menores comprimento de onda do que os AuNB puros (4 nm). Esse deslocamento confirma a hipótese sugerida anteriormente sobre a expulsão do CTAB adsorvido na superfície longitudinal dos AuNB pela influência do pH e da temperatura. Além disso, é possível notar que os espectros de ambos AuNB, aquecido ou não, na Figura 13 são similares ao espectro típico dos AuNB; de fato, a alteração do pH e a temperatura no meio reacional não parece ter induzido a formação de aglomerados de AuNB. Isso indica que, apesar do surfactante ser um composto lábil, grande parte do CTAB continua adsorvido na face (110) e (100) dos AuNB.

Figura 13- Espectro de extinção da suspensão coloidal dos AuNB puro e dos AuNB em pH=10 aquecido a 60°C por 2h.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

4.2.2. Estudo da compactação da sobrecamada de  $MnO_2$  por espectroscopia no infravermelho e voltametria cíclica.

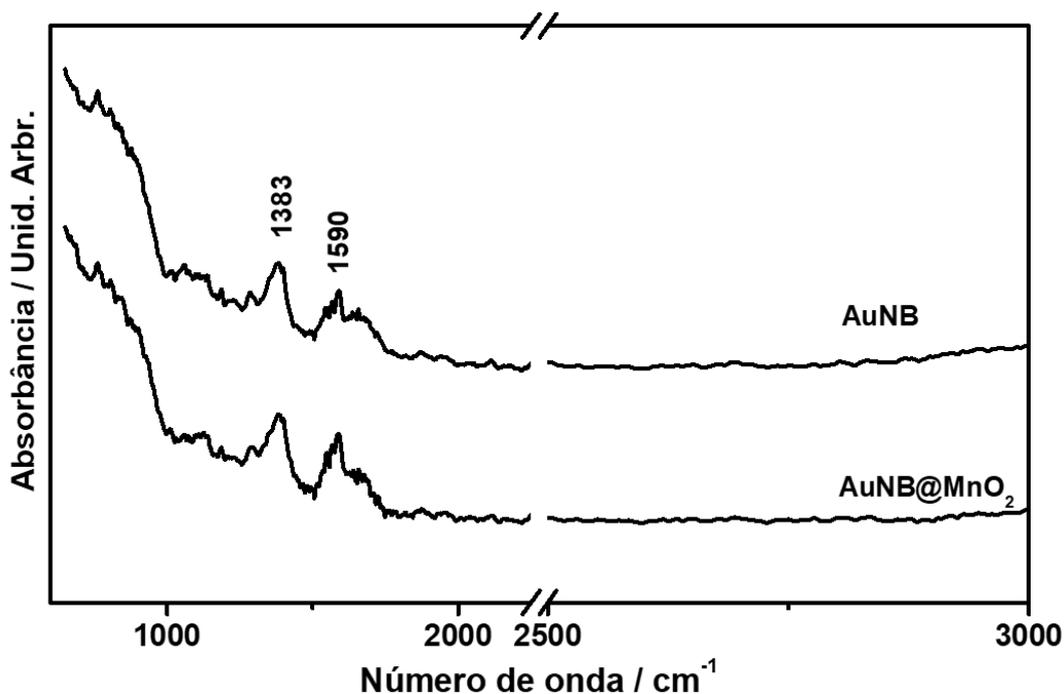
No intuito de verificar a interação entre a molécula HMP com a superfície livre e recoberta com óxido dos AuNB foi realizada a análise dos espectros de absorção no infravermelho, em busca da caracterização de eventuais fissuras na camada de óxido. Tendo em vista que o grupo tiol da molécula HMP interage fortemente com a superfície do metal, levando a formação da ligação metal-enxofre (MARQUES et al., 2018), espera-se que para os AuNB@ $MnO_2$  uma menor interação do grupo tiol na adsorção, devido à superfície ser composta pelo óxido de manganês. Diante disso, acredita-se que o grupo carboxilato terá uma maior afinidade com a superfície dos AuNB@ $MnO_2$  do que com AuNB não recoberto.

As amostras foram preparadas pelo método descrito na seção 3.5.3 e o resultado das análises estão apresentados na Figura 14. A interação da molécula HMP com os AuNB livre

e recoberto (para a maior concentração inicial de permanganato de potássio utilizada,  $178 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) apresentaram uma banda intensa de absorção em  $1383$  e  $1590 \text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos simétrico e antissimétrico do grupo  $\text{COO}^-$ , respectivamente. Além disso, não são observadas bandas em  $654 \text{ cm}^{-1}$ , que poderia ser atribuída ao estiramento C-S, ou banda em  $2573 \text{ cm}^{-1}$ , que poderia ser atribuída ao modo vibracional S-H. A ausência dessas bandas deve-se, possivelmente, à quebra da ligação S-H com a adsorção na superfície dos AuNB livres e recoberto (IHS; LIEDBERG, 1991). A análise de infravermelho mostra que o sítio de adsorção HMP na superfície do óxido é acarretado pelo grupo tiol. Portanto, a escolha da molécula HMP não permite verificar se há fissuras na camada de óxido.

As medidas de absorção no infravermelho para o HMP adsorvido nos AuNB@MnO<sub>2</sub> não apresenta mudanças nas bandas da molécula em relação aos AuNB livres; no entanto, a técnica permitiu verificar a presença da molécula HMP adsorvida nos AuNB após o recobrimento.

Figura 14- Espectros de absorbância no infravermelho da molécula HMP adsorvida em AuNB livres ou AuNB@MnO<sub>2</sub>.

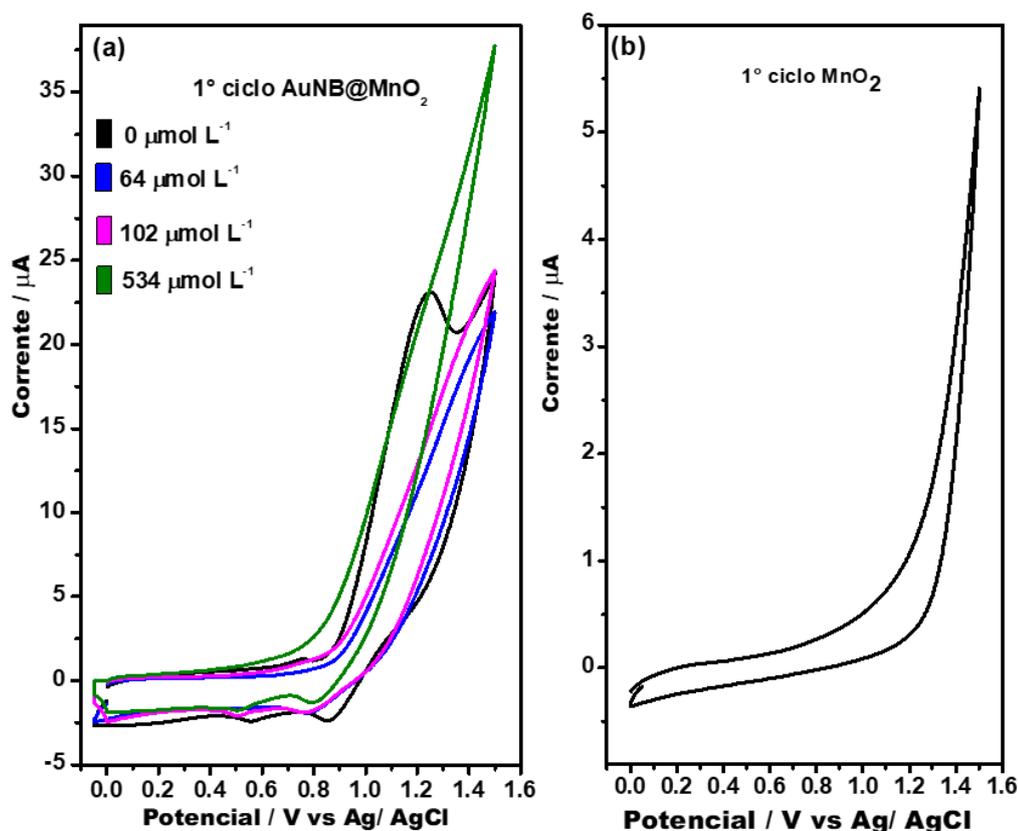


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A CV foi uma técnica utilizada para verificar a presença de fissuras no recobrimento dos AuNB com MnO<sub>2</sub> em espessuras diferentes. A fim de investigar o comportamento eletroquímico dos AuNB@MnO<sub>2</sub> no sistema, foram obtidos CV dos AuNB livres, AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes espessuras e o branco MnO<sub>2</sub> exibido na Figura 15 (a) e (b). É importante notar que o primeiro ciclo de cada experimento é apresentado.

O CV para o branco do MnO<sub>2</sub> exibido na Figura 15 (b), não mostra processos de oxirredução, diferente do voltamograma obtido para os AuNB livres (Figura 15 (a), CV preto), em que é observado um pico catódico em 0,86 V e outro anódico em 1,25 V, ambos característicos do processo de oxirredução do Au no meio em estudo (PALANISAMY; THIRUMALRAJ; CHEN, 2015). Analisando os CV dos AuNB@MnO<sub>2</sub> para diferentes espessuras de óxido, verifica-se que o pico de corrente decorrente da oxidação do ouro desvaneceu e o pico de redução do ouro sofreu também supressão, sendo deslocado para menor potencial frente aos AuNB livres. A diminuição na corrente máxima do pico de redução pode ser atribuída à maior barreira de potencial para transferência de elétrons ocasionada pela camada de óxido. Essa barreira causa uma resistência maior para a migração dos elétrons em direção a superfície condutora, diferente dos AuNB livres que tem sua superfície totalmente acessível.

Figura 15- Voltametria cíclica para (a) os AuNB de superfícies livres e os AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes espessuras; (b) branco com MnO<sub>2</sub>.



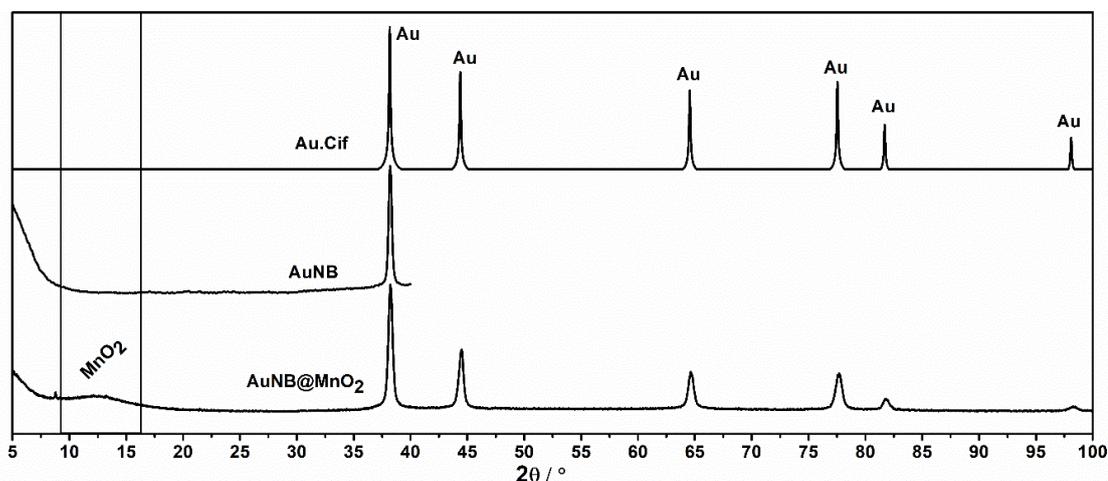
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O recobrimento dos AuNB@MnO<sub>2</sub> utilizando a concentração inicial de permanganato de 534 µmol L<sup>-1</sup>, a mais alta preparada nesse trabalho, acarretou o aumento da densidade de corrente no potencial mais positivo em relação aos recobrimentos para espessuras menores. O aumento da densidade de corrente para os AuNB@MnO<sub>2</sub> em espessuras maiores pode ser devido à contribuição da camada de MnO<sub>2</sub> formada na superfície do eletrodo, visto que há um excesso de MnO<sub>2</sub> formado na suspensão coloidal que não resultaram no recobrimento AuNB (QIU et al., 2014). Por outro lado, não se observam novos eventos de transferência de elétrons, e o formato do voltamograma cíclico tornou-se muito similar ao CV do branco de MnO<sub>2</sub>. Podemos dizer, portanto, que os resultados de voltametria cíclica dão indícios de que os AuNB estão protegidos por essa camada de óxido, sem a evidência de orifícios, dentro dos limites da técnica.

#### 4.2.3. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Para confirmar a formação de uma camada de  $\text{MnO}_2$  recobrindo os AuNB após a síntese, utilizou-se a técnica de XRD por policristais. Os difratogramas obtidos podem ser visto na Figura 16. A amostra com maior espessura, obtida utilizando  $534 \mu\text{mol L}^{-1}$  de permanganato de potássio na preparação, foi preparada para essa técnica centrifugando 100 mL da suspensão coloidal e recolhendo o precipitado de  $\text{AuNB@MnO}_2$ ; esse foi concentrado em um único frasco e posteriormente seco em uma estufa a vácuo a  $100^\circ\text{C}$ . Após obtenção do pó seco, a amostra foi espalhada em silício antirreflexo e analisada em seguida. Através da análise do difratograma  $\text{AuNB@MnO}_2$  e pela identificação das reflexões de Bragg verifica-se que os 6 picos difração que aparecem em  $2\theta$   $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $82^\circ$  e  $98^\circ$  são característicos de partículas de ouro presentes com estrutura cristalina cúbica de face centrada, condizente com o difratograma simulado através do arquivo informação cristalográfica (CIF, *crystallographic information file*) para a estrutura monocristalina de Au. Além disso, observa-se um pico largo de baixa intensidade de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  a  $19^\circ$ . O CTAB apresenta picos de difração na região baixa de  $2\theta$  próximo a região do halo não-cristalino. Nesse intuito, realizou-se a medida de XRD para os AuNB na faixa de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $40^\circ$  como observado na Figura 16. A análise da medida XRD para AuNB não apresenta a formação do halo não-cristalino. Portanto, a formação do halo pode ser relacionado ao  $\text{MnO}_2$  em estado amorfo.

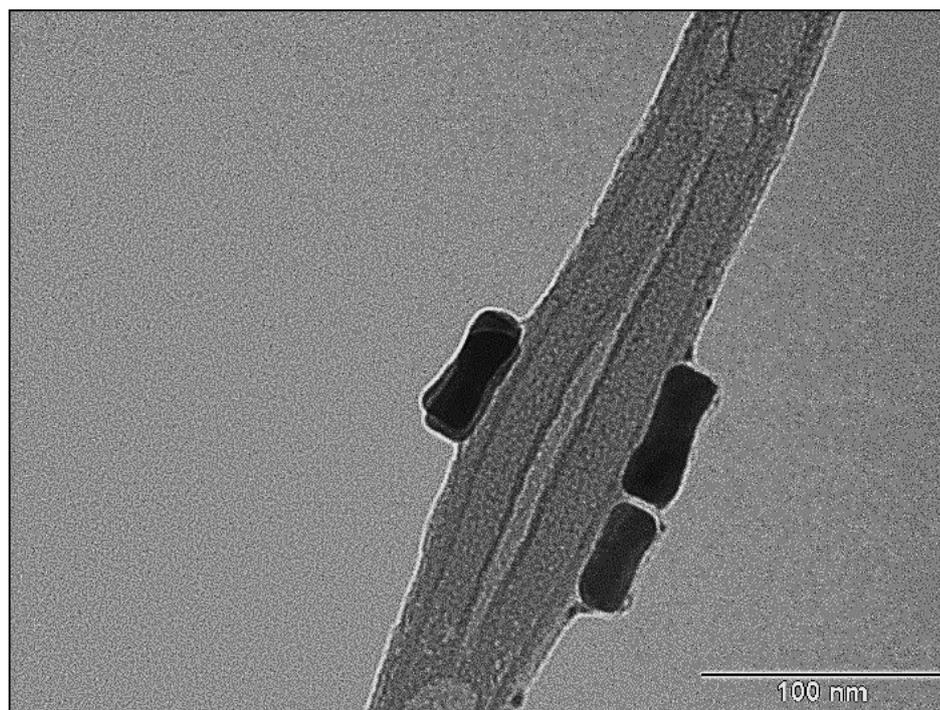
Figura 16- Difratomogramas de raios X para os AuNB e AuNB@MnO<sub>2</sub> preparado numa concentração 534  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 17 é mostrada uma micrografia obtida com TEM para os AuNB@MnO<sub>2</sub>. A micrografia TEM da amostra preparada com adição de 174  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de permanganato mostra que os AuNB, em contraste maior devido à maior densidade eletrônica, encontram-se envolvidos por uma camada uniforme de um material, provavelmente MnO<sub>2</sub>, em contraste menor em relação ao fundo. O resultado também indica que houve preservação parcial da morfologia dos AuNB, conservando o núcleo. Como pode ser observado na micrografia, os AuNB recobertos com MnO<sub>2</sub> tiveram suas extremidades modificadas, perdendo seu formato curvo, que foi observado por SEM da Figura 9 (a). A mudança nas extremidades dos AuNB pode ter sido ocasionada pela redução dos átomos de ouro que não se reduziram durante o preparo da solução de crescimento. É sabido na literatura que o aumento de pH pode causar à redução do Au<sup>+</sup> a Au<sup>0</sup> (CHENG et al., 2011a; WANG et al., 2005). Portanto, acredita-se que o ajuste do pH para próximo de 10 pode ter reduzido o Au<sup>+</sup> remanescente no meio reacional, levando à deposição de átomos de ouro na face (111) concomitante ao recobrimento com MnO<sub>2</sub> (WANG et al., 2005). Assim, concluímos que houve recobrimento com MnO<sub>2</sub> e o ajuste do pH influenciou na morfologia dos AuNB.

Figura 17- Microscopia Eletrônica de Transmissão para os AuNB@MnO<sub>2</sub> com adição e 174  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

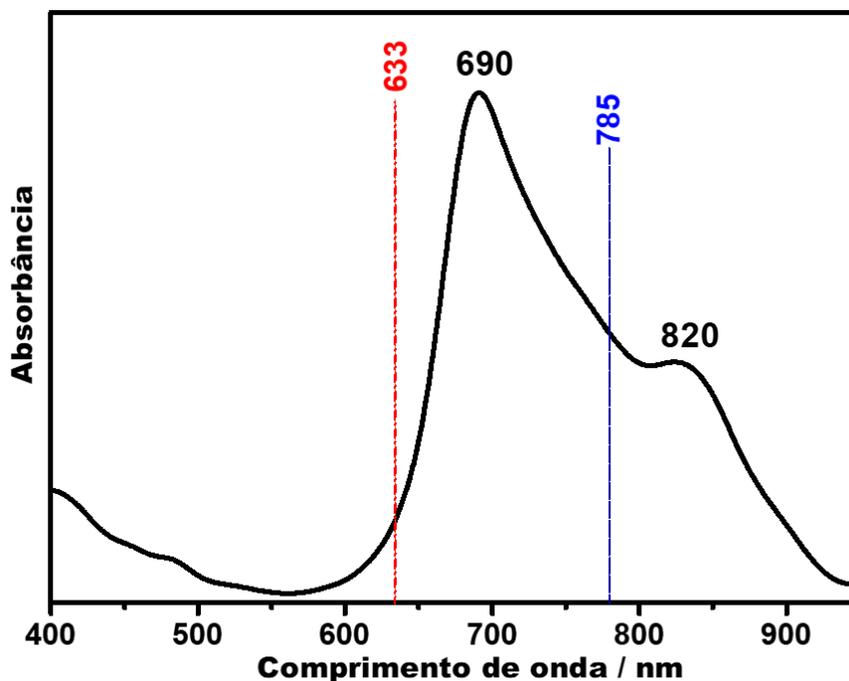


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.2.4. Espectroscopias intensificadas (SERS E SEF).

Na Figura 18 é apresentado o espectro de absorção no UV-VIS de uma solução aquosa de IR-820, em que é observada uma banda de absorção forte em 690 nm e uma banda fraca, como um ombro da banda mais intensa, em 820 nm. O IR-820 é, portanto, ressonante com a radiação excitante em 785 nm, como mostrado na linha tracejada em azul no espectro. Por outro lado, o corante é fluorescente nessa excitação e, assim, é ideal para aplicação do efeito SEF utilizando excitação no infravermelho próximo. Verifica-se também, que o IR-820 apresenta Raman pré-ressonante com a radiação excitante 633 e 1064 nm, sendo utilizado na obtenção de espectros SERS (NEVES; ANDRADE, 2015; NEVES et al., 2015).

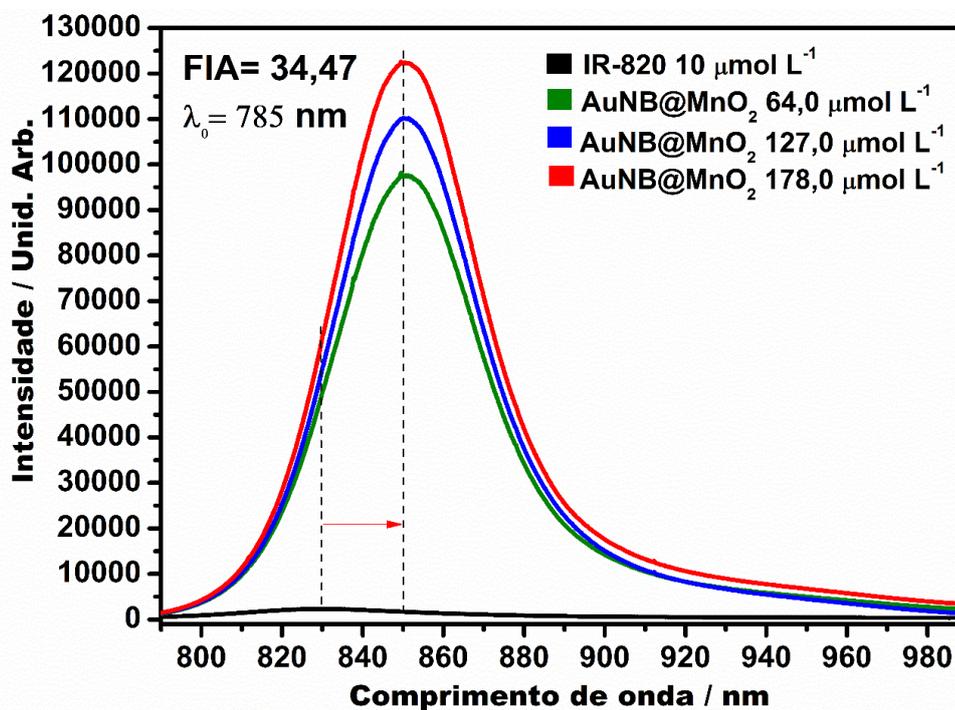
Figura 18- Espectro de absorção da solução aquosa IR-820.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para a obtenção das medidas SEF, como vista na Figura 19, foi utilizado o corante IR-820  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvido em AuNB@MnO<sub>2</sub> com diferentes espessuras do óxido. Percebe-se um aumento da intensidade da banda de fluorescência em 850 nm para diferentes espessuras de MnO<sub>2</sub> nas AuNB@MnO<sub>2</sub>, quando comparadas ao espectro de fluorescência da molécula IR-820 livre. É importante notar que, para que seja observada intensificação da fluorescência, ou seja que haja o efeito SEF, o fluoróforo não deve estar em contato direto com a superfície plasmônica. O contato direto do fluoróforo com a superfície dos AuNB resulta na supressão da fluorescência, ou seja, na diminuição do rendimento quântico de emissão decorrente da transferência de energia não-radioativa ocasionada pela interação com a superfície do material condutor. O contato direto fluoróforo/superfície é minimizado quando recobrimos os AuNB com uma camada ultrafina de MnO<sub>2</sub> e, portanto, a intensidade do sinal SEF vai depender apenas do aumento do campo elétrico local (AROCA, 2006; LI et al., 2017).

Figura 19- Espectro SEF da molécula IR-820  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvida nos AuNB@MnO<sub>2</sub> em espessuras diferentes.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A fim de quantificar o quão promissoras as amostras dos AuNB@MnO<sub>2</sub> preparadas numa concentração de permanganato de potássio 178 μmol L<sup>-1</sup> podem ser como substrato SEF, calculou fator de intensificação analítico (FIA) obtidos pelo modelo descrito por Le Ru e colaboradores, apresentado na Equação 14 (LE RU et al., 2007). O modelo para obter o FIA correlaciona as intensidades SEF e Raman com suas respectivas concentrações da maneira mais simples, como descrito pela Equação 14.

$$FIA = \frac{I_{SEF} \times C_{Raman}}{I_{Raman} \times C_{SEF}}$$

Equação 14

Onde  $I_{SEF}$  é a intensidade da banda SEF;  $I_{Raman}$  é a intensidade da banda Raman;  $C_{SEF}$  e  $C_{Raman}$  é a concentração de IR-820 utilizadas no SEF e no Raman, respectivamente.

O cálculo do FIA é bastante simples e, devido a essa simplicidade, o FIA tende a subestimar fortemente o fator de intensificação SEF. A aplicação da Equação 14 permitiu obter o máximo valor de FIA de 34,47 para a amostra preparada com a maior quantidade de

permanganato adicionado para recobrimento (Tabela 2). O valor de FIA SEF para o IR-820 em AuNB@MnO<sub>2</sub> é bastante significativo, visto que a literatura tem reportados FIA na mesma ordem de grandeza dos apresentados, obtidos com uso de corantes, morfologias ou camadas dielétricas diferentes (Guerrero and Aroca, 2011; Fang et al., 2015; Neves et al., 2015). Na Figura 19, para a molécula IR-820 adsorvida na interface dos AuNB@MnO<sub>2</sub> é observado um deslocamento da banda quando comparado ao IR-820 livre. Esse deslocamento pode estar relacionado com a adsorção da molécula IR-820 na superfície MnO<sub>2</sub>, ou seja, com a interação química entre o fluoróforo e o MnO<sub>2</sub>.

Tabela 2- Fator de intensificação analítico calculado para diferentes espessuras de MnO<sub>2</sub>.

Concentração	
KMnO <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	FIA
64,00	27,55
127,00	30,17
178,00	34,47

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

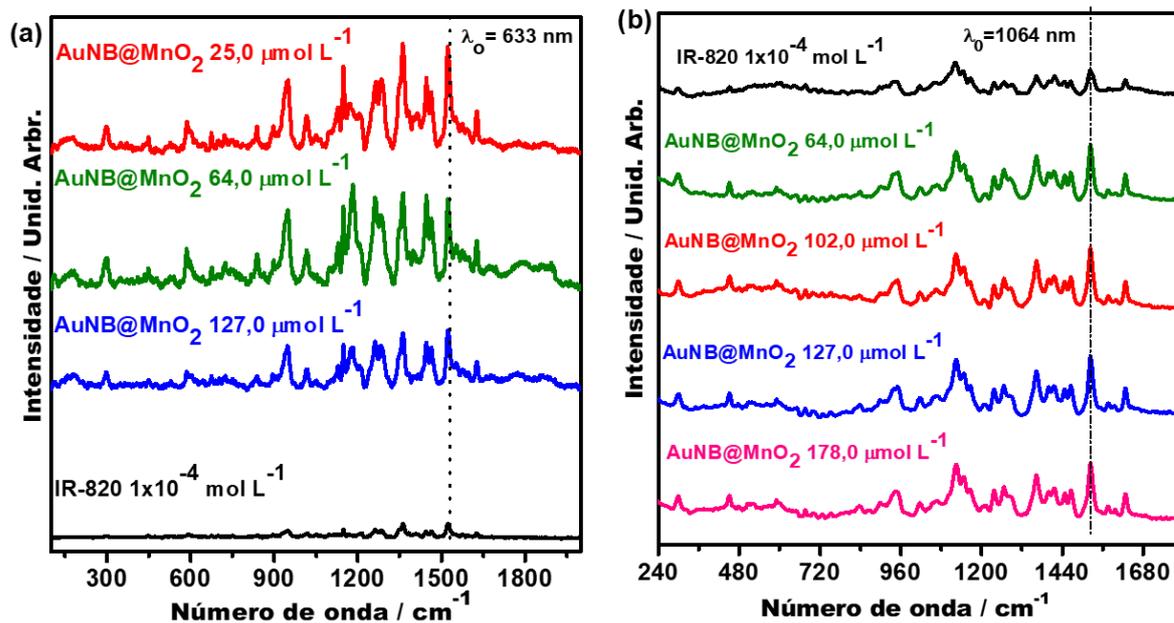
Diferente do efeito SEF que detecta o aumento da intensificação da fluorescência, o efeito SERS permite observar características vibracionais da molécula em estudo em nível de concentração sub-traço, decorrentes da intensificação do campo eletromagnético local causado pela LSPR. Para aplicação do efeito SERS de uma maneira mais efetiva, o recobrimento das NP evita a interação direta entre o adsorbato e as NPs, superando os problemas ocasionados pela deterioração do adsorbato a ser analisado pela superfície do metal ou a agregação das nanoestruturas no meio reacional. Contudo, é necessário o controle da espessura da camada de óxido que envolve as nanoestruturas para expor a molécula prova ao campo eletromagnético máximo gerado pela LSPR (FANG et al., 2015).

Na Figura 20 (a) e (b) são mostrados os espectros SERS, com radiação incidente 633 e 1064 nm, da molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvido nos AuNB@MnO<sub>2</sub> para diferentes espessuras de MnO<sub>2</sub>. Comparando o espectro Raman do IR-820 com os espectros SERS em ambas as radiações excitantes, notamos que o perfil espectral do IR-820 se manteve,

pois não há surgimento de bandas novas e nem deslocamentos de frequência apreciáveis. Para a radiação incidente 633 nm, são observados para a banda em 1522  $\text{cm}^{-1}$  um aumento da intensidade relativa em *ca.* 7, 6 e 4 vezes (para adição de permanganato de potássio 25, 64 e 127  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente) em relação ao sinal da molécula prova livre. A camada de  $\text{MnO}_2$  de espessura menor tem maior aumento relativo da intensidade frente a camadas mais espessas. A aproximação de duas partículas recobertas a distâncias inferiores a 2 nm leva ao acoplamento do plasmon de superfície (*hot spot*) (FANG et al., 2015). Uma situação como essa pode levar ao aumento drástico da intensidade Raman para o IR-820 localizado entre dois  $\text{AuNB@MnO}_2$ . Conforme a distância entre as partículas aumenta, ocasionada pelo aumento da espessura de óxido, o acoplamento do plasmon diminui e a contribuição do sinal pode ser tornar mais parecida com a de partículas isoladas, causando a diminuição da intensidade SERS, como observado nos resultados apresentados nesse trabalho. Além disso, são observados que as bandas 300, 587, 675, 947, 1265, 1362, 1522 e 1626  $\text{cm}^{-1}$  um aumento significativo da intensidade relativa frente ao sinal Raman da solução aquosa de IR-820. As bandas localizadas em 300 e 587  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação angular CCC da cadeia alquila fora do plano e a deformação angular CCC referente ao anel A, B e C, respectivamente (Figura 21). Para a banda em 675  $\text{cm}^{-1}$  de intensidade baixa é atribuída ao estiramento C-S do grupo sulfonato. Já a banda em 947  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular CH da cadeia conjugada fora do plano. Ao passo que, o estiramento C-C do anel enumerado pela letra D na Figura 21 é observado em 1016  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1265  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a um modo acoplado de deformação angular CH da cadeia conjugada e com a deformação angular do tipo *twisting* da ligação  $\text{CH}_2$  da cadeia alifática ligada ao anel D. A banda localizada em 1362  $\text{cm}^{-1}$  é bastante intensificada e é atribuída a um modo acoplado de deformação angular tipo *twisting* da ligação  $\text{CH}_2$  da cadeia conjugada e com a deformação angular CH da cadeia conjugada. Já as bandas localizadas em 1522 e 1626  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento C-C dos anéis A e B (Figura 21) (NEVES; ANDRADE, 2015).

O aumento da intensidade do sinal SERS nos espectros desse trabalho pode ser associada apenas ao mecanismo eletromagnético, visto que o mecanismo químico é dado pela interação entre o adsorbato e as NPs. O aumento da intensidade relativa de alguns modos vibracionais pode estar associado à geometria de adsorção que favorecem os modos vibracionais perpendiculares à superfície, ou seja, refletem a orientação molecular. Desse modo, a intensificação das bandas citadas acima indica que a adsorção da molécula IR-820 ocorre pelo grupo sulfonato.

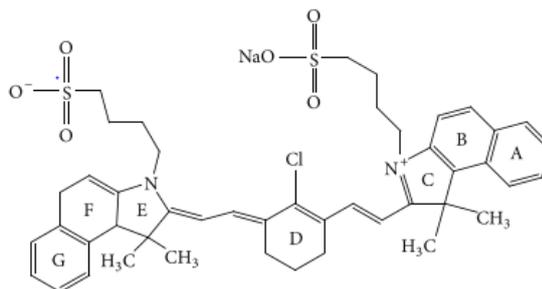
Figura 20- Espectros SERS e Raman da solução aquosa IR-820  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  com radiação incidente (a) 633 nm e (b) 1064 nm.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para a radiação incidente em 1064 nm, é observado um aumento da intensidade relativa da banda em  $1522\text{ cm}^{-1}$  de *ca.* 2 vezes a intensidade da molécula IR-820 livre. A intensificação do sinal na radiação incidente 1064 nm é menor que na excitação em 633 nm. Na Figura 11 verificamos que os AuNB apresentam uma banda de extinção LSPRL em 680 nm para espessuras menores de  $\text{MnO}_2$  e, à medida que a espessura da camada aumenta, há um deslocamento para o infravermelho próximo (até *ca.* 760 nm); em vista disso, a LSPRL está mais próxima da ressonância com a radiação incidente 633 nm, contribuindo para o aumento do sinal SERS.

Figura 21- Representação da molécula IR-820.



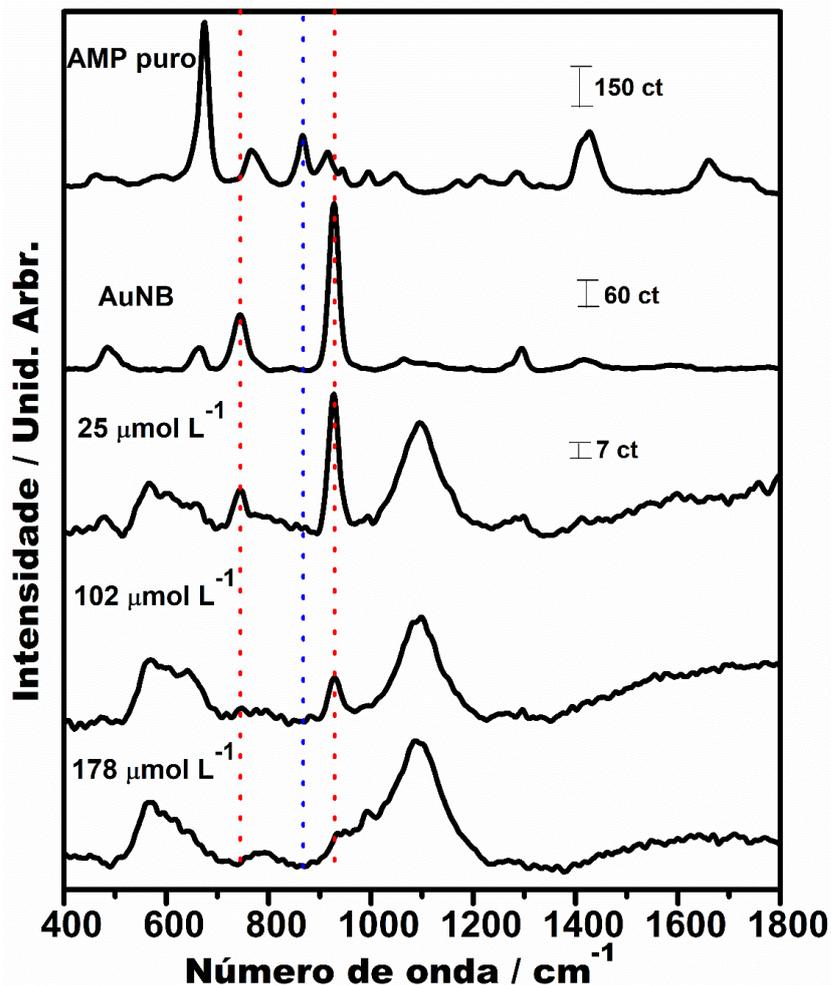
Fonte: (NEVES; ANDRADE, 2015)

Além do estudo da atividade SERS e da orientação do IR-820 na superfície de AuNB@MnO<sub>2</sub>, o efeito SERS foi também utilizado para determinar se há fissuras na camada de MnO<sub>2</sub> para as diferentes espessuras. Essa investigação foi realizada utilizando a interação do HMP com os AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes espessuras de óxido monitorada por SERS. É sabido que a molécula HMP não é tão bom espalhador Raman, visto que é uma molécula alifática de cadeia pequena e, portanto, apresenta baixa polarizabilidade molecular. Como a intensidade do espalhamento Raman é diretamente proporcional à variação da polarizabilidade durante a vibração, o HMP possui baixa intensidade Raman.

Na Figura 22 são mostrados os espectros Raman com radiação incidente 1064 nm do HMP líquido e os espectros SERS da solução aquosa HMP 1,0 mmol L<sup>-1</sup> adsorvidos em AuNB e AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes espessuras. As amostras para a obtenção dos espectros foram depositadas em slide de vidro utilizando o procedimento descrito na seção 3.5.3.

Observa-se para os espectros SERS dos AuNB recobertos com MnO<sub>2</sub>, com concentração inicial de permanganato de potássio a 25 e 102 μmol L<sup>-1</sup>, que há uma diminuição drástica da intensidade SERS, sendo mais perceptível para o modo vibracional em 927 cm<sup>-1</sup>. Contudo, para a adição de 178 μmol L<sup>-1</sup> de permanganato de potássio não foram realçados os modos vibracionais característico da molécula HMP. Conforme a camada de óxido envolvendo os AuNB fica mais espessa, a interação da molécula HMP com campo eletromagnético máximo gerado pela LSPR diminui, conseqüentemente esperam-se perdas na intensidade do sinal SERS, como foi efetivamente observado.

Figura 22- Espectros SERS dos AuNB e AuNB@MnO<sub>2</sub> em diferentes concentrações de permanganato de potássio utilizando molécula prova HMP 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, juntamente com espectro Raman do HMP líquido ambos com radiação incidente 1064 nm.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

As atribuições das bandas SERS de bandas selecionadas do HMP estão apresentados na Tabela 3 (CASTRO et al., 2004; MARQUES et al., 2018). Percebe-se no espectro Raman e SERS duas bandas em ca. 665 cm<sup>-1</sup> e 744 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos estiramentos C-S na conformação *anti* e *gauche* do HMP, respectivamente. É notado que a intensidade relativa referente à orientação *anti* é maior que a *gauche* no espectro Raman; contudo, no espectro SERS há um aumento na intensidade relativa na conformação *gauche*, isso implica que a interação com a superfície dos AuNB livres e recobertos contribuíram para o aumento dessa conformação em relação ao HMP líquido. A banda localizada em 865 cm<sup>-1</sup> no espectro Raman do HMP, que é atribuída à deformação no plano da ligação S-H desaparece nos

espectros SERS. Apesar do número de onda acima de  $1800\text{ cm}^{-1}$  não ter sido apresentado nos espectros Raman e SERS, foi possível observar que a banda de maior intensidade relativa do espectro Raman em  $2570\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento S-H, desaparece nos espectros SERS, confirmando a adsorção pelo átomo de enxofre com a quebra da ligação S-H. Apesar da forte interação do átomo enxofre pela superfície metálica é difícil inferir pelo efeito se há fissuras com base na perda do sinal SERS para camadas mais espessas, visto que a molécula HMP está cada vez mais distante do núcleo, ou seja, tem menor contribuição do campo eletromagnético. Portanto, a queda da intensidade SERS está associada ao aumento da espessura  $\text{MnO}_2$ , que reflete em menor contribuição do campo eletromagnético.

Nos presentes espectros SERS é observado um aumento significativo da banda em  $927\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento C-COO. Esse modo vibracional nas duas conformações *anti* e *gauche* possui componentes perpendiculares à superfície, o que indica que devem ser intensificados no espectro SERS, de acordo com as regras de seleção de superfície para esse efeito (MOSKOVITS, 1982). Além disso, os espectros SERS dos  $\text{AuNB@MnO}_2$  apresenta uma banda alargada em  $590\text{ cm}^{-1}$  de alta intensidade relativa, que pode ser atribuída ao estiramento O-Mn-O do óxido amorfo (BUCIUMAN et al., 1999; LIN et al., 2012).

Tabela 3- Atribuições e números de onda das bandas Raman e SERS observadas para o ácido 3-mercaptopropiônico.

HMP puro	AuNB $0\ \mu\text{mol L}^{-1}$	AuNB $25,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$	AuNB $102,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$	AuNB $178,0\ \mu\text{mol L}^{-1}$	Atribuição*
675	665	661	--	--	$\nu(\text{CS})_A$
765	744	744	744	--	$\nu(\text{CS})_G$
865	--	--	--	--	$\delta(\text{SH})$
916	927	927	927	--	$\nu(\text{C-COO})$

$\nu$ , estiramento;  $\delta$ , deformação no plano; A, *anti*; G, *gauche*, \* as atribuições foram baseada na referência (CASTRO et al., 2004; MARQUES et al., 2018).

FONTE: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Notam-se para os espectros SERS do HMP adsorvido nos AuNB livres e recobertos variações de intensidade relativa e deslocamentos nas posições das bandas frente ao espectro Raman do líquido puro. Essas variações podem ser associadas à interação química da molécula com a superfície dos AuNB livres e recobertos por MnO<sub>2</sub>.

Podemos inferir que a perda do sinal SERS observada para camadas mais espessas é associada à diminuição na intensidade do campo eletromagnético causada pelo aumento da espessura da camada de óxido, que mantém a molécula HMP cada vez mais distante da superfície plasmônica dos AuNB.

#### 4.3. RECOBRIMENTO DOS NANOBASTÕES DE OURO COM UMA CAMADA ULTRAFINA ÓXIDO DE SILÍCIO.

Nessa seção serão discutidas as otimizações para o recobrimento dos AuNB com uma camada ultrafina de óxido de silício, resultando em materiais com núcleo dos AuNB e com uma casca SiO<sub>2</sub> (AuNB@SiO<sub>2</sub>), e sua caracterização utilizando espectroscopia no UV-VIS, difratometria de raios X e, alguns casos, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica. Os materiais obtidos foram avaliados como substratos SERS e SEF.

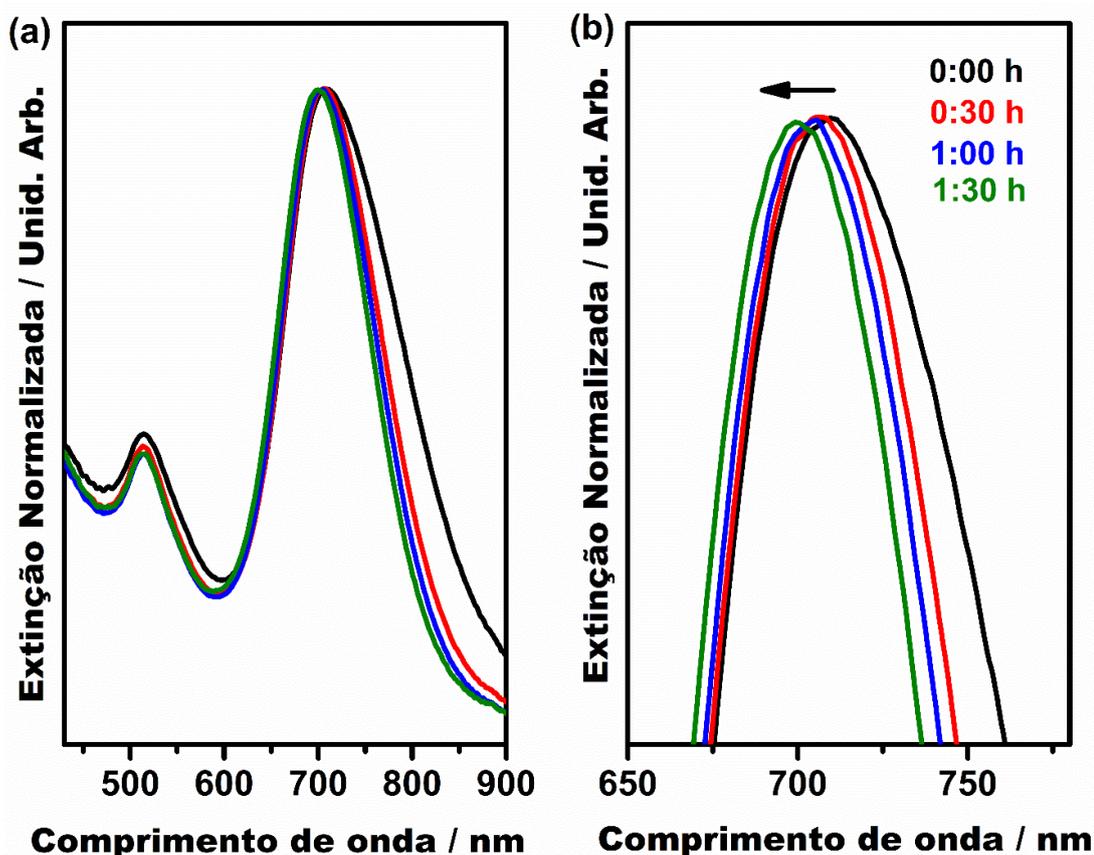
##### 4.3.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.

Diferente do recobrimento dos AuNB por MnO<sub>2</sub> estudados na seção 4.2.2, no qual o aumento da espessura da camada de óxido foi dado pelo aumento da concentração de permanganato de potássio e oxalato de sódio no meio reacional, a espessura da sobrecamada de SiO<sub>2</sub> sobre as AuNE depende do tempo de avanço de reação (ANEMA et al., 2011).

A síntese de AuNB@SiO<sub>2</sub> foi realizada nesse trabalho inicialmente pela remoção do excesso de CTAB por centrifugação, seguida da adição de 500 µL de APTMS e 1,6 mL da solução de silicato de sódio  $4,42 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, concentração dez vezes menor que a descrita pelo protocolo inicial na seção 3.4.1 para nanoestruturas esféricas (ANEMA et al., 2011), a 90°C. Para a caracterização por espectroscopia no UV-VIS dos AuNB@SiO<sub>2</sub> retirou-se a cada 30 min uma alíquota de 1,0 mL durante a etapa reacional. Os espectros de extinção dessas alíquotas são apresentados Figura 23 (a) e (b); nesses espectros pode-se observar um deslocamento para menores comprimentos de onda da banda extinção LSPRL dos AuNB com o avanço da reação, quando comparado aos AuNB no início da reação. O deslocamento do

máximo da banda de extinção LSPRL para os AuNB@SiO<sub>2</sub> de espessura maior (1h e 30 min) é de 10 nm frente aos AuNB sem recobrimento. Ensejava-se que o deslocamento ocorresse para maiores comprimentos de onda conforme a camada de sílica ia se tornando mais espessa (ANEMA et al., 2011; NEVES et al., 2015) devido ao aumento do índice de refração local pelo aumento da espessura de sílica, tendo em vista que o óxido de silício ( $n=1,45$ ) possui um índice de refração maior que o da água que solvata os AuNB antes do recobrimento.

Figura 23- (a) Espectros de extinção para os AuNB@SiO<sub>2</sub> em diferentes tempo de reação e (b) espectro ampliando da banda LSPRL.



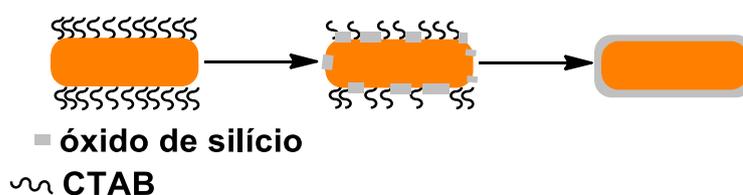
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os resultados observados na Figura 23 levam a acreditar que esse deslocamento é devido à remoção da bicamada de CTAB adsorvida na superfície metálica, como ilustrado na Figura 24 para o recobrimento com SiO<sub>2</sub>. Após a remoção do excesso de CTAB por centrifugação, o surfactante continua adsorvido fortemente nas faces (100) e (110) dos AuNB impedindo a adsorção do APTMS. No entanto, o fato do meio estar em pH 7 e a temperatura

elevada podem acarretar a desestabilização do CTAB (CHENG et al., 2011a), expulsando grande parte desse surfactante da superfície metálica e simultaneamente a adsorção do APTMS, levando a formação das camadas de SiO<sub>2</sub> decorrentes das reações de hidrólise no meio. Entretanto, a espessura da camada de CTAB é aproximadamente 4 nm, devido à formação de bicamadas do surfactante (TESCHKE; DE SOUZA, 2003), sendo maior que a camada ultrafina SiO<sub>2</sub> formada inicialmente. Conforme o surfactante é substituído por SiO<sub>2</sub>, o tamanho relativo do meio com o alto índice de refração dos AuNB diminui, promovendo um deslocamento da banda de extinção LSPRL para menores comprimentos de onda.

Na Figura 23 (a) e (b) foi observado um estreitamento da banda de extinção LSPRL com o avanço da reação, quando comparado aos AuNB no início da reação. Inicialmente, pode ser considerado que os AuNB podem estar presentes no meio reacional em forma de monômeros, dímeros e trímeros. Durante o recobrimento com SiO<sub>2</sub> pode haver um aumento da estabilidade dos monômeros, que resultaria na diminuição na concentração de dímeros/trímeros fracamente ligados. Essa mudança poderia permitir que as propriedades ópticas de AuNB isolados sejam observadas. Assim, os espectros UV-VIS tenderiam a mostrar uma distribuição de tamanho mais uniforme pelo estreitamento da banda de extinção LSPRL.

Figura 24- Representação esquemática da retirada do CTAB sendo substituído por uma camada ultrafina de SiO<sub>2</sub>.



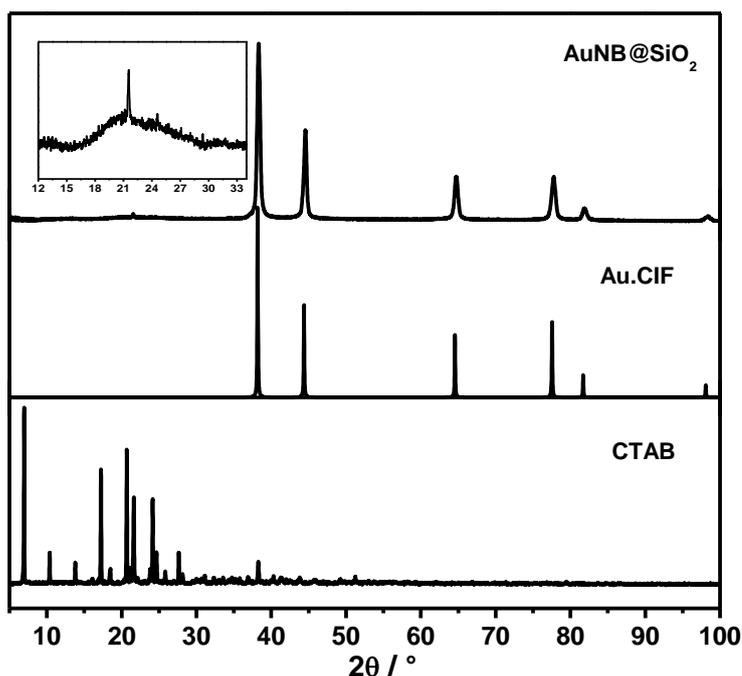
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.3.2. Caracterização por difratometria de raios X.

Para confirmar a formação de SiO<sub>2</sub> recobrindo os AuNB, utilizou-se a técnica de XRD. Os difratogramas de AuNB@SiO<sub>2</sub> comparados com simulações via arquivo CIF do Au e do CTAB podem ser vistos na Figura 25. Através da análise do difratograma e pela comparação das reflexões de Bragg com os valores obtidos do arquivo CIF, verifica-se que os 6 picos de difração que aparecem em 2θ 38°, 44°, 64°, 77°, 82° e 98° são característicos de ouro

pertencentes a uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Além disso, observa-se um pico largo de baixa intensidade de  $2\theta$  entre  $15^\circ$  a  $30^\circ$ , que pode ser relacionado à sílica em estado não-cristalino obtida no recobrimento dos AuNB (LIU et al., 2014; REED; LEE; TED OYAMA, 2006).

Figura 25- Difratomogramas de raios X para os AuNB@SiO<sub>2</sub> usando uma concentração final silicato de sódio  $7,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

No difratograma de raios X para os AuNB@SiO<sub>2</sub> é observado um pico de difração sobre o pico alargado da sílica amorfa em  $2\theta$  igual  $22^\circ$ , que é atribuído à presença de resquício do surfactante CTAB presente, já que esse pico pode ser observado no difratograma do CTAB usado para comparação. O aparecimento de um único pico difração do CTAB está provavelmente associado à orientação preferencial do surfactante, favorecendo um plano cristalino. A técnica de XRD permitiu, portanto, verificar a formação de SiO<sub>2</sub> em concentração baixa de precursor.

4.3.3. Espectroscopias intensificadas (SERS E SEF) utilizando uma concentração final de silicato de sódio  $7,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 26 são apresentados os espectros SEF com radiação excitante 785 nm da molécula de IR-820  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  adsorvido em AuNB@SiO<sub>2</sub>, com tempos de reação de crescimento da camada de óxido, correspondentes a 0:30, 1:00 e 1:30 h. Observa-se que há um aumento da intensidade com o decorrer do tempo de reação quando comparado com a adsorção do corante para o tempo de 0:00 h (sem recobrimento SiO<sub>2</sub>). O FIA (Equação 14) obtido para AuNB@SiO<sub>2</sub> com tempo de reação de 1:30 h foi da ordem 19,81 como mostrado na Tabela 4. Isso posto, é importante também notar que a intensificação da fluorescência do IR-820 implica no recobrimento AuNB@SiO<sub>2</sub> com camadas bem finas; além disso, por meio do fator de intensificação analítico podemos inferir que AuNB@SiO<sub>2</sub> mostrou-se ser um substrato promissor para SEF, com um desempenho superior às AuNE estudadas por Neves e colaboradores (NEVES et al., 2015).

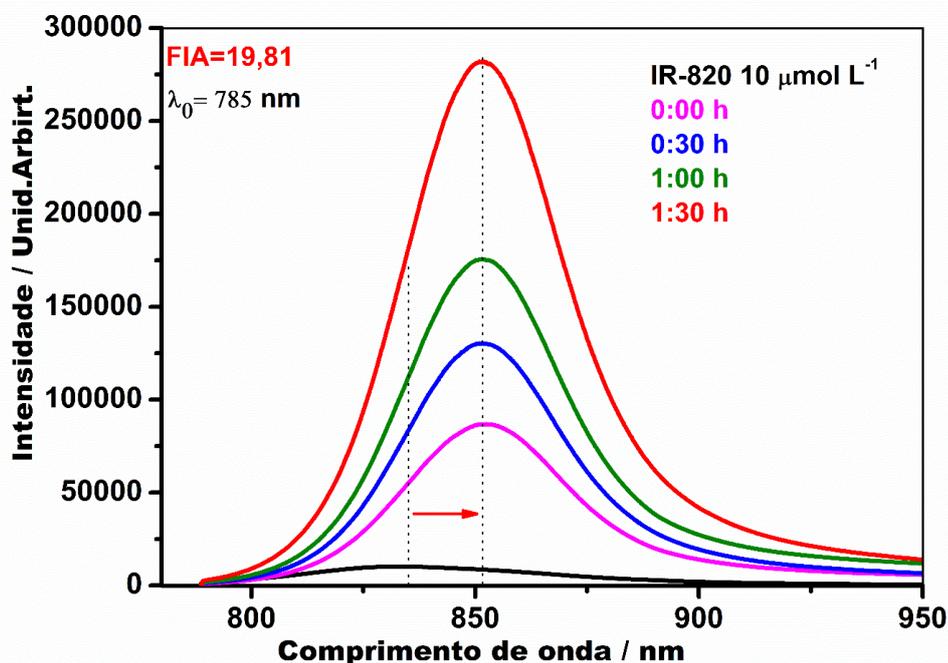
Tabela 4- Fatores de intensificação analíticos estimados com o avanço da reação.

<b>Avanço da reação (h)</b>	<b>FIA</b>
0:00	6,71
0:30	9,40
1:00	13,42
1:30	19,81

Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Finalmente, pode-se notar que há um deslocamento do máximo comprimento de onda em 832 nm do espectro fluorescência do IR-820 livre para 851 nm para o IR-820 adsorvido nos AuNB@SiO<sub>2</sub>. Esse deslocamento pode estar relacionado com a geometria de absorção da molécula de IR-820 na superfície SiO<sub>2</sub>, ou seja, com a interação química entre a molécula IR-820 e SiO<sub>2</sub>.

Figura 26– Espectros SEF e Raman da solução aquosa IR-820  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Para o espectro SEF foram utilizados diferentes espessuras de óxidos silício.

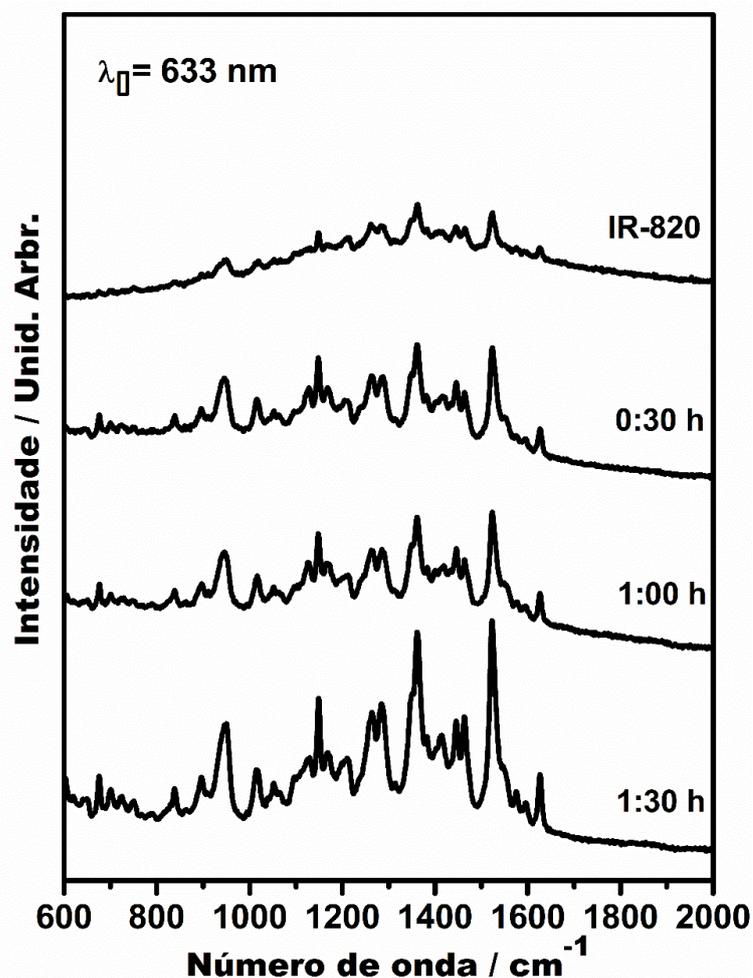


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para a obtenção dos espectros SERS com radiação incidente 633 nm foi utilizada a molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  adsorvido em AuNB@SiO<sub>2</sub>, para os tempos de reação de 0:30, 1:00 e 1:30 h, como mostrado na Figura 27. Percebe-se um aumento moderado da intensificação relativa com o passar do tempo de reação de crescimento da camada de SiO<sub>2</sub>, o que é diferente do esperado, considerando que o corante deveria estar sendo mantido a distâncias maiores da superfície dos AuNB com o aumento da espessura da camada SiO<sub>2</sub> formada (ANEMA et al., 2011), ou seja, haveria uma diminuição da interação do campo eletromagnético local com a molécula IR-820 em espessuras maiores de SiO<sub>2</sub>.

O aumento relativo da intensificação pode ser atribuído ao deslocamento da banda de extinção LSPRL para menores comprimentos de onda, como visto na seção 4.3.1 (Figura 27 (b)); consequentemente haveria uma quantidade maior de AuNB@SiO<sub>2</sub> em pré-ressonância com a radiação incidente, que pode ter levado a um aumento moderado da intensificação SERS com o avanço reacional.

Figura 27- Espectros SERS e Raman da solução aquosa IR-820  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Os espectros SERS dos AuNB@SiO $_2$  não apresentaram deslocamentos grandes ou surgimento de bandas quando comparado ao da molécula livre, entretanto são observados para as bandas 675, 945, 1262, 1361, 1524 e 1626 cm $^{-1}$  um aumento significativo da intensidade relativa frente ao sinal Raman da solução aquosa IR-820. As atribuições desses modos vibracionais foram discutidas na seção 4.2.4 (NEVES; ANDRADE, 2015).

O aumento das intensidades das bandas no perfil espectral SERS é devido à orientação preferencial da molécula de IR-820 na superfície das nanopartículas AuNB@SiO $_2$ . A intensificação das bandas citadas acima dá indícios de que a adsorção ocorre pelo grupo sulfonato.

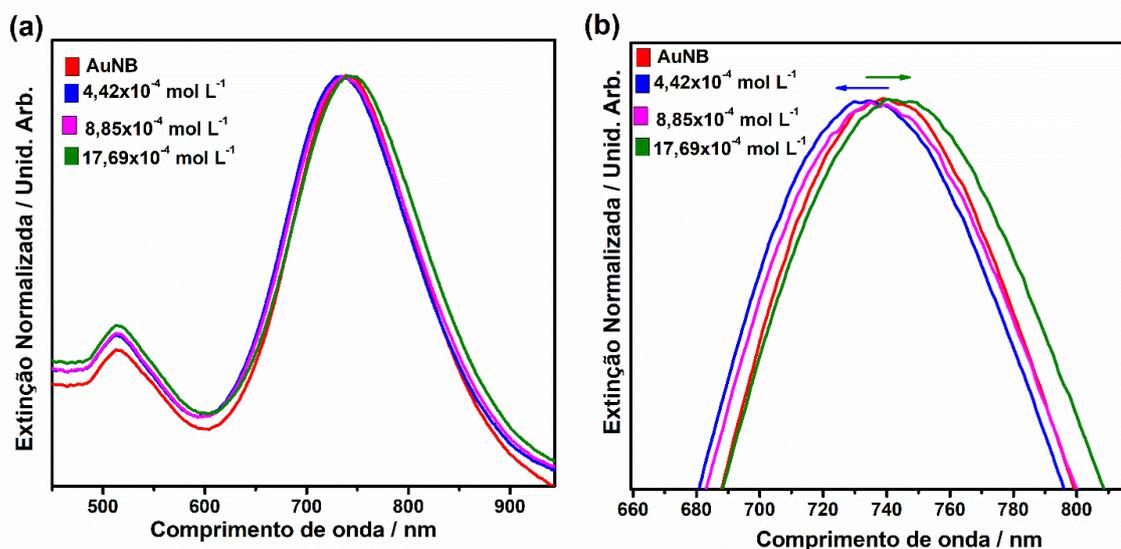
4.3.4. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS de AuNB@SiO<sub>2</sub> obtidos com concentrações elevadas de silicato de sódio.

O protocolo de síntese reportado por Anema e colaboradores (ANEMA et al., 2011) no recobrimento de AuNE com uma camada ultrafina de SiO<sub>2</sub> mostra que a espessura da camada de óxido seria controlada pelo tempo de avanço da reação. Com o intuito de verificar a influência da concentração de silicato de sódio na espessura da camada de SiO<sub>2</sub> na interface AuNB, foram sintetizados no presente trabalho AuNB@SiO<sub>2</sub> utilizando uma concentração final de silicato sódio no meio reacional 4,42; 8,85 e 17,69×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para o tempo de reação de 1:30 h.

Na Figura 28 (a) e (b) são apresentados os espectros de extinção dos AuNB@SiO<sub>2</sub> em diferentes concentrações de silicato de sódio. Inicialmente é observado para a concentração final de silicato de sódio 4,42×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> um deslocamento do máximo de extinção da banda LSPRL (733 nm) para menores comprimentos de onda em relação ao espectro de extinção dos AuNB livres (740 nm). Por outro lado, é verificado que o aumento da concentração final de silicato para 17,69×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> no meio reacional acarretou o deslocamento da banda de extinção LSPRL para maiores comprimento de onda (744 nm). Na preparação com menores concentrações de silicato de sódio (discutido em detalhes na seção 4.3.1), o deslocamento para menores comprimentos de onda da banda LSPRL foi devido a menor espessura da sobrecamada dielétrica, que resulta em índice de refração local menor do que a bicamada de CTAB que foi deslocada. Por outro lado, ao aumentar a concentração de silicato para 17,69×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, a espessura de SiO<sub>2</sub> depositada no núcleo metálico foi maior, de modo que o índice de refração local superou o da sobrecamadas de surfactante, causando o deslocamento da banda LSPRL para maiores comprimentos de onda mostrado na Figura 28 (a) e (b). Verifica-se com esse experimento, que além da influência do tempo de reação o aumento da concentração de precursor no meio permite a obtenção de camadas mais espessas.

A partir do espectro mostrado na Figura 28, pode-se verificar também que o perfil da banda de extinção LSPRL para os AuNB sem recobrimento permaneceu invariável após o recobrimento por SiO<sub>2</sub>; logo, os AuNB@SiO<sub>2</sub> mostraram-se estáveis durante o processo de reação, conservando as propriedades ópticas do material.

Figura 28- (a) Espectro de extinção para a síntese AuNB@SiO<sub>2</sub> em diferentes concentrações de silicato de sódio e (b) espectro ampliando da banda LSPRL.

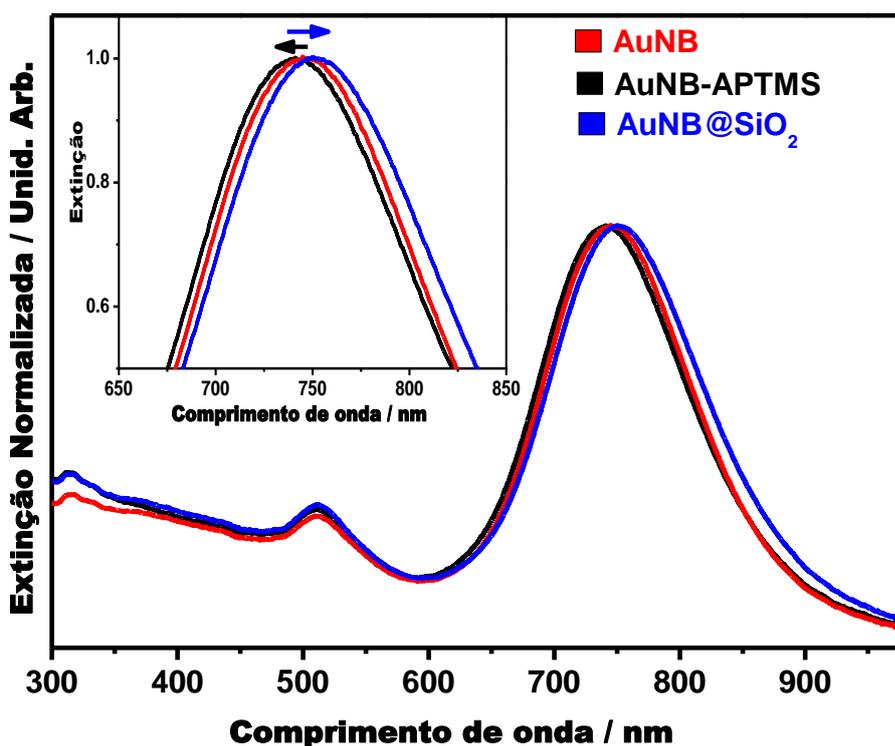


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A Figura 29 mostra os espectros de extinção em diferentes etapas de reação para os AuNB@SiO<sub>2</sub> utilizando uma concentração final de silicato de sódio  $17,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para o tempo de reação de recobrimento de 1:30 h. Para análise do espectro de extinção da suspensão coloidal contendo APTMS, foi coletada uma alíquota 1,00 mL após o término da agitação magnética descrita no protocolo de síntese na seção 3.3.1. É observado que na presença do APTMS há um deslocamento do máximo de extinção da banda LSPRL para menores comprimento de onda frente aos AuNB livres. É sabido que o APTMS apresenta em sua estrutura um grupo amino que funcionaliza na superfície dos AuNB levando à formação de monocamadas, o que ocorre porque o grupo amino tem afinidade pelos átomos de ouro da superfície (DOBROWOLSKA et al., 2015; LEU et al., 2012). Grande parte do surfactante que envolve os AuNB é expulso durante a modificação com o silano, uma vez que a ligação da molécula APTMS afeta a densidade carga ali presente e, dessa forma, o índice de refração local aos AuNB diminui devido ao menor tamanho da molécula em relação ao surfactante. O deslocamento de 3 nm da banda de extinção LSPRL é um indicativo de que há interação do APTMS com a superfície dos AuNB e também indica que a hipótese levantada de que o deslocamento para menores comprimentos de onda da LSPRL para as camadas mais finas de SiO<sub>2</sub> ser causada pela retirada de CTAB e substituição por material com índice de refração local menor nos AuNB@SiO<sub>2</sub> está correta.

O espectro UV-VIS dos AuNB@SiO<sub>2</sub> mostra um deslocamento de 7 nm para maiores comprimentos de onda frente ao espectro dos AuNB sem recobrimento. Esse deslocamento era esperado, considerando que a camada de SiO<sub>2</sub> formada possui um tamanho relativo maior que a bicamada de CTAB para as reações que utilizaram maiores concentrações iniciais de silicato (ANEMA et al., 2011).

Figura 29- Espectros de extinção em diferentes etapas de reação na obtenção AuNB@SiO<sub>2</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA

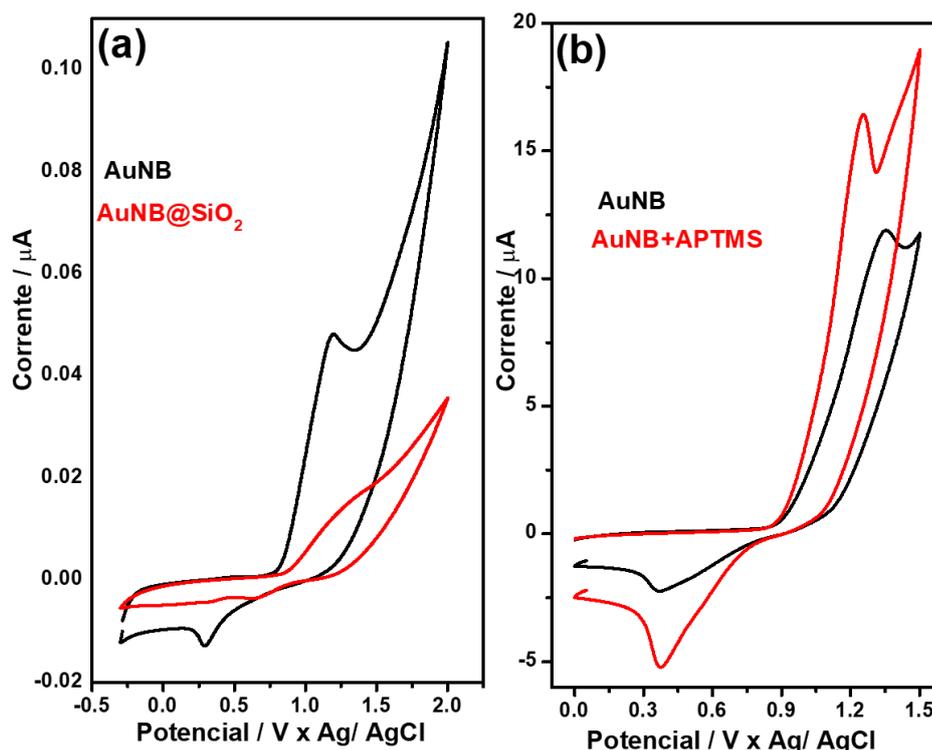
#### 4.3.5. Estudo da compactação da sobrecamada de SiO<sub>2</sub> por voltametria cíclica.

Os CV apresentados na Figura 30 (a) e (b) foram obtidos pela imersão de eletrodos de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), platina (contra eletrodo) e de referência (Ag/AgCl) em soluções coloidais de AuNB, AuNB-APTMS ou de AuNB@SiO<sub>2</sub>.

A Figura 30 (a) mostra o processo de oxirredução do ouro para os AuNB livres e recobertos por óxido de silício. Observa-se a diminuição de corrente dos AuNB@SiO<sub>2</sub> ( $17,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) comparado aos AuNB de superfície livre. Além disso, é interessante ressaltar que a corrente do pico anódico dos AuNB@SiO<sub>2</sub> não pôde mais ser observada, ao passo que a corrente do pico catódico foi suprimida drasticamente. É possível interpretar essa

diminuição de corrente dos processos redox do Au considerando que os AuNB livres têm sua superfície acessível para migração dos elétrons em direção à superfície do eletrodo de carbono vítreo, enquanto os AuNB@SiO<sub>2</sub> apresentam uma resistência maior a essa transferência, gerada pela camada ultrafina de SiO<sub>2</sub>, um material dielétrico; como consequência, para os elétrons migrarem para superfície do eletrodo a partir do AuNB@SiO<sub>2</sub> é necessário romper essa barreira de potencial adicional, o que resulta no deslocamento do pico anódico para maiores potenciais, além da diminuição da corrente. Caso o filme de SiO<sub>2</sub> apresentasse orifícios grandes o suficiente para que houvesse migração de Au, acredita-se que o CV obtido para os AuNB@SiO<sub>2</sub> não teria variações tão drásticas e o pico de oxidação do Au não fosse observado em posição igual à do CV para os AuNB, com diminuição da corrente.

Figura 30- Voltametria cíclica para os AuNB de superfícies livres e AuNB@SiO<sub>2</sub> utilizando uma concentração final da solução de silicato de sódio  $17,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Foi realizada a CV dos AuNB livres e na presença da molécula de APTMS (AuNB-APTMS) antes da adição do silicato de sódio no meio reacional (Figura 30 (b)) para verificar o processo de oxirredução e compreender melhor a análise do CV dos AuNB@SiO<sub>2</sub>, já que a

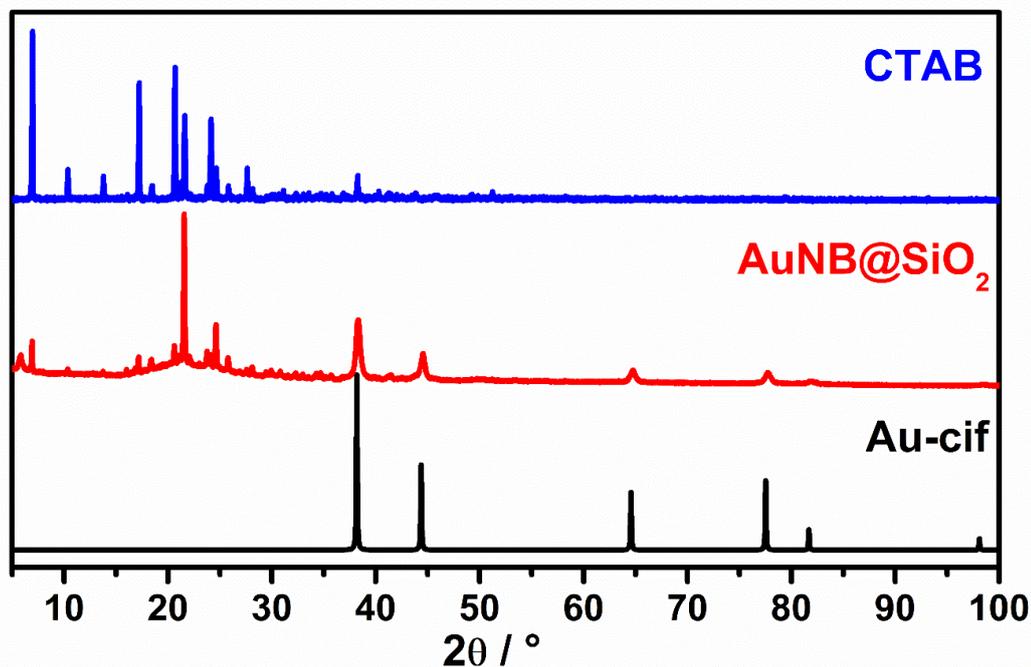
monocamada de APTMS não deve impedir com a mesma eficiência a transferência de elétrons para o Au das superfícies dos nanobastões. Quando comparamos o CV dos AuNB-APTMS com AuNB (Figura 30 (b)) verificamos que há um aumento na densidade de corrente em relação aos AuNB livres. Além disso, foi observado um pequeno deslocamento do pico anódico e catódico em relação aos AuNB. Nota-se que a corrente dos picos anódico e catódico aumenta razoavelmente equiparado ao pico de oxirredução dos AuNB livres. Portanto, a presença da molécula APTMS na interface dos AuNB facilita o processo de oxirredução. Ao comparamos os CV dos AuNB@SiO<sub>2</sub> com AuNB-APTMS, observa-se que tanto a densidade de corrente como a intensidade do pico catódico e anódico são suprimidas. Inferimos por meio da técnica de CV que há indícios adicionais do recobrimento dos AuNB@SiO<sub>2</sub> livres de defeitos na camada de sílica, visto que a presença da molécula APTMS facilita os processos de oxirredução Au e quando há o recobrimento os processos são dificultados.

#### 4.3.6. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

O XRD para os AuNB@SiO<sub>2</sub> obtidos com concentração de silicato  $17,69 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> no meio reacional, está apresentado na Figura 31. O difratograma para AuNB@SiO<sub>2</sub> apresenta picos característicos de partículas de ouro de estrutura cristalina cúbica de face centrada (difratograma simulado através do arquivo CIF apresentado na Figura 31 para comparação). Além disso, observa-se um halo de intensidade moderado em  $2\theta$  entre 15° e 30°, que pode ser atribuído à presença de sílica em estado não-cristalino (LIU et al., 2014). São verificados picos de difração sobrepostos ao halo não-cristalino, que são atribuídos a traços de surfactante remanescentes após o recobrimento com sílica, como pode ser verificado no difratograma do CTAB, apresentado para comparação.

Fica nítido perceber o aumento da espessura da camada de SiO<sub>2</sub> para a amostra de AuNB@SiO<sub>2</sub> apresentada na Figura 31, quando comparamos os difratogramas para os AuNB@SiO<sub>2</sub> da Figura 25, pelo aumento da intensidade do halo não-cristalino característico no primeiro. A técnica de XRD é, portanto, um indicativo da formação de SiO<sub>2</sub> em ambas as concentrações.

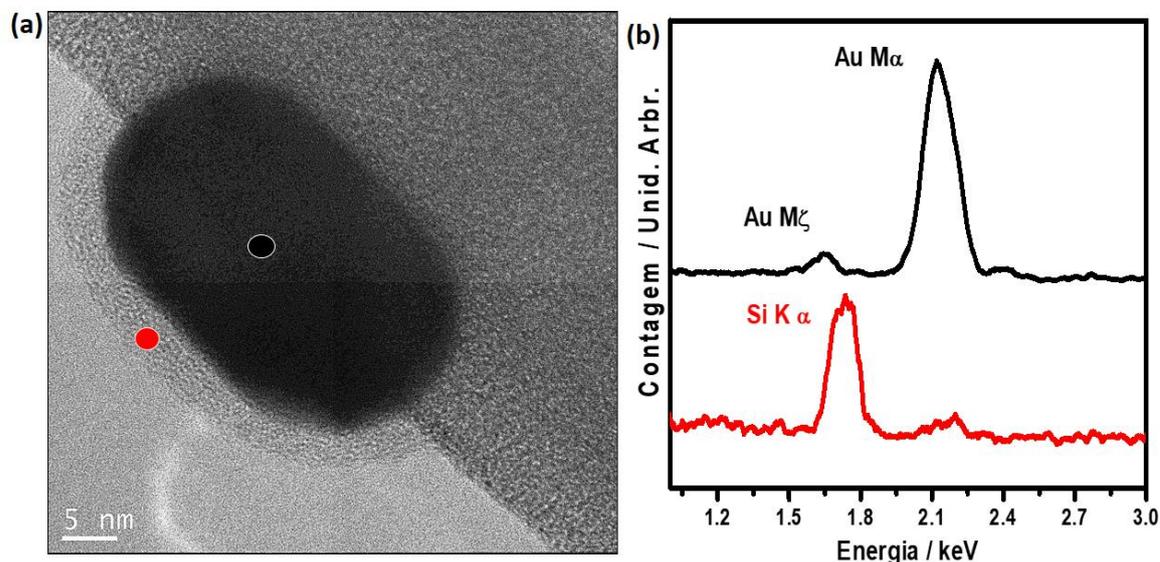
Figura 31- Difratomogramas de raios X para AuNB@SiO<sub>2</sub> utilizando uma concentração final da solução de silicato de sódio  $17,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

As caracterizações retratadas anteriormente fornecem fortes indícios de que houve o recobrimento AuNB com uma camada ultrafina de SiO<sub>2</sub>. A fim de confirmar o recobrimento da camada de SiO<sub>2</sub> foram realizadas medidas de TEM para os AuNB@SiO<sub>2</sub> obtidos com concentração de silicato de  $17,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  no recobrimento. A Figura 32 mostra a micrografia eletrônica de transmissão, na qual é possível ver claramente uma sobrecamada de óxido em contraste claro envolvendo a superfície dos AuNB, de contraste escuro (devido ao número atômico muito maior do Au). Além disso, a micrografia indica que o recobrimento ocorre de maneira uniforme e bem definida em volta dos AuNB, com 4 nm de espessura média. Para o AuNB recoberto apresentado na Figura 32 (a) foi obtido o espectro EDX, em duas regiões indicadas na figura. A Figura 32 (b) mostra a análise de EDX sobre o AuNB, que apresenta um pico menos intenso 1,65 keV e um pico forte em 2,12 keV, e sobre a camada SiO<sub>2</sub>, que é mostrado um pico intenso em 1,75 keV. Apesar do primeiro pico de energia do ouro ser próximo ao do silício, a razão de intensidade entre eles é diferente, de modo que o pico em 1,75 keV pode ser atribuída ao SiO<sub>2</sub>, confirmando a formação da camada de SiO<sub>2</sub> sobre os AuNB.

Figura 32- (a) Micrografia Eletrônica de Transmissão para os AuNB@SiO<sub>2</sub> e (b) espectros EDX para os pontos marcados no item (a). Note que a cor dos espectros EDX serve para correlacionar com a cor dos pontos marcados na micrografia do item (a).



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.3.7. Estudo espectroscópico da adsorção da molécula IR-820 e ácido 4- mercaptobenzoico em AuNB@SiO<sub>2</sub>.

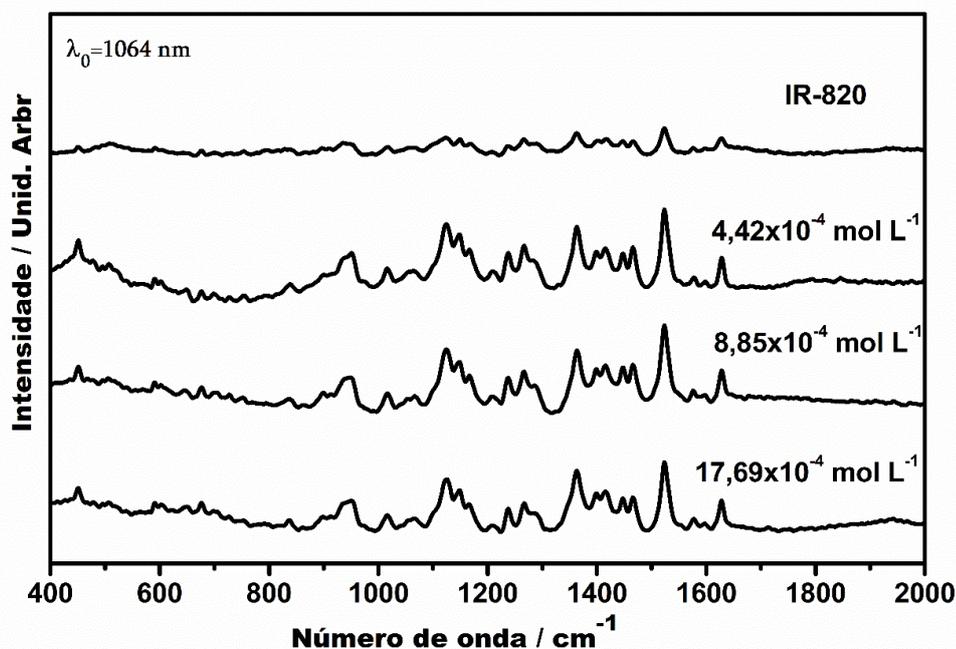
Na Figura 33 tem-se o espectro SERS da molécula IR-820  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvida em AuNB@SiO<sub>2</sub>. O intuito desse experimento é verificar a atividade SERS dos AuNB recobertos com SiO<sub>2</sub> em espessuras diferentes, utilizando a radiação incidente 1064 nm e comparar com espectro Raman da molécula livre.

É observado para os AuNB@SiO<sub>2</sub> em diferentes espessuras SiO<sub>2</sub> um aumento do sinal SERS equiparado a molécula livre. Para a concentração final de silicato de sódio 4,42; 8,85 e  $17,69 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> há um aumento do sinal de 3,1; 3,4 e 2,6 vezes, respectivamente, frente ao espectro Raman de uma solução de IR-820 na mesma concentração. O aumento da intensidade SERS para AuNB@SiO<sub>2</sub> (espessuras menores  $4,42 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) é devido ao deslocamento da banda LSPRL (ver Figura 28 e a discussão associada) para maiores comprimento de onda, em que há uma quantidade maior de AuNB recobertos com óxido em pré-ressonância com a radiação excitante 1064 nm, juntamente com a contribuição do campo eletromagnético total. Por outro lado, a camada mais espessa acarreta na diminuição da

intensidade relativa. Essa diminuição é associada ao aumento da espessura da camada na qual a efetividade do campo eletromagnético local é minimizada (ANEMA et al., 2011).

O espectro SERS dos AuNB@SiO<sub>2</sub> é similar ao espectro da molécula livre, ou seja, não há aparecimento ou deslocamento de banda. No entanto, é observada a intensificação SERS das bandas em relação ao espectro Raman (discutido na seção 4.2.4), que reflete na adsorção preferencial do grupo sulfonato na superfície metálica, que tem seus modos perpendiculares intensificados (AROCA, 2006).

Figura 33- Espectros SERS da molécula IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvidas em AuNB@SiO<sub>2</sub> utilizando diferentes concentrações de silicato e espectro Raman da solução IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, ambos com radiação incidente 1064 nm.



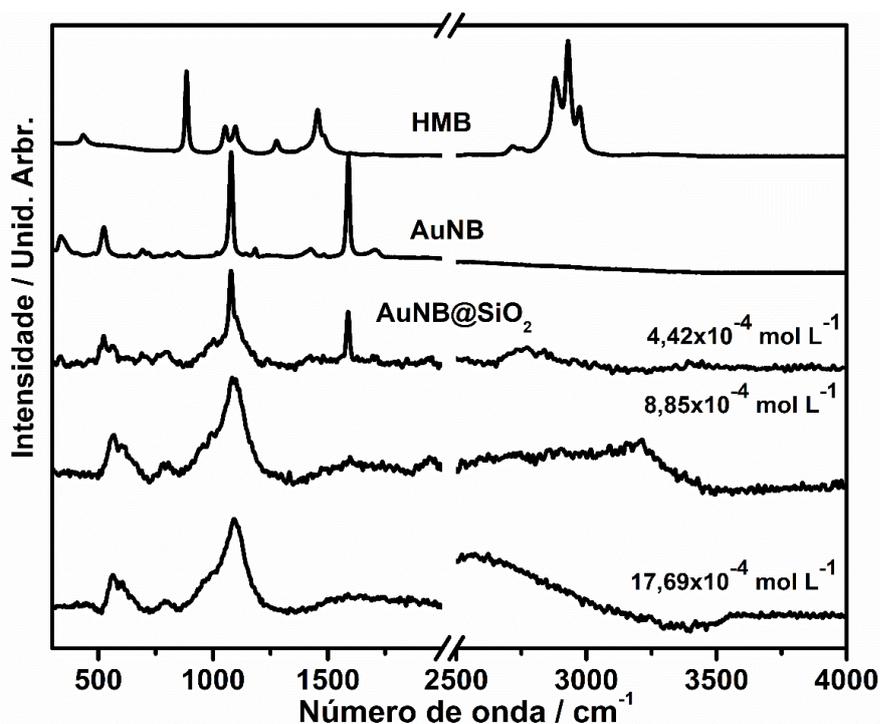
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro SERS do HMB  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em AuNB@SiO<sub>2</sub> em diferentes espessuras foi obtido pela excitação 1064 nm como visto na Figura 34. A amostra analisada foi preparada pelo protocolo descrito na seção 3.4.3.

É observado no espectro SERS do HMB adsorvido em AuNB comparado ao espectro Raman da solução do HMB na mesma concentração o aumento da intensidade relativa de algumas bandas. A banda localizado  $524 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular do anel fora do plano. Já a banda referente ao estiramento COO<sup>-</sup> localizado em  $885 \text{ cm}^{-1}$  não aparece no

espectro SERS do HMB adsorvido nos AuNB. Por outro lado, a banda localizada  $1077\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular C-H no plano é intensificada drasticamente. Em  $1589\text{ cm}^{-1}$  surge uma banda intensa atribuída ao estiramento CC (MA et al., 2010). Ao compararmos os espectro SERS da molécula HMB adsorvida na sobrecamada  $\text{SiO}_2$  com o da adsorção em AuNB, verifica-se a supressão do sinal SERS para o recobrimento de menor espessura, ao passo que para espessuras maiores de óxido não são observados os modos vibracionais característico da molécula. Além disso, observa-se uma banda alargada de intensidade moderada em  $566\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional  $\text{SiO}_2$  (SHABIR et al., 2011). A banda em  $2500\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento S-H (não mostradas nos espectros) não foram observadas nos espectros SERS da molécula adsorvida nos AuNB e AuNB@ $\text{SiO}_2$  dando indícios da adsorção pelo átomo enxofre. A comparação das bandas mais intensas nos espectros SERS com o espectro Raman sugere que a adsorção ocorra pelo grupo enxofre, com o anel aromático orientado perpendicular à superfície metálica. A perda do sinal SERS para camadas mais espessas pode ser associado à diminuição na intensidade do campo eletromagnético local na superfície das nanoestruturas causada pelo aumento da espessura da camada de  $\text{SiO}_2$ .

Figura 34- Espectros Raman da solução aquosa ácido 4- mercaptobenzoico  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e espectro SERS na mesma concentração para os AuNB e AuNB@SiO<sub>2</sub> em espessuras diferentes, ambos com radiação incidente 1064 nm.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO E PRATA.

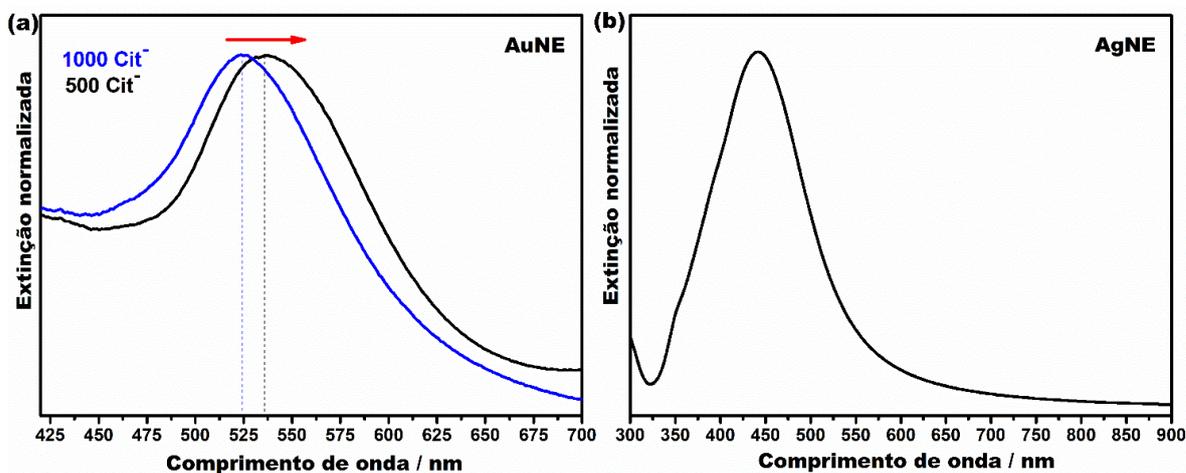
##### 4.4.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.

A preparação das NP esféricas de Au e Ag foi realizada pelos protocolos de síntese descritos na seção 3.2.1 e 3.3, respectivamente. A obtenção das AuNE e AgNE é dada por redução  $\text{Au}^{+3}$  e  $\text{Ag}^{+}$  com citrato de sódio em excesso. Este processo de síntese consiste numa nucleação rápida seguida por rápido crescimento. O tamanho das AuNE é controlada pela variação da concentração de citrato sódio no meio reacional.

A Figura 35 (a) mostra os espectros de extinção para AuNE adicionando 1000 e 500  $\mu\text{L}$  de uma solução de citrato de sódio  $3,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Observa-se para adição 1000  $\mu\text{L}$  de citrato uma banda LSPR em 523 nm, que é deslocada para maiores comprimentos de onda

(534 nm) usando um volume menor de citrato de sódio. Esse deslocamento está associado à mudança na polarizabilidade da superfície, que aumenta com o tamanho das AuNE. Já na Figura 37 (b) é apresentado o espectro de extinção das AgNE. Para esse espectro é visualizada uma banda com o máximo de extinção em 442 nm. Os perfis espectrais apresentados são característico da formação de AuNE e AgNE (FRENS, 1973; LEE; MEISEL, 1982). Além disso, os espectros de extinção de ambas as NE apresentaram uma banda LSPR alargada, que resulta da formação de nanopartículas com uma distribuição larga de tamanho.

Figura 35- Espectro de extinção para as (a) AuNE em concentrações diferentes de citrato de sódio e (b) AgNE.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

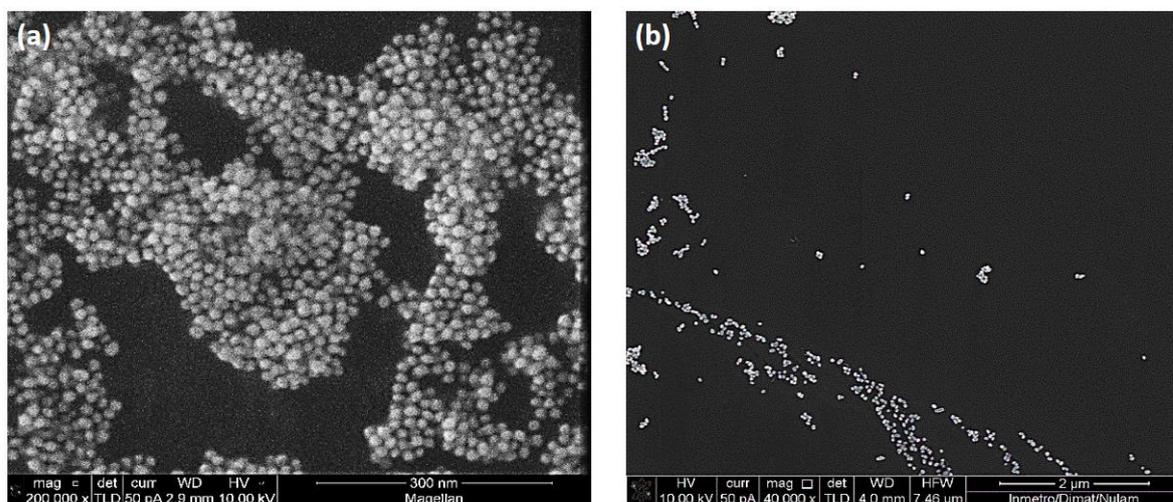
#### 4.4.2. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

Os espectros de extinção apresentados na Figura 35 mostram indícios da formação de AuNE e AgNE. No intuito de verificar a morfologia e o tamanho das NE sintetizadas foram realizadas medidas de SEM.

Na Figura 36 (a) e (b) são apresentados as imagens de SEM das AuNE com a adição 1000 e 500  $\mu\text{L}$  de citrato de sódio. Através das micrografias apresentadas (Figura 36 (a) e (b)) foram construídos os histogramas Figura 37 (a) e (b). Para as AuNE obtidas pela adição de 1000  $\mu\text{L}$  de citrato foram contabilizadas 590 partículas aleatórias na micrografia, por outro lado, para a preparação que utilizou 500  $\mu\text{L}$  de citrato foram contabilizados 78 partículas. São observados que as AuNE sintetizadas (adição de 1000 e 500  $\mu\text{L}$ ) apresentaram morfologias esferoides razoavelmente bem definidas, que resultaram em um diâmetro médio em torno de

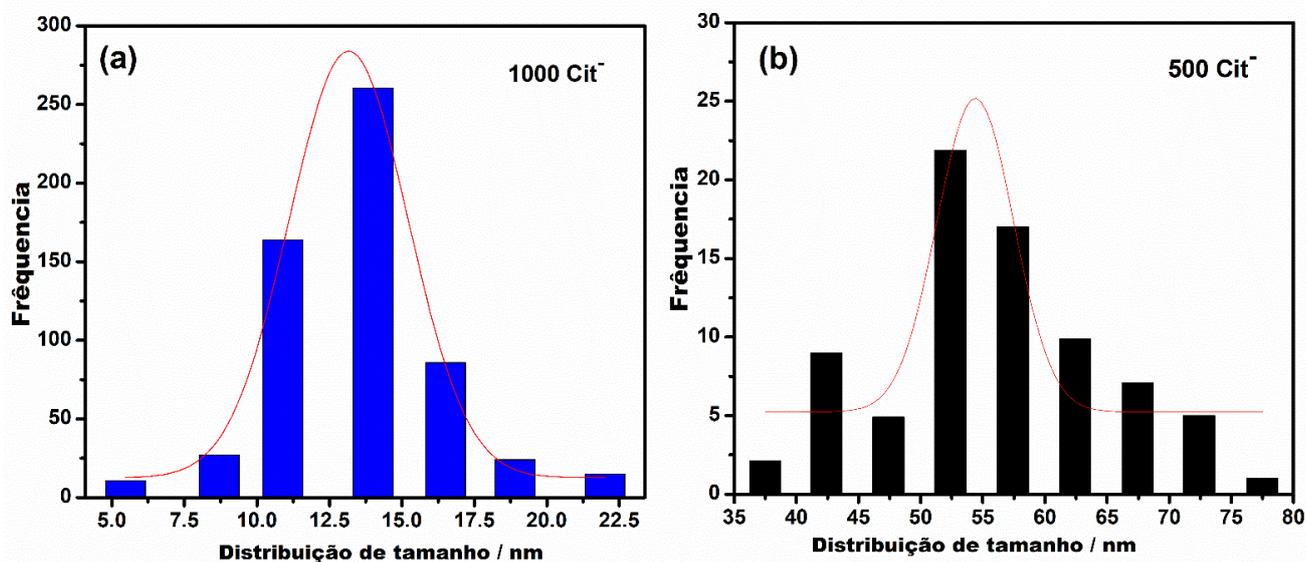
13 e 54 nm, com uma largura total à meia altura (FWHM) da gaussiana ajustada de 5 e 7 nm, respectivamente. O ajuste da curva gaussiana para a adição 500  $\mu\text{L}$  não apresentou um bom coeficiente de correlação, que pode estar associado ao pequeno número de partículas contabilizadas. Além disso, é observado que as AuNP encontram-se aglomeradas na micrografia, o que pode ter sido ocasionado pelo efeito de secagem.

Figura 36- Microscopia eletrônica de varredura para as AuNE com adição (a) 1000  $\mu\text{L}$  e (b) 500  $\mu\text{L}$  de citrato de sódio.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 37- Histograma da distribuição de tamanho das AuNE com adição (a) 1000  $\mu\text{L}$  e (b) 500  $\mu\text{L}$  de citrato de sódio.

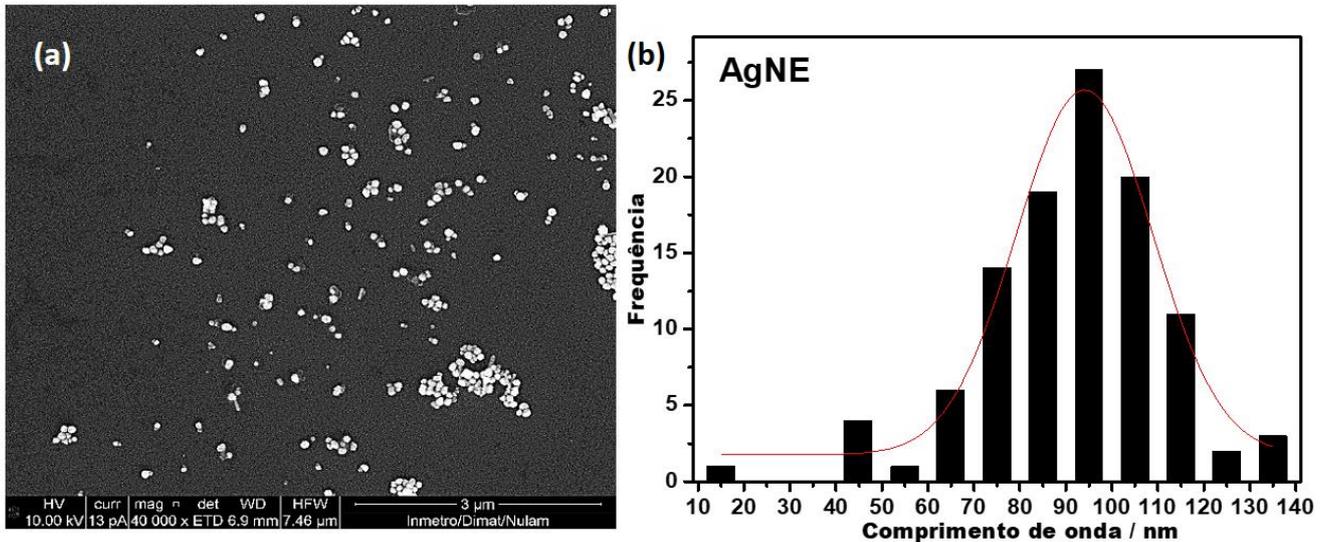


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Apresentam-se na Figura 38 (a) e (b) as imagens SEM e o histograma de distribuição de tamanho para as AgNE. A micrografia possibilitou verificar para a síntese das AgNE a formação de diferentes morfologias, com a proporção maior de nanopartículas esféricas. Por meio da SEM, construiu-se um histograma medindo o diâmetro de 106 AgNE, o que resultou em diâmetro médio de 94 nm, com uma FWHM da gaussiana de 35 nm. Para as AgNE o ajuste da curva gaussiana apresentou um coeficiente de correlação aceitável.

As AuNE e AgNE foram utilizadas como núcleos no recobrimento com óxido de titânio, como serão discutidos nas próximas seções.

Figura 38- (a) Microscopia eletrônica de varredura para as AgNE e (b) histograma da distribuições de tamanhos das AgNE.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.5. RECOBRIMENTO DAS NANOESTRUTURAS DE OURO E PRATA COM UMA CAMADA ULTRAFINA ÓXIDO DE TITÂNIO.

##### 4.5.1. Caracterização por espectroscopia no UV-VIS.

Para a síntese das NP de Au e Ag com forma esférica ou bastões recobertas por TiO<sub>2</sub> foram utilizados o protocolo de síntese (ver seção 3.4.3) adaptado do trabalho original. Substituímos a suspensão coloidal preparada em meio de DMF pelas NP de Au e Ag sintetizadas nesse projeto, em que 5,0 mL da suspensão coloidal foi centrifugado e ressuspenso em 0,5 mL de água desionizada com a finalidade de minimizar a hidrólise instantânea do TiO<sub>2</sub> com a água.

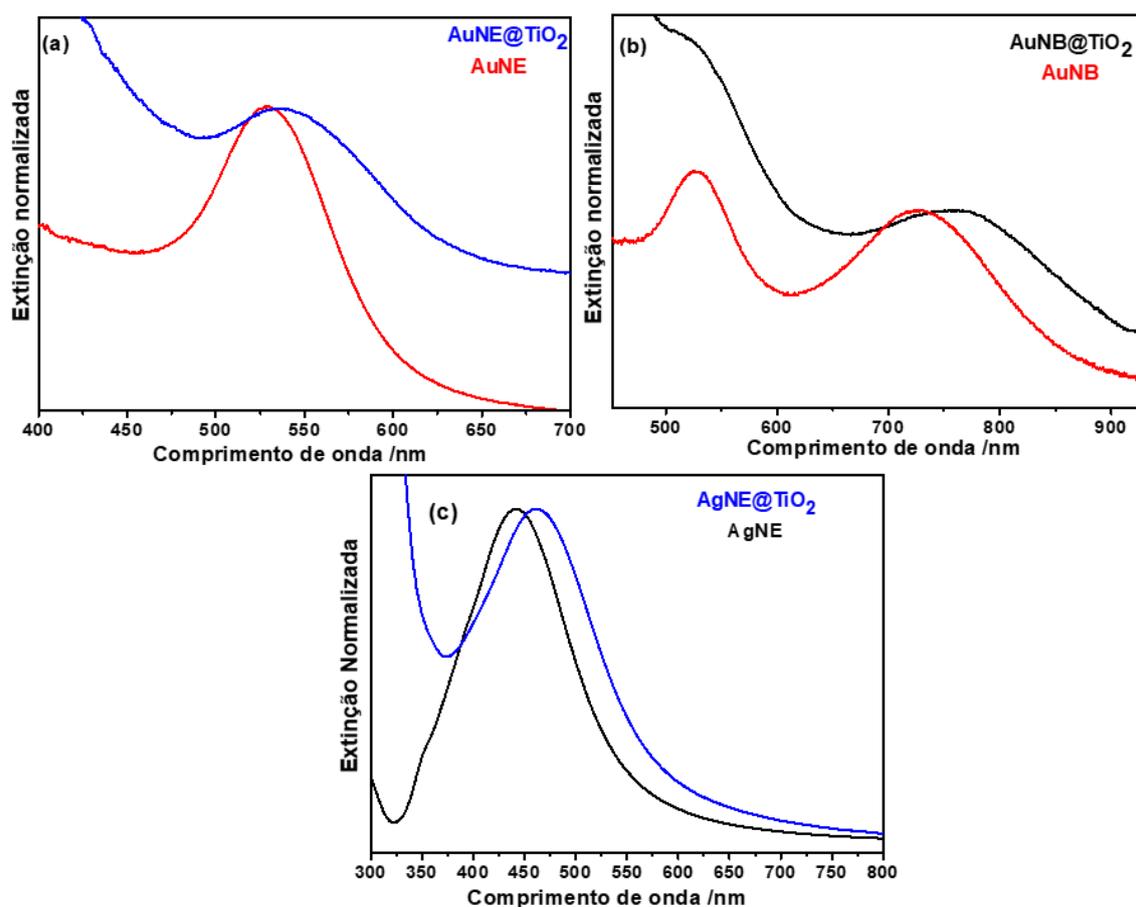
Os espectros de extinção das (AuNE, AgNE e AuNB)@TiO<sub>2</sub> sintetizados utilizando este protocolo estão apresentados na Figura 39 (a), (b) e (c). Em ambos os espectros observa-se um deslocamento da banda de extinção LSPR (LSPRL para os AuNB) para maiores comprimentos de onda, comparados com a banda de extinção LSPR das NP sem recobrimento. O deslocamento do máximo de extinção está associado à mudança no índice de refração local da suspensão coloidal, que é refletida na mudança da polarização NP.

Observa-se na Figura 39 (a) e (b) para as morfologias (esféricas e bastões) de Au recobertas maiores variações estruturais do que para as AgNE, visto que há um alargamento e

diminuição da intensidade da banda de extinção comparadas às NP sem óxido. Por outro lado, a largura da banda das  $\text{AgNE@TiO}_2$  é bem similar ao das  $\text{AgNE}$ , que indica maior estabilidade morfológica. O alargamento das bandas de extinção é devido à desestabilização superficial causado pela mudança de solvente, que pode induzir a formação de pequenos aglomerados no meio reacional, e estes acabam sendo recobertos por uma camada de  $\text{TiO}_2$ . Já a diminuição da intensidade extinção é ocasionada pelo método de purificação das  $\text{NP@TiO}_2$  com tolueno, gerando perda de material e pelo menor número de partículas simétricas, uma vez que há formação de pequeno aglomerados nas suspensões coloidais.

Um indicativo adicional da formação de  $\text{TiO}_2$  é dado pelo aumento da extinção para menores comprimento de onda, como são observados nas Figura 39 (a), (b) e (c) (KANDREGULA et al., 2014).

Figura 39-Espectro de extinção para as (a)  $\text{AuNE}$  e  $\text{AuNE@TiO}_2$ ; (b)  $\text{AuNB}$  e  $\text{AuNB@TiO}_2$ ; (c)  $\text{AgNE}$  e  $\text{AgNE@TiO}_2$ .



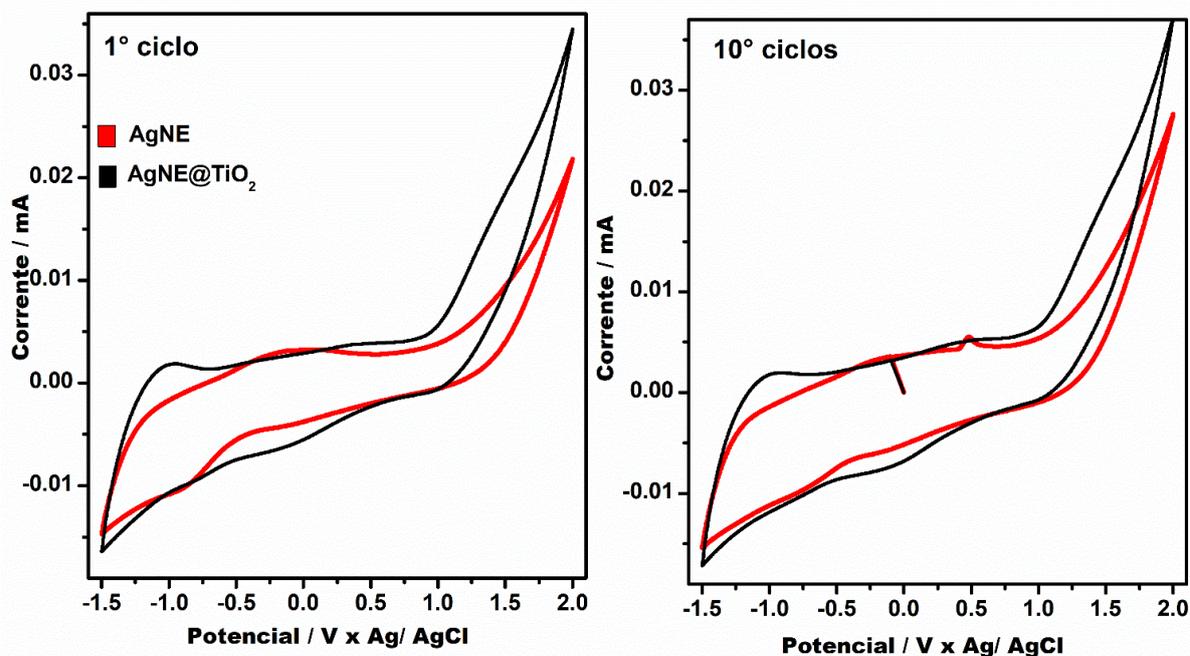
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.5.2. Estudo da compactação da sobrecamada de TiO<sub>2</sub> por voltametria cíclica.

As medidas eletroquímicas foram realizadas objetivando verificar a compactação da sobrecamada de TiO<sub>2</sub> envolvendo os núcleos de Ag ou Au. Na Figura 40 (a) e (b) são apresentados os 1° e 10° ciclo das CV das AgNE de superfície livre e recobertas por TiO<sub>2</sub> por meio de sucessivos ciclos de potencial. No 1° ciclo de potencial, pode-se observar para as AgNE que os processos de oxirredução não ocorreu. Entretanto, para o 10° ciclo de potencial é observado um pico fraco de oxidação em 0,48 V (POSPÍŠIL; KING; MICHL, 1998). Acredita-se que no 1° ciclo haveria poucas partículas presentes na interface do eletrodo. Ao passo que o aumento nos ciclos de potencial forçou a concentração na corrente do pico referente à oxidação da Ag a Ag<sup>+</sup>, refletido pelo aumento da corrente, devido ao maior número de partículas adsorvidas no eletrodo.

Ao compararmos os CV das AgNE livres com a das AgNE recobertas por TiO<sub>2</sub>, verificou-se que em ambos o pico anódico não foi observado claramente. As análises de CV, portanto, apontam fortes indícios do recobrimento das AgNE por uma camada compacta por TiO<sub>2</sub>.

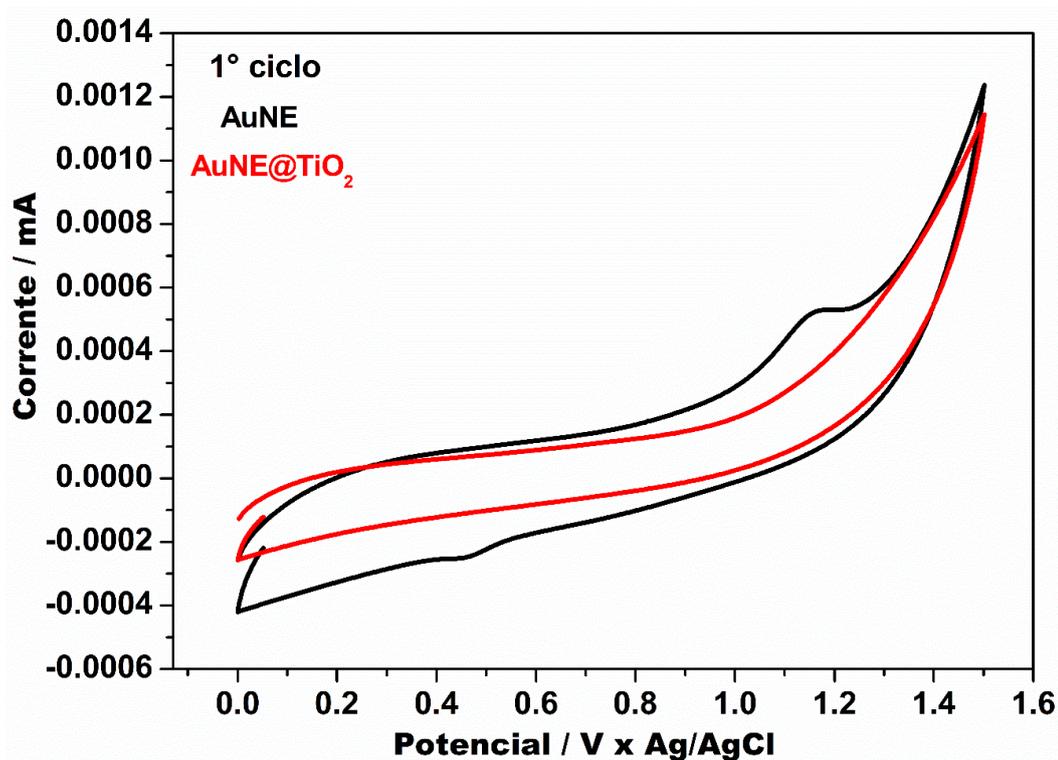
Figura 40- Voltametria cíclica para os AgNE de superfícies livres e os AgNE@TiO<sub>2</sub> para (a) 1° ciclo e (b) 10° ciclo.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 41 são apresentados os CV das AuNE livres e recobertas por  $\text{TiO}_2$ , na região de potencial entre -0,2 e 1,6 V. Podem-se observar para as AuNE dois picos de potenciais de intensidade moderada em 0,43 e 1,15 V referentes aos processos de redução a  $\text{Au}^0$  e de oxidação a  $\text{Au}^{3+}$ , respectivamente (ZHU et al., 2006). Ao comparar com o CV das  $\text{AuNE@TiO}_2$  é verificado o desaparecimento dos dois picos de oxirredução. A supressão da corrente catódica e anódica aponta que há o recobrimento por camada de  $\text{TiO}_2$  sem a presença de fissuras.

Figura 41- Voltametria cíclica para os AuNE de superfícies livres e os  $\text{AuNE@TiO}_2$ .



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

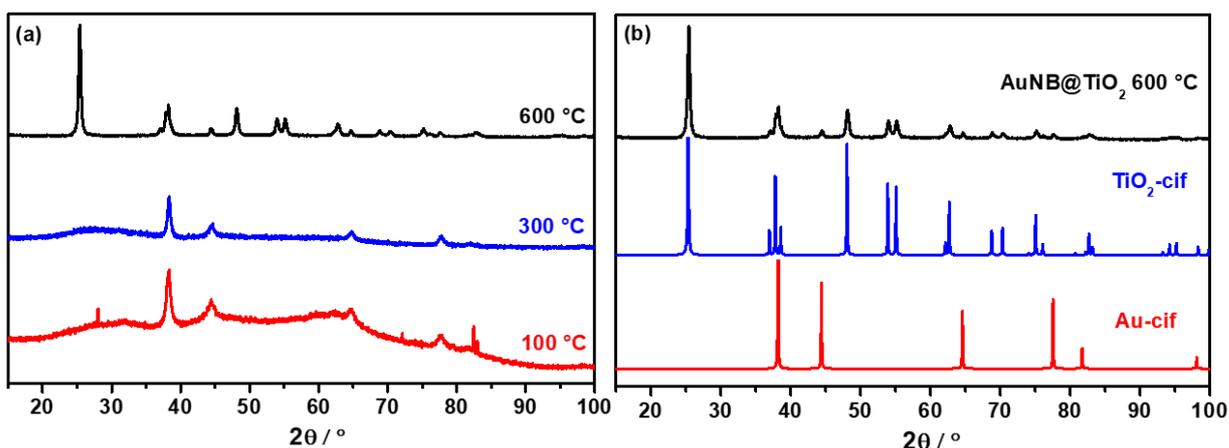
#### 4.5.3. Caracterização por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Foi realizada a análise XRD dos  $\text{AuNB@TiO}_2$  à 100 °C, ilustrada na Figura 42 (a), com a finalidade de verificar inicialmente a formação de  $\text{TiO}_2$ . O difratograma dos  $\text{AuNB@TiO}_2$  obtidos a 100 °C apresenta um halo de intensidade moderada em  $2\theta$  entre 17° e 94°, que pode ser atribuído ao óxido de titânio não-cristalino. Além disso, sobrepostos ao halo não-cristalino são verificados picos de difração em  $2\theta$  a 38°, 44°, 64°, 77°, 82° e 98°.

característicos de Au de estrutura cristalina cúbica de face centrada, cujo difratograma ajustado a partir do arquivo CIF apresentado na Figura 42 (b) para comparação.

Sabe-se que o  $\text{TiO}_2$  não-cristalino cristaliza preferencialmente nas fases anatásio ou rutilo quando submetido a altas temperaturas (TOM et al., 2003). A fase rutilo é mais estável termodinamicamente, ou seja a fase anatásio em temperaturas elevadas é convertida na fase rutilo, entretanto o processo inverso não ocorre. Nesse intuito, buscou-se analisar os difratogramas para os  $\text{AuNE@TiO}_2$  após serem submetidos a temperaturas de calcinação 300 e 600 °C, que são ilustrados na Figura 42 (a). Para a temperatura de calcinação de 300 °C é observada a presença de um halo não-cristalino em menor faixa ao obtido para o material como preparado; o halo desaparece para a temperatura de 600 °C, sendo substituídos pelo aparecimento de picos de difração. O aparecimento de novos picos de difração indica a cristalização do  $\text{TiO}_2$  que inicialmente encontrava-se não-cristalino. Ao compararmos esses picos de difração com o difratograma simulado a partir do arquivo CIF, verificamos que a fase cristalina formada no processo de calcinação é referente à fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  para uma estrutura cristalina tetragonal (Figura 42(b)).

Figura 42- (a) Difratogramas de raios X para  $\text{AuNB@TiO}_2$  em diferentes temperatura de calcinação 100, 300 e 600 °C e (b) comparação do difratograma de raio X há 600°C com o arquivo simulado CIF do Au e  $\text{TiO}_2$  anatásio.

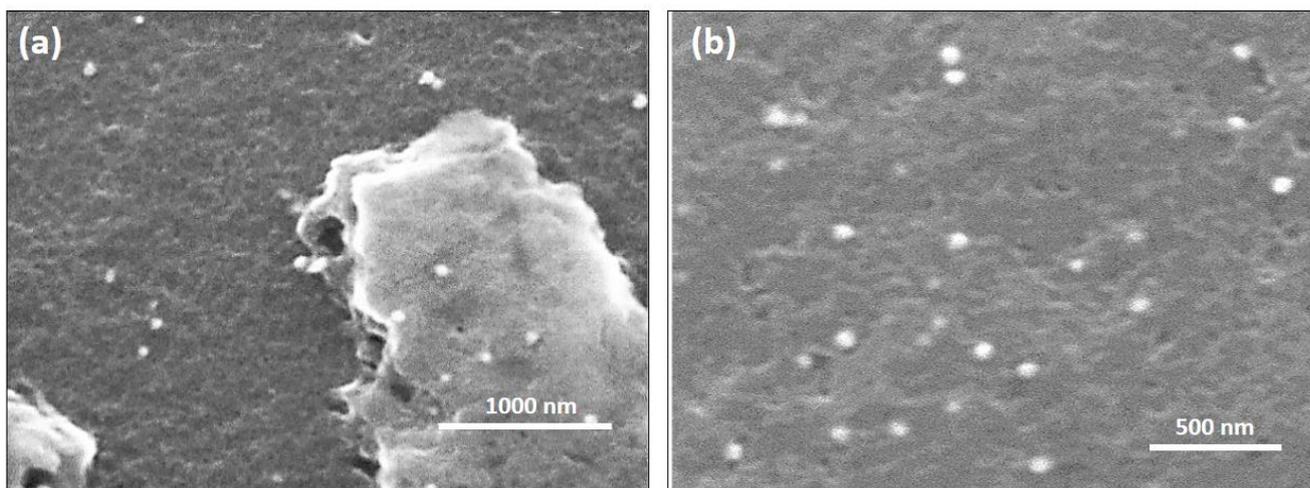


Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na Figura 43 (a) e (b) são mostradas as imagens SEM para a amostra de  $\text{AuNE@TiO}_2$  sem tratamento térmico. As micrografias possibilitaram verificar a formação de nanopartículas metálicas dispersas, observadas em contraste claro, imersas em um material, provavelmente  $\text{TiO}_2$  em excesso. Devido à baixa resolução, não foi possível inferir se os pontos

claros são constituído de uma única AuNE ou de pequenos aglomerados, o que impediu a realização de uma descrição mais detalhada. No entanto, a micrografia mostra que há AuNE em diferentes pontos, sendo um indício de recobrimento.

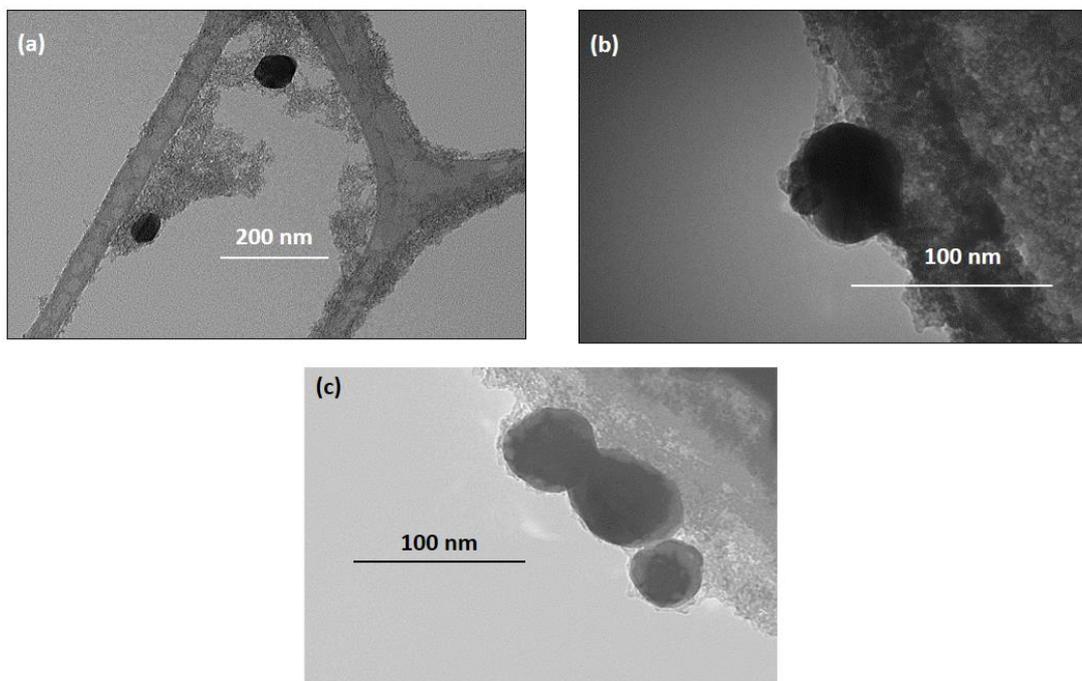
Figura 43-(a) e (b) Microscopia eletrônica de varredura obtida para as AuNE@TiO<sub>2</sub> sem tratamento térmico.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Um das imagens obtidas pelo TEM com magnificação maior para as AgNE e AuNE recobertas por TiO<sub>2</sub> são mostradas na Figura 44 (a), (b) e (c). Verifica-se na Figura 44 (a) que as AgNE em contraste escuro estão imersas no excesso de TiO<sub>2</sub> formado no meio reacional. Para magnificação maior é possível visualizar a imagem com maior riqueza de detalhes. Para tanto, as imagens mostradas nas Figura 44 (b) e (c) são referentes às AgNE@TiO<sub>2</sub> e AuNE@TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Nota-se que em ambas as imagens das NE é possível verificar uma camada fina de contraste mais claro, envolvendo as NE em contraste escuro. A camada fina é atribuída à formação do óxido de titânio com espessura de 6 nm para as AgNE e 4 nm para as AuNE. Além da técnica TEM permitir visualizar a camada de óxido é possível verificar o formato das NP, que neste caso são esféricas. Em micrografias não expostas nessa dissertação foram verificadas a formação de pequenos aglomerados envolvidos por uma fina camada de óxido, que são condizentes com as bandas de extinção observadas nas Figura 39.

Figura 44- Microscopia Eletrônica de Transmissão para as (a), (b)AgNE@TiO<sub>2</sub> em magnificações diferentes e (c) para as AuNE@TiO<sub>2</sub>, ambas as amostras foram preparadas sem tratamento térmico.



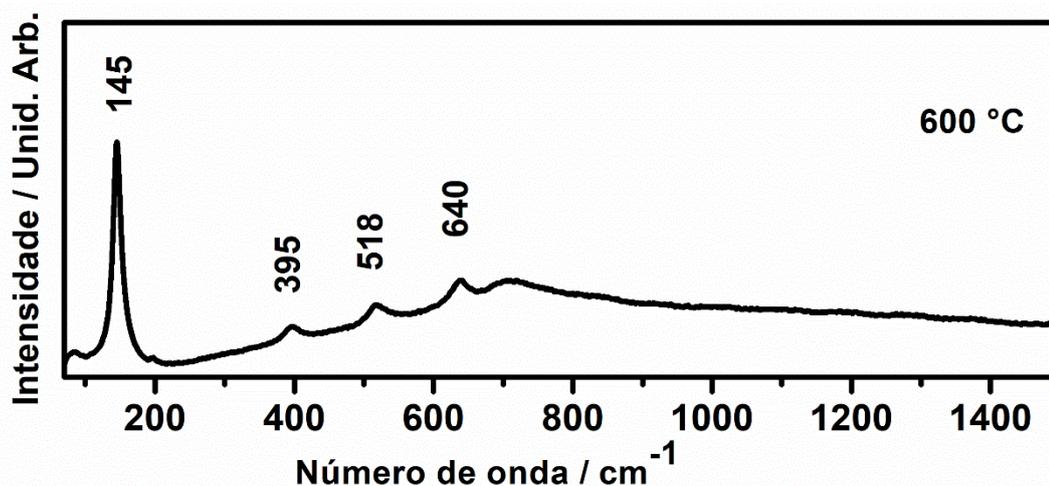
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

#### 4.5.4. Estudo espectroscópico das AuNE@TiO<sub>2</sub>.

A amostra sólida dos AuNB@TiO<sub>2</sub> calcinada a 600°C foi caracterizada por espectroscopia Raman usando radiação incidente 785 nm. Verifica-se no espectro Raman da Figura 45 bandas características do TiO<sub>2</sub> na forma anatásio em 145, 395, 518 e 640 cm<sup>-1</sup> (TIAN et al., 2012). As bandas de maior intensidade localizada em 145 cm<sup>-1</sup> e de menor intensidade em 640 cm<sup>-1</sup> são atribuídas aos modos E<sub>g</sub> referente ao estiramento simétrico O-Ti-O. Já a banda em 518 cm<sup>-1</sup> é atribuída a um acoplamento dos modos A<sub>1g</sub> e B<sub>1g</sub> causados pelas vibrações do estiramento simétrico e antissimétrico O-Ti-O, respectivamente. A banda localizada 395 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo B<sub>1g</sub>, referente ao estiramento antissimétrico O-Ti-O (TIAN et al., 2012).

O espectro Raman da amostra AuNB@TiO<sub>2</sub> indica, portanto, que há formação da estrutura anatásio do TiO<sub>2</sub> recobrindo os AuNB, estando em concordância com os resultados das análises de XRD mostrados Figura 42 (a) e (b).

Figura 45- Espectro Raman para AuNB@TiO<sub>2</sub> sólido calcinado à 600°C.



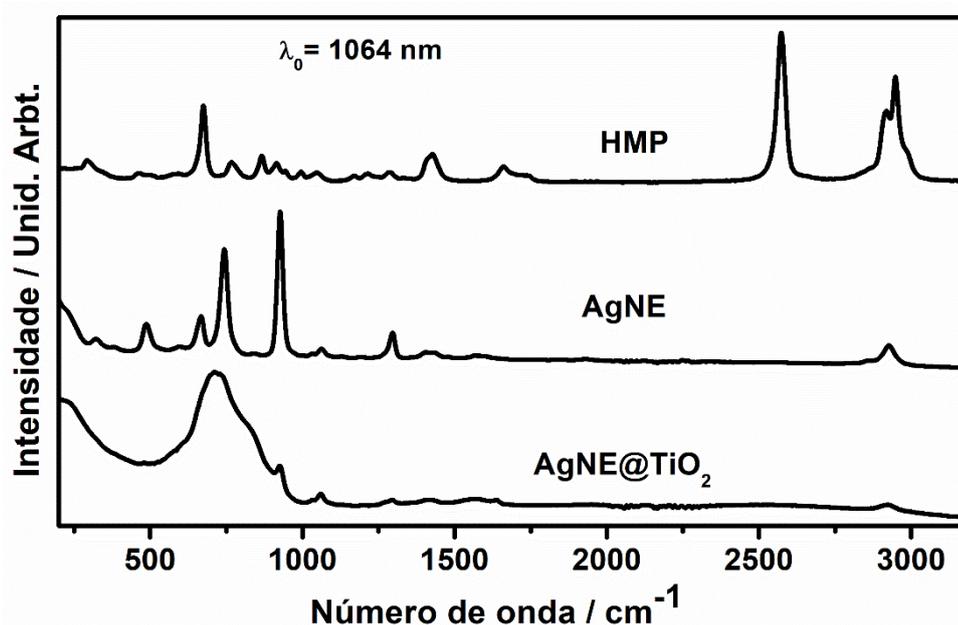
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro SERS do HMP  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvido em AgNE e AgNE@TiO<sub>2</sub> preparado pelo método descrito na seção 3.5.3 encontra-se apresentado na Figura 46, juntamente com espectro Raman do HMP líquido, ambos na radiação incidente 1064 nm. Ao comparar o espectro SERS do HMP adsorvido nas AgNE com o espectro Raman são observadas variações significativas na intensidade relativa das bandas em 485, 675, 927 cm<sup>-1</sup>, bem como o desaparecimento da banda em 2572 cm<sup>-1</sup>. As atribuições de bandas selecionadas do espectro SERS para os modos vibracionais encontram-se na Tabela 3.

O desaparecimento da banda em 2572 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo vibracional S-H, confirma a adsorção da molécula HMP pelo átomo de enxofre com a cisão da ligação S-H (IHS; LIEDBERG, 1991; MARQUES et al., 2018). As variações nas intensidades relativas são devidas à regra de seleção, que indicam a intensificação dos modos vibracionais perpendiculares à superfície (MOSKOVITS, 1982). É interessante notar que a adsorção da molécula de HMP favoreceu o aumento da conformação *gauche* em relação à conformação *anti*, visto que há um aumento significativo da intensidade da banda em 742 cm<sup>-1</sup> (Tabela 3).

A banda alargada entre 500 e 1000 cm<sup>-1</sup> observada na Figura 46 para AgNE@TiO<sub>2</sub> é referente a fase TiO<sub>2</sub> não-cristalina, reafirmando o que havia verificado anteriormente na Figura 42 (BRADLEY et al., 2012). Nessa amostra, entretanto, o sinal do SERS da molécula HMP diminuiu drasticamente, não sendo observadas todas as bandas. Isso indica que o campo elétrico local ao redor das AuNE não é tão efetivo para a espessura da camada TiO<sub>2</sub> sintetizado, resultando na perda do sinal SERS.

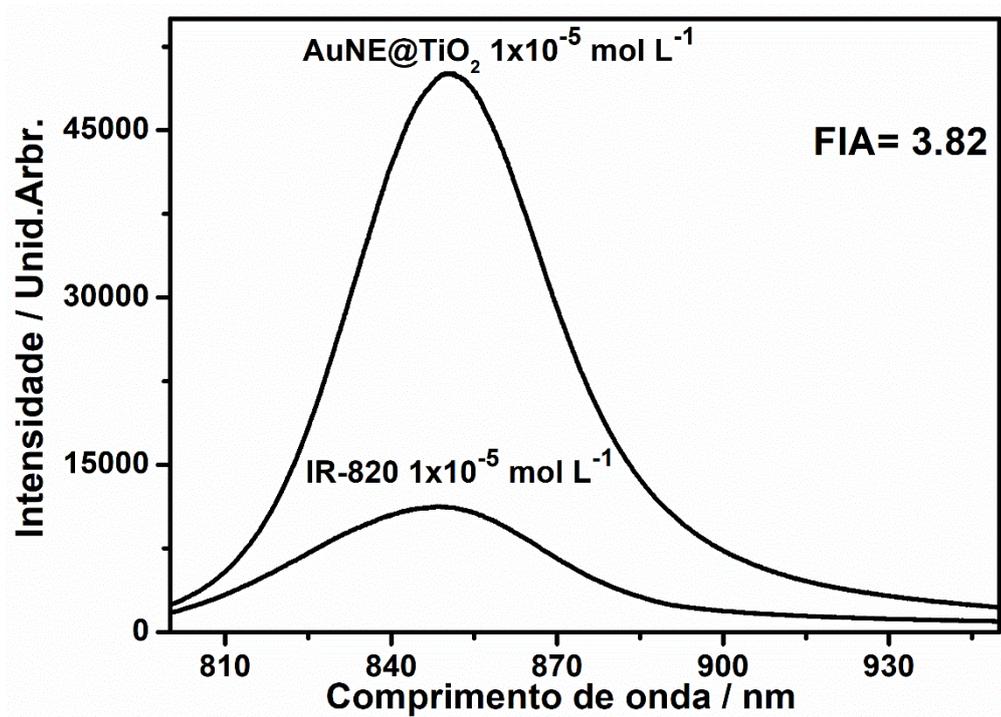
Figura 46- Espectro SERS da molécula HMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvido em AgNE ou AgNE@TiO<sub>2</sub> com radiação incidente 1064 nm.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro SEF do IR-820  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvido na interface dos AuNE@TiO<sub>2</sub> é mostrado na Figura 47, bem como o espectro fluorescência da molécula livre ambos utilizando a radiação incidente 785 nm. O resultado de SEF apresentou um aumento moderado na intensidade do sinal de fluorescência utilizando uma espessura de 4 nm (TiO<sub>2</sub>), com FIA de 3,82 vezes. Apesar do FIA ter sido baixo frente aos FIA estudados anteriormente para SiO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub>, esse resultado ainda pode ser otimizado para a obtenção de FIA ainda maior. O excesso de TiO<sub>2</sub> formado no meio reacional (Figura 44) compete pela adsorção da molécula IR-820 nas AuNE@TiO<sub>2</sub>, acarretando na menor eficiência de excitação. Além disso, o recobrimento por TiO<sub>2</sub> promove a agregação da suspensão coloidal (seção 4.5.1), interferindo nas propriedades plasmônicas. Nesse sentido, para aplicação do substrato híbrido no efeito SEF, há necessidade de ajuste na metodologia empregada, a fim de minimizar a agregação e o excesso de TiO<sub>2</sub> formado.

Figura 47- Espectro de fluorescência intensificada por superfície da molécula IR-820  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> adsorvida em AuNE@TiO<sub>2</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

## 5. CONCLUSÕES.

Nesse trabalho mostramos a viabilidade de sintetizar nanoestruturas de ouro e prata no formato esférico estabilizadas por citrato sódico e nanobastões de ouro estabilizados por surfactante. É possível verificar na síntese dos nanobastões de ouro a influência certas marcas de surfactantes, assim como o controle de temperatura em sua formação, sendo evidenciadas pela ressonância de plasmon de superfície localizado no espectro UV-VIS. Além disso, a técnica UV-VIS permite verificar o alto rendimento e a boa reprodutibilidade da síntese. A análise de micrografia eletrônica de varredura permitiu verificar a morfologia e o tamanho das nanoestruturas.

Estas nanoestruturas de ouro e prata foram recobertas por óxido de manganês, silício ou titânio. Para os AuNB recobertos com óxido de manganês ou silício usando uma menor quantidade de precursor, a presença do óxido acarretou o deslocamento para menores comprimento de onda do espectro de extinção, que foi associado à menor espessura do óxido frente ao CTAB. Entretanto, o deslocamento para maiores comprimentos de onda indicam a formação das sobrecamada óxido maior que a espessura da camada CTAB, o que foi observado também para as nanoestruturas de Au e Ag recobertas por  $\text{TiO}_2$ . Além disso, os espectros de extinção dos AuNB@ $\text{SiO}_2$  ou AuNB@ $\text{MnO}_2$  permitiram verificar o alto rendimento da síntese e boa reprodutibilidade. Para o  $\text{TiO}_2$  os estudos preliminares são animadores, mas mais trabalhos ainda é necessário. Quando comparamos os espectros de extinção dos materiais híbridos em concentrações menores de precursor, verifica-se um deslocamento para o azul da banda LSPRL menor para o recobrimento com  $\text{SiO}_2$  do que para o recobrimento com  $\text{MnO}_2$ . Ao passo que, para o  $\text{TiO}_2$ , não é observado o deslocamento da banda de extinção LSPRL para menores comprimento de onda. O menor deslocamento medido para  $\text{SiO}_2$  é associado ao seu menor índice de refração,  $\eta=1,45$ , do que o  $\text{MnO}_2$ ,  $\eta=2,16$ , refletindo em uma faixa de deslocamento maior para o último. Já  $\text{TiO}_2$  apresenta um  $\eta=2,51$ , maior que  $\text{MnO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , sendo observado apenas o deslocamento para comprimentos de ondas maiores.

A caracterização feita por difração de raio X para as nanoestruturas recobertas, permitiram verificar a formação dos materiais híbridos, sendo evidenciado para o núcleo picos de difração característicos de nanoestruturas de ouro e para casca um halo não-cristalino característicos dos óxidos. Além disso, para o caso das AuNB@ $\text{TiO}_2$  calcinados à  $600^\circ\text{C}$  por 5 h, é possível verificar a fase anatásio referente ao  $\text{TiO}_2$  que também é observado pelas bandas vibracionais apresentadas nos espectros Raman. Por outro lado, as medidas CV confirmaram a

formação das sobrecamadas de óxidos sem orifícios evidenciados pelas variações drásticas dos processos de oxirredução.

As micrografias eletrônicas de transmissão permitiram constatar a formação de camadas de óxidos na interface das nanoestruturas de ouro e prata e mostram que o recobrimento é uniforme ao redor das nanoestruturas. Para o recobrimento AuNB@SiO<sub>2</sub> foram confirmados a composição tanto da casca como do núcleo através de análise EDX.

Os efeitos SERS e SEF apresentaram resultados animadores para as nanoestruturas de ouro e prata recobertas por óxidos. Houve uma melhora na intensidade SERS e SEF utilizando esses materiais híbridos. No caso das análises com o substrato SERS, as nanoestruturas recobertas com espessuras maiores de óxidos resultaram na diminuição da intensidade, pela diminuição da efetividade do campo eletromagnético. O efeito SERS é observado para espessuras de óxidos menores que 5 nm. Nesse sentido, as análises SERS fornecem indícios que a espessura obtida no recobrimento MnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> é inferior a 5 nm, em acordo com dados de microscopia eletrônica. Além disso, as análises espectrais permitiram verificar o sítio de adsorção das moléculas HMP, HMB e IR-820. No caso do efeito SEF foram verificados um aumento drásticos da intensidade de emissão de fluorescência para os nanobastões recobertos com MnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> sendo similares com resultados descrito na literatura. Ainda mais, o efeito permitiu acompanhar o aumento da espessura da camada de óxido, tendo em vista que o fator de intensificação aumenta com o aumento da espessura da camada. Para o recobrimento com TiO<sub>2</sub> o fator de intensificação mostrou-se razoável, mas há indicação de possibilidade de aumento do desempenho SEF com modificações no protocolo de síntese, para minimizar a agregação e o excesso de TiO<sub>2</sub> formado.

## APÊNDICE

### 1. PERSPECTIVAS FUTURAS:

Os dados apresentados nesse projeto de mestrado mostraram-se satisfatórios, já que foi possível evidenciar a formação de camadas de óxidos recobrindo as nanoestruturas plasmônicas. No entanto, ainda será necessário fazer alguns ajustes para obtermos resultados mais promissores. Pode-se sugerir como continuidade desse trabalho:

➤ Otimização do recobrimento das nanoestruturas de ouro e prata com  $\text{TiO}_2$  adicionando diferentes concentrações de isopropóxido de titânio no meio reacional, com o intuito de minimizar o excesso de  $\text{TiO}_2$ .

➤ Otimizações de outras morfologias no recobrimento desses óxidos, como nanocubos e nanoprismas no intuito de verificar a influência das propriedades plasmônicas nas aplicações desses substratos.

➤ Aplicação dos efeitos SEF e SERS utilizando a molécula prova IR-820 em concentrações inferiores a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para verificar os limites das técnicas espectroscópicas para esses materiais híbridos.

➤ Aplicações dos efeitos espectroscópicas SEF e SERS utilizando outras moléculas provas, como cristal violeta e azul do Nilo em radiações diferentes para que o efeito seja observado.

➤ Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão em diferentes espessuras de camada óxido, juntamente com análise de EDX para verificar a composição da camada de dielétrico e do núcleo metálico.

➤ Aplicações das nanoestruturas sintetizadas em reações de fotocatalise plasmônicas.

## REFERÊNCIAS

- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A. Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 5215–5217, 1977.
- ANDRADE, G. F. S.; BROLO, A. G.; TEMPERINI, M. L. A. Comparison of SERS performances of Co and Ni ultrathin films over silver to electrochemically activated Co and Ni electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 39, p. 15348–15355, 2008.
- ANEMA, J. R. et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Expanding the Versatility of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 129–150, 2011.
- AROCA, R. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- BRADLEY, J. D. B. et al. Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO<sub>2</sub> waveguides for microphotonic devices. **Optics Express**, v. 20, n. 21, p. 23821, 2012.
- BUCIUMAN, F. et al. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 1, p. 185–190, 1999.
- CAO, E. et al. Exciton-plasmon coupling interactions: From principle to applications. **Nanophotonics**, v. 7, n. 1, p. 145–167, 2018.
- CAO, J.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.
- CASTRO, J. L. et al. Surface-enhanced Raman scattering of 3-mercaptopropionic acid adsorbed on a colloidal silver surface. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 11, p. 997–1000, 2004.
- CHATTERJEE, H.; GHOSH, S. K. Cumulative Effect of Solvent and Ligand Dielectric around the Nanoparticles: Merging Past Century Theories into a Singular Scaling Equation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 40, p. 22310–22325, 2017.
- CHEN, X. J. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology C:**

**Photochemistry Reviews**, v. 21, p. 54–80, 2014.

CHENG, J. et al. Investigation of pH effect on gold nanorod synthesis. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 58, n. 6, p. 822–827, 2011a.

COBLEY, C. M. et al. Gold nanostructures: A class of multifunctional materials for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 44–56, 2011.

CORIO, P. et al. Contribution of the charge transfer mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex  $[\text{Fe}_2((\text{Bpe})(\text{CN})_{10})^{6-}]$  adsorbed on a silver electrode in different solvents. **Langmuir**, v. 15, n. 7, p. 2500–2507, 1999.

CREAGER, S. E.; STEIGER, C. M. Conformational Rigidity in a Self-Assembled Monolayer of 4-Mercaptobenzoic Acid on Gold. **Langmuir**, v. 11, n. 6, p. 1852–1854, 1995.

DOBROWOLSKA, P. et al. Application of Turkevich Method for Gold Nanoparticles Synthesis to Fabrication of  $\text{SiO}_2@Au$  and  $\text{TiO}_2@Au$  Core-Shell Nanostructures. **Materials**, v. 8, n. 6, p. 2849–2862, 2015.

DREXHAGE, K. H. Influence of a Dielectric Interface on Fluorescence Decay Time. **Journal of Luminescence**, v. 1, n. 2, p. 693–701, 1970.

ETCHEGOIN, E. L. R. P. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy : and related plasmonic effects. 1st. ed. [s.l.] **Elsevier Science**, 2009.

FANG, P. P. et al. Applications of shell-isolated nanoparticles in surface-enhanced Raman spectroscopy and fluorescence. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 103–117, 2015.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 0, p. 145–181, 1857.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, n. 2, p. 163–166, 1974.

FREESTONE, I. et al. The lycurgus cup - a roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, 40(4):270–277, 2007.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, n. 105, p. 20–22, 1973.

GAWANDE, M. B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015.

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

GUERRERO, A. R.; AROCA, R. F. Surface-enhanced fluorescence with shell-isolated nanoparticles (SHINEF). **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 3, p. 665–668, 2011.

HU, X. et al. Accelerating the decomposition of  $\text{KMnO}_4$  by photolysis and auto-catalysis: a green approach to synthesize a layered birnessite-type  $\text{MnO}_2$  assembled hierarchical nanostructure. **RSC Advances-Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 17, p. 14192–14198, 2016.

HUANG, Y.-F. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopic study of p-aminothiophenol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 24, p. 8485, 2012.

IHS, A.; LIEDBERG, B. Chemisorption of l-cysteine and 3-mercaptopropionic acid on gold and copper surfaces: An infrared reflection-absorption study. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 144, n. 1, p. 282–292, 1991.

ITOH, T. et al. Experimental demonstration of the electromagnetic mechanism underlying surface enhanced Raman scattering using single nanoparticle spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 219, n. 2–3, p. 167–169, 2011.

JAIN, P. K. et al. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. **Plasmonics**, v. 2, n. 3, p. 107–118, 2007.

JEANMAIRE, D. L.; VAN DUYNE, R. P. Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 1–20, 1977.

KANDREGULA, G. et al. Green Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Using Hibiscus Flower Extract. n. May, 2014.

KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.

- KIM, H.; WATTHANAPHANIT, A.; SAITO, N. Synthesis of colloidal MnO<sub>2</sub> with a sheet-like structure by one-pot plasma discharge in permanganate aqueous solution. **RSC Advances-Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 2826–2834, 2016.
- KNEIPP, K. et al. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 10, p. 2957–76, 1999.
- LAKOWICZ, J. R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications. **Analytical Biochemistry**, v. 298, n. 1, p. 1–24, 2001.
- LAKOWICZ, J. R. et al. Advances in surface-enhanced fluorescence. **Biomedical Optics 2004**, v. 5327, p. 10–28, 2004.
- LE RU, E. C. et al. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13794–13803, 2007.
- LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391–3395, 1982.
- LEU, C. C. et al. Improved performance of nanocrystal memory for aminosilane-mediated Au-SiO<sub>2</sub> embedded core-shell nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 2089–2098, 2012.
- LI, J. F. et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. **Nature**, v. 464, n. 7287, p. 392–395, 2010.
- LI, J. F. et al. Core-shell nanoparticle-enhanced raman spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 7, p. 5002–5069, 2017.
- LI, J.; GUO, H.; LI, Z.-Y. Microscopic and macroscopic manipulation of gold nanorod and its hybrid nanostructures [Invited]. **Photonics Research**, v. 1, n. 1, p. 28, 2013.
- LIM, D. K. et al. Highly uniform and reproducible surface-enhanced Raman scattering from DNA-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 7, p. 452–460, 2011.
- LIN, X. D. et al. Synthesis of ultrathin and compact Au@MnO<sub>2</sub> nanoparticles for shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 40–45, 2012.
- LIU, H. et al. Core-shell structured nanospheres with mesoporous silica shell and Ni core as a

stable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 50–56, 2014.

LIU, X. et al. Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 2, p. 402–434, 2017.

LIZ-MARZ, L. M. **Nanometals** : n. February, p. 26–31, 2004.

MA, W. Q. et al. Adsorption behaviors of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold films. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 6, p. 659–663, 2010.

MARQUES, F. C. et al. Characterization of 11-mercaptoundecanoic and 3-mercaptopropionic acids adsorbed on silver by surface-enhanced Raman scattering. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, p. 139–144, 1 set. 2018.

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

MOSKOVITS, M. Surface selection rules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 77, n. 9, p. 4408–4416, 1982.

MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 6–7, p. 485–496, 2005.

NESTOR, J. R.; LIPPINCOTT, E. R. The effect of the internal field on Raman scattering cross sections. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 1, n. 3, p. 305–318, 1973.

NEVES, T. B. V.; ANDRADE, G. F. S. SERS characterization of the indocyanine-type dye IR-820 on gold and silver nanoparticles in the near infrared. **Journal of Spectroscopy**, ID 805649, p. 9, 2015.

NEVES, T. B. V. et al. Silicon dioxide covered Au and Ag nanoparticles for shell-isolated nanoparticle enhanced spectroscopies in the near-infrared. **RSC Advances-Royal Society of Chemistry**, v. 5, n. 73, p. 59373–59378, 2015.

NIKOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 10, p. 1957–1962, 2003.

OTTO, A. The “chemical” (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering.

**Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 6–7, p. 497–509, 2005.

PALANISAMY, S.; THIRUMALRAJ, B.; CHEN, S.-M. Electrochemical fabrication of gold nanoparticles decorated on activated fullerene C60: an enhanced sensing platform for trace level detection of toxic hydrazine in water samples. **RSC Advances-Royal Society of Chemistry**, v. 5, n. 115, p. 94591–94598, 2015.

PARK, J. E.; KIM, J.; NAM, J. M. Emerging plasmonic nanostructures for controlling and enhancing photoluminescence. **Chemical Science**, v. 8, n. 7, p. 4696–4704, 2017.

PARK, K. et al. Growth mechanism of gold nanorods. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 4, p. 555–563, 2013.

PIECZONKA, N. P. W.; AROCA, R. F. Inherent complexities of trace detection by surface-enhanced Raman scattering. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 12, p. 2473–2484, 2005.

POSPÍŠIL, L.; KING, B. T.; MICHL, J. Voltammetry in benzene using lithium dodecamethylcarbacloso-dodecaborate, LiCB<sub>11</sub>Me<sub>12</sub>, as a supporting electrolyte: Reduction of Ag<sup>+</sup>. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 1, p. 103–108, 1998.

QIU, T. et al. Au@MnO<sub>2</sub> core-shell nanomesh electrodes for transparent flexible supercapacitors. **Small**, v. 10, n. 20, p. 4136–4141, 2014.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new class of spectra due to secondary radiation. **Indian Journal of Physics**, v. 2, p. 399–419, 1928.

REED, C.; LEE, Y. K.; TED OYAMA, S. Structure and oxidation state of silica-supported manganese oxide catalysts and reactivity for acetone oxidation with ozone. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 9, p. 4207–4216, 2006.

RODUNER, E. Size matters: Why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006.

ROH, S.; CHUNG, T.; LEE, B. Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance sensors. **Sensors**, v. 11, n. 2, p. 1565–1588, 2011.

SHABIR, Q. et al. Medically Biodegradable Hydrogenated Amorphous Silicon Microspheres. **Silicon**, v. 3, n. 4, p. 173–176, 2011.

SKRABALAK, S. E. et al. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. **Nature Protocols**, v. 2, n. 9, p. 2182–2190, 2007.

SMITH, D. K.; MILLER, N. R.; KORGEL, B. A. Iodide in CTAB prevents gold nanorod formation. **Langmuir**, v. 25, n. 16, p. 9518–9524, 2009.

SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process. **Nano Letters**, v. 3, n. 5, p. 675–679, 2003.

TESCHKE, O.; DE SOUZA, E. F. Electrostatic response of hydrophobic surface measured by atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 7, p. 1126–1128, 2003.

TIAN, F. et al. Raman Spectroscopy : A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO<sub>2</sub> Exposed ( 001 ) Facets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7515–7519, 2012.

TOM, R. T. et al. Freely Dispersible Au@TiO<sub>2</sub> , Au@ZrO<sub>2</sub> , Ag@TiO<sub>2</sub> , and Ag@ZrO<sub>2</sub> Core–Shell Nanoparticles: One-Step Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Optical Limiting Properties. **Langmuir**, v. 19, n. 8, p. 3439–3445, 2003.

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

WADAMS, R. C. et al. Time-dependent susceptibility of the growth of gold nanorods to the addition of a cosurfactant. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 23, p. 4772–4780, 2013.

WANG, C. et al. PH-tuned synthesis of gold nanostructures from gold nanorods with different aspect ratios. **Nanotechnology**, v. 16, n. 11, p. 2555–2560, 2005.

WILLETS, K. A.; VAN DUYN, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 267–297, 2007.

XIA, Y.; CAMPBELL, D. J. Plasmons: Why Should We Care? **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 1, p. 91, 2007.

XU, J. et al. Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopies: Synthesis and Applications. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 4, p. 1–24, 2018.

YANG, J. A. et al. The Early Life of Gold Nanorods: Temporal Separation of Anisotropic and Isotropic Growth Modes. **Journal of Cluster Science**, v. 23, n. 3, p. 799–809, 2012.

YASUN, E. et al. Cancer cell sensing and therapy using affinity tag-conjugated Cancer cell sensing and therapy using affinity tag-conjugated gold nanorods. p. 1–9, 2013.

ZHANG, X. et al. Plasmonic photocatalysis. **Reports on Progress in Physics**, v. 76, n. 4, 2013.

ZHENG, D. et al. Unconventional Route to Hairy Plasmonic/Semiconductor Core/Shell Nanoparticles with Precisely Controlled Dimensions and Their Use in Solar Energy Conversion. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 15, p. 5271–5278, 2015.

ZHU, S. et al. Synthesis, structures, and electrochemistry of gold(III) ethylenediamine complexes and interactions with guanosine 5'-monophosphate. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 6, p. 2688–2694, 2006.

## ANEXO

### **Trabalho apresentado em congresso**

**MARQUES, FLÁVIA C.**; AZEVEDO, GUSTAVO C.; CORRÊA, CHARLANE C.; MATOS, RENATO C.; ANDRADE, GUSTAVO F. S.; Synthesis, characterization and study of plasmonic properties of Au nanorods coated with ultrafine layer of MnO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>, In: XVI Brazilian MRS Meeting, 2017, Gramado-RS, SBPMat

### **Artigo completo publicado no periódico em colaboração**

SOARES, MÔNICA R. P. S.; CORRÊA, RAFAEL O.; STROPPA, PEDRO HENRIQUE F.; **MARQUES, FLÁVIA C.**; ANDRADE, GUSTAVO F. S.; CORRÊA, CHARLANE C.; BRANDÃO, MARCOS ANTÔNIO F.; RAPOSO, NÁDIA R. B. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Caesalpinia ferrea* (Tul.) Martius extract: physicochemical characterization, antifungal activity and cytotoxicity. **PeerJ**, v. 6, p. e4361, 2018.

**MARQUES, FLÁVIA C.**; OLIVEIRA, GABRIELA P.; TEXEIRA, RAÍSSA A.R.; JUSTO, RODRIGO M.S.; NEVES, TATIANA B.V.; ANDRADE, GUSTAVO F.S. Characterization of 11-mercaptoundecanoic and 3-mercaptopropionic acids adsorbed on silver by surface-enhanced Raman scattering. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, p. 139–144, 1 set. 2018.