

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA KAUCZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E
NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA COM
POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM SENSORES BASEADOS EM FIBRAS ÓPTICAS**

CURITIBA

2017

ANA PAULA KAUCZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E
NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA COM
POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM SENSORES BASEADOS EM FIBRAS ÓPTICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadora: Prof^a Dr^a Marcela Mohallem Oliveira

CURITIBA

2017

K21s

Kaucz, Ana Paula

Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono ancorados em superfície de sílica com potencial utilização em sensores baseados em fibras ópticas / Ana Paula Kaucz. – Curitiba, 2017. 96 f. : il. color. ; 30 cm.

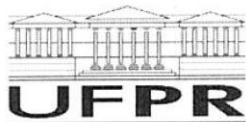
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, 2017.

Orientador: Marcela Mohallem Oliveira.

Bibliografia: p. 88-96.

1. Nanomateriais. 2. Nanopartículas de ouro. 3. Nanotubos de carbono. Sensores. 4. Absorção plasmônica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Marcela Mohallem III. Título.

CDD: 620.11

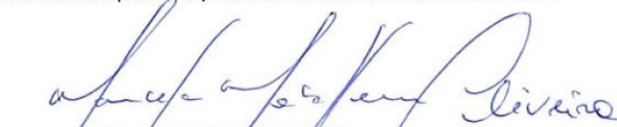


ATA Nº331


**ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**


No dia sete de Março de dois mil e dezessete às 08:00 horas, na sala de Atos, UFPR - Campus Politécnico, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **ANA PAULA KAUCZ** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E NANOTUBOS DE CARBONO ANCORADOS EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA COM POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM SENSORES BASEADOS EM FIBRAS ÓPTICAS**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA (UTFPR), SÉRGIO TOSHIO FUJIWARA (UEPG), LUCIMARA STOLZ ROMAN (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a mestranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovacao da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 07 de Março de 2017.


MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Presidente da Banca Examinadora (UTFPR)


SÉRGIO TOSHIO FUJIWARA
Avaliador Externo (UEPG)


LUCIMARA STOLZ ROMAN
Avaliador Interno (UFPR)


Prof. Dr. César Augusto Dartora
Coordenador do PIPE
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais
Universidade Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celço e Deise, e irmãos, Léo e Fran, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

À minha amiga Júlia Pereira (Pomps e Eevee também), por todo apoio, pela paciência e amizade.

Ao meu namorado Egon Bianchini Calderari por todo o apoio.

Ao Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da UTFPR por proporcionar o uso da estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Aldo José Gorgatti Zarbin e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR por proporcionarem o uso dos equipamentos, reagentes, e ajudas necessários para a realização deste trabalho. Especialmente às colegas Samantha Husmann, Jéssica Fonsaca, Laís Lopes e Camila Suemi Inagaki, pela ajuda em diversas etapas do trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Marcela Mohallem, pelo acompanhamento e orientação.

Agradeço a todos os professores do PIPE.

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

À UFPR e UTFPR, seu corpo docente, direção e administração.

E de repente, num dia qualquer,
acordamos e percebemos que já podemos lidar
com aquilo que julgávamos maior que nós mesmos.
Não foram os abismos que diminuíram,
mas nós que crescemos.

Fabíola Simões

RESUMO

Detectar e quantificar substâncias em concentrações cada vez menores, com sensores a baixos custos, de respostas rápidas e de grande sensibilidade, tem sido um grande desafio. Para isso as nanopartículas metálicas (NPs) e nanotubos de carbono (NTC), depositados na superfície da sílica que compõe a fibra óptica de um sensor, demonstram um bom potencial de aplicação. Dentre as nanopartículas metálicas, as de ouro (AuNPs) são as mais estudadas e mais dispostas a essa finalidade, por serem mais estáveis e por possuírem banda de absorção plasmônica na região do visível. Esta banda é resultado da ressonância dos elétrons de superfície em resposta a uma exposição a radiação eletromagnética de comprimento de onda específico. Com AuNPs depositadas na superfície da fibra óptica, os sensores passam a diferenciar pequenas mudanças no índice de refração próximas à superfície do material, sendo assim, possível criar um sensor de ressonância plasmônica de superfície altamente eficiente. O objetivo de um composto é atingir uma combinação de propriedades que não é exibida por qualquer material isolado e incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõe, assim a deposição de NTCs sobre este filme de AuNPs visa alterar e melhorar as características do sensor. O objetivo deste trabalho foi o crescimento de AuNPs em lamínulas de sílica com posterior deposição de NTCs de camadas múltiplas e contendo espécies de ferro em seu interior para que, futuramente, estes filmes possam ser aplicados diretamente na superfície de fibras ópticas. O trabalho deu-se pela funcionalização das lamínulas de microscopia óptica, simulando a superfície da fibra óptica, com APTES e posterior crescimento de AuNPs na lamínula. Por fim foi feita a síntese de NTCs via CVD com o ferroceno e estes foram funcionalizados e depositados nas AuNPs. A caracterização das amostras foi feita com o auxílio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. Os difratogramas de raios X mostraram a presença do ouro metálico na fase cúbica de face centrada, com tamanho reduzido de cristalitos. Já a presença dos NTCs nas amostras foi comprovada com auxílio de medidas de espectroscopia Raman. Com as imagens de microscopia eletrônica e transmissão (MET) e de varredura (MEV) verificou-se a presença do filme de AuNPs nas amostras, bem como a comprovação da presença de NTCs. A banda plasmônica foi deslocada conforme a rota utilizada e quantidade de NTCs ancorados. Entretanto ocorreu perda de intensidade, devido à presença dos NTCs. Com as caracterizações realizadas, comprovou-se o deslocamento da banda plasmônica das AuNPs na presença de NTCs, o que potencializa sua aplicação em sensores de fibra óptica, permitindo ainda estudar para qual analito melhor se destinaria.

Palavras-chave: Nanomateriais. Nanopartículas de ouro. Nanotubos de carbono. Sensores. Absorção plasmônica.

ABSTRACT

It has been a major challenge detecting and quantifying substances at lower concentrations, with low-cost sensors, rapid responses and high sensitivity. For this challenge, metallic nanoparticles (NPs) and carbon nanotubes (CNT), deposited on the silica surface that makes up the optical fiber of a sensor, demonstrate a potential in this applications. Among the metallic nanoparticles, the gold nanoparticles (AuNPs) are the most studied because they have a plasmon absorption band in the visible region and because they are more stable. This band is the result of the surface electrons resonance in response to an exposure to specific wavelength electromagnetic radiation. With AuNPs deposited on the surface of the optical fiber, the sensors begin to differentiate small changes in the index of refraction close to the surface of the material, thus being possible to create a highly efficient surface plasmon resonance sensor. The objective of a composite design is to achieve a combination of properties that is not exhibited by any single material and incorporate the best characteristics of each of the materials composing it, so the deposition of CNTs on this AuNPs film is aimed at changing the Characteristics of the sensor. Thus, the objective of this work was the growth of AuNPs in silica coverslips with subsequent deposition of NTCs of multiple layers and with filling of iron species so that, in the future, these films can be applied directly on the surface of optical fibers. The work was done by the functionalization of the optical microscopy coverslips, simulating the surface of the optical fiber, with APTES and later growth of AuNPs in the coverslip. Finally, the synthesis of NTCs was done by CVD with ferrocene and these were functionalized and deposited in the AuNPs. The characterization of the samples was done with the aid of X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy. The XRD spectra confirmed the presence of AuNP. Raman spectra have shown that NTC is present in the sample. The TEM and SEM images showed the presence of the AuNPs film in the samples, as well as the presence of NTC. The plasmon band was displaced according to the route used and amount of anchored NTCs. However, it lost intensity, due to the filling of CNTs. With the characterizations made, the displacement of the plasmon band of the AuNPS was verified in the presence of CNT, so that it becomes a great potential in the application for fiber optic sensor, aiming also to study for which analyte would be destined.

Keywords: Nanomaterials. Gold nanoparticles. Carbon nanotubes. Sensors. Plasmon absorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA FIBRA ÓPTICA.....	20
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO DA REFLEXÃO INTERNA DA LUZ EM UMA FIBRA ÓPTICA.....	20
FIGURA 3- REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SENSOR DE FIBRA ÓPTICA.....	21
FIGURA 4- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA REDE DE BRAGG EM UMA FIBRA ÓPTICA.....	23
FIGURA 5 – TAÇA DE LICURGO VISTA SOB A LUZ É REFLETIDA (COR VERDE) E TRANSMITIDA (COR VERMELHA).....	27
FIGURA 6 - NÍVEIS DE ENERGIA EM PARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES (A) E DE METAIS (B), COMPARADOS AOS MATERIAIS BULK E AOS ÁTOMOS ISOLADOS (EF = ENERGIA DO NÍVEL DE FERMI).....	29
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CARGAS E DA OSCILAÇÃO <i>PLASMON</i> PARA UMA ESFERA EM RESPOSTA À EXCITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MOSTRANDO O DESLOCAMENTO DA NUVEM DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO RELATIVA À PARTÍCULA.	30
FIGURA 8 - IMAGENS DE MET DE DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE OURO. A) NANOESFERAS DE OURO, (B) NANOBASTÕES DE OURO E (C) NANOPRISMAS DE OURO, COM AS RESPECTIVAS FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES ONDE AS DIFERENTES CORES OCORREM EM FUNÇÃO (D) DO AUMENTO DO DIÂMETRO DAS NANOESTRUTURAS, (E) DO AUMENTO DA RELAÇÃO COMPRIMENTO/LARGURA DOS NANOBASTÕES E (F) COM O AUMENTO NO TAMANHO LATERAL DOS PRISMAS.....	31
FIGURA 9 - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA ABSORÇÃO POR PLASMONS DE SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO.....	31
FIGURA 10 - EFEITO DO TAMANHO NA ABSORÇÃO PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE DE NANOBASTÕES DE OURO. A) IMAGEM EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO B) O ESPECTRO UV-VIS DA NANOPARTÍCULA CORRESPONDENTE.....	32
FIGURA 11 - EFEITO DO FORMATO NA ABSORÇÃO PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE DE NANOMATERIAIS DE PRATA. A) COLORAÇÃO B) O ESPECTRO UV-VIS DA NANOPARTÍCULA CORRESPONDENTE C) IMAGEM DE MICROSCOPIA NO QUAL SE OBSERVA O FORMATO DO NANOMATERIAL.....	33
FIGURA 12 - TIPOS DE SILANÓIS QUE FORMAM A SUPERFÍCIE DA SÍLICA.....	34
FIGURA 13 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO APTES.....	35
FIGURA 14 – LIGAÇÃO DO APTES À SUPERFÍCIE DO VIDRO.....	35
FIGURA 15 - ALÓTROPOS DO CARBONO.....	36
FIGURA 16 - SWCNT (A) E MWCNT (B).....	38
FIGURA 17 - MODELOS DE TRÊS ESTRUTURAS SWCNT ATOMICAMENTE PERFEITOS.....	38
FIGURA 18- GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS POSSÍVEIS DE SEREM ENCONTRADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO ATIVADOS.....	41
FIGURA 19 – ESTRUTURA DA CISTEAMINA.....	41

FIGURA 20- ATIVAÇÃO DO SISTEMA EDC-NHS EM NTC.....	42
FIGURA 21 – ADIÇÃO DA CISTEAMINA AO SISTEMA EDC-NHC EM NTC	42
FIGURA 22 – PROPOSTA DE NTC ANCORADO EM FILME DE AUNP ANCORADO EM SÍLICA ...	43
A) DETALHE DA LIGAÇÃO QUÍMICA B) ESTRUTURA DO SENSOR DE FIBRA ÓPTICA PORPOSTO NESSE TRABALHO	43
FIGURA 23 – ESQUEMA DE LIMPEZA DAS LAMÍNULAS	45
FIGURA 24 – APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DOS NTCS	46
FIGURA 25- FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A SÍNTESE DE MWCNT ANCORADOS EM NPS DE OURO SUPORTADAS EM SÍLICA.....	49
FIGURA 26 – FOTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS ANTES E DEPOIS DA ANCORAGEM DE NTCS NOS FILMES DE AUNPS	52
FIGURA 27- ESPECTRO UV-VIS DAS AMOSTRAS COM OBSERVAÇÃO DA BANDA PLASMÔNICA	53
FIGURA 28- ESPECTRO RAMAN DE A) NTC PRISTINE B) NTC TRATADO.....	56
FIGURA 29- ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS.....	57
FIGURA 30 – ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS A) C.NTC+ B)C.NTC-	58
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DRX PARA AS AMOSTRAS A)C.AU- B)C.AU+ C)C.NTC- D)C.NTC+.....	60
FIGURA 32- DIFRATOGRAMA DRX PARA A AMOSTRA AUNP COM USO DO ACESSÓRIO DE ÂNGULO RASANTE	61
FIGURA 33 - ESTRUTURA CFC	62
FIGURA 34 - PLANOS CRISTALINOS DE UMA ESTRUTURA CFC	62
FIGURA 35- DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE NTC PRISTINE (A) E NTC TRATADO (B).....	64
FIGURA 36 – IMAGEM MET DA SUPERFÍCIE RUGOSA DA LAMÍNULA UTILIZADA COMO SUBSTRATO.....	66
FIGURA 37 – IMAGEM NANOPARTÍCULAS DE OURO NA SÍLICA. A) CAMPO CLARO E B) CAMPO ESCURO	67
FIGURA 38 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE: A) NTC PRISTINE B) NTC TRATADO.....	68
FIGURA 39 – IMAGENS MET DE NTC TRATADO.....	69
FIGURA 40 – IMAGEM MET DE NTC COM COMPRIMENTO MAIOR QUE 4 μm	70
FIGURA 41 – IMAGEM MET DE NTC FUNCIONALIZADO	70
FIGURA 42 – NANOCEBOLAS DE CARBONO	71
FIGURA 43 – NTC ANCORADO EM AUNP NA AMOSTRA C.NTC+	72
FIGURA 44- IMAGENS MET DA AMOSTRA C.NTC- A) CAMPO ESCURO B)CAMPO CLARO C) CAMPO CLARO COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO	73
FIGURA 45- IMAGEM MET DA AMOSTRA C.NTC+	74
FIGURA 46- IMAGEM MET DA AMOSTRA C.Au- A)CAMPO CLARO B)CAMPO ESCURO	74

FIGURA 47- IMAGENS MET DA AMOSTRA C.Au+	75
FIGURA 48- IMAGEM MEV DE NTC PRISTINE	77
FIGURA 49 – IMAGEM MEV DE NTC TRATADO.....	78
FIGURA 50- AMOSTRA DE NANOTUBO ANCORADO EM OURO DEGRADADO FRENTE À EXPOSIÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS DO MEV.....	79
FIGURA 51- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.NTC-	80
FIGURA 52- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.NTC+	81
FIGURA 53- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.AU-	82
FIGURA 54- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.AU+	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- QUADRO DE AMOSTRAS	49
TABELA 2- DADOS DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS DAS AMOSTRAS	53
TABELA 3 – DADOS DAS BANDAS RAMAN DAS AMOSTRAS.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

β -	Largura a meia altura do pico de difração
λ -	Comprimento de onda
θ -	Ângulo de Bragg
APTES -	3-aminopropiltriétoxisilano
CFC -	Cúbico de Face Centrada
CVD -	Chemical vapour deposition
D-	Diâmetro do cristalito
DRX-	Difratometria de raio X
EDC -	N-(3- dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida
EF -	Energia do nível de Fermi
eV -	Elétron-volt
GQM -	Grupo de Química de Materiais
GQNano -	Grupo de Química de Nanomateriais
K-	Fator de Scherrer
kV -	Quilovolts
MET -	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT -	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NHS -	N-Hidroxisuccinimida
NPs -	Nanopartículas
NTC -	Nanotubo de Carbono
SERS -	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SPR -	Superfície de Ressonância Plasmônica (<i>Surface plasmon resonance</i>)
SWCNT-	Nanotubo de carbono de parede única
UV-Vis -	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 SENSORES.....	19
3.1.1 Fibra óptica	19
3.1.2 Sensor de fibra óptica	21
3.1.3 Sensores SPR.....	23
3.1.4 Aplicações dos Sensores	24
3.2 NANOTECNOLOGIA	26
3.3 NANOPARTÍCULAS	28
3.4 NANOTUBO DE CARBONO	36
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1 LIMPEZA DAS LAMÍNULAS DE VIDRO.....	44
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA	45
4.3 PREPARO DAS LAMÍNULAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO	45
4.4 SÍNTESE DOS NTCS	46
4.5 ATIVAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	47
4.6 SÍNTESE DE NTCS + NPS AU	47
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	49
4.7.1 Espectroscopia UV-VIS.....	50
4.7.2 Espectroscopia Raman	50
4.7.3 Difração de raios X (DRX).....	50
4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	51

4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	53
5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	55
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	60
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	65
5.4.1 MET DE AuNPs.....	65
5.4.2 MET DE NTCS	68
5.4.3 MET DE NTC + AuNP	71
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	76
6 CONCLUSÃO.....	85
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	87
8 REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

Detectar e quantificar substâncias em concentrações cada vez menores, com sensores a baixos custos, de respostas rápidas e de grande sensibilidade, tem sido um grande desafio. Segundo Korotcenkov (2010), a natureza multidimensional da interação entre função e composição, método de preparação e condições de uso final de materiais de sensoriamento, muitas vezes, faz a sua concepção para aplicações do mundo real muito desafiadora.

Sensores de vários tipos são comuns em nossas vidas e desempenham importantes papéis no nosso dia-a-dia, sendo cada vez mais indispensáveis em diversas áreas como a médica, a forense, a ambiental, a industrial, entre outras. A própria visão humana do mundo é definida por sentidos que permitem perceber estímulos do ambiente por meio de uma rede de sensores biológicos (ZRIBI e FORTIN, 2009).

A Ciência e Tecnologia de Materiais tem grande importância para o estudo do desenvolvimento de novos materiais, metodologias e técnicas para os sensores. Dentre a nova classe de materiais com propriedades fascinantes, estão os nanomateriais. Nanomateriais podem ser de qualquer um dos cinco tipos básicos de materiais (metais, cerâmicas, polímeros, semicondutores ou compósitos), porém diferenciados em seu tamanho (escala nanométrica: 10^{-9}m), bem como na modificação de suas propriedades convencionais (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; SHACKELFORD, 2008).

Dentre os nanomateriais as nanopartículas metálicas tem um papel de destaque. Nanopartículas (NPs) são formadas a partir de um determinado tamanho crítico, abaixo do qual, ao menos uma das propriedades do sólido *bulk* (sólido macroscópico) passa a ser modificada (ZARBIN, 2007). No caso de NPs metálicas, abaixo desse tamanho crítico, suas propriedades (dentre elas, as propriedades ópticas) podem ser drasticamente modificadas, sendo que tais modificações são dependentes do seu tamanho, sua forma e ainda do meio em que tais NPs se encontram, o que as torna candidatas promissoras para seu uso em sensoriamento óptico. (HEIDEMANN et al, 2015).

Em função de suas propriedades ópticas fantásticas, a aplicação de NPs metálicas na superfície de sensores baseados em fibras ópticas pode aumentar sua

sensibilidade. Entretanto, elas podem também ser aplicadas em diversos outros tipos de sensores, sendo que para cada um, há uma propriedade específica que pode ser modificada e trabalhada, a fim de melhorar as propriedades deste sensor (TU, SUN e GRATTAN, 2012).

Especificamente as NPs metálicas do ouro e da prata mostram absorções bem definidas e em regiões distintas do espectro visível, denominadas de banda de absorção plasmônica. Devido a essa banda característica, tais NPs são extremamente atraentes para serem utilizadas em sensores baseados em modificações de suas propriedades ópticas de acordo com a presença ou ausência do analito desejado. As NPs de ouro costumam ser atraentes para esta função devido a sua estabilidade, e as de prata mais baratas em relação ao ouro, em função do custo de seus reagentes. (OLIVEIRA, 2005).

Ainda dentre os nanomateriais, uma classe de grande destaque são os nanotubos de carbono (NTCs). Desde a sua descoberta inesperada em 1991, durante estudos sobre a síntese dos fulerenos, esses materiais tem chamado a atenção. Sua estrutura consiste em uma ou multifolhas de grafeno, enroladas na forma de um tubo, podendo apresentar uma camada (SWCNT) ou múltiplas camadas concêntricas (MWCNT) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012; ZARBIN, 2007). Estes materiais tão novos em idade já estão presentes em diversos dispositivos e materiais utilizados na vida cotidiana. A ideia de sua associação em NPs metálicas pode gerar sensores com uma maior sensibilidade. Os NTCs são sensíveis à presença de alguns gases, o que pode modificar suas propriedades de transporte elétrico, por exemplo. Como ocorrido no trabalho de CAVA, 2012, onde NTCs preenchidos com óxido de ferro foram testados como sensores para a detecção do gás oxigênio.

Visto isso, pode-se imaginar que a associação de NTCs e AuNPs pode trazer aos sistemas um grande incremento de propriedades que podem ser monitoradas em um sensor. Além disso, essa associação pode trazer novas características em função da obtenção de um composto.

Os compostos são compostos por duas ou mais substâncias que, quando combinadas passam a mostrar propriedades distintas de seus constituintes isolados, em função do comportamento sinérgico entre as fases que o constituem, sendo mais uma opção extremamente atraente no que diz respeito às possibilidades de

aplicação. O objetivo do projeto de um compósito é obter uma combinação de propriedades que não é exibida por qualquer material isolado e incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõe. Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui uma de suas dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito (CALLISTER e RETHWISCH,2012; OLIVEIRA, 2005)

Desta forma, a utilização de NTCs e NPs metálicas em conjunto, para o fim de uso em sensores ópticos, é um campo promissor na área de síntese e utilização de nanomateriais, principalmente no caso onde tais materiais estejam em íntimo contato. Isto pode aumentar a interação fibra óptica/ nanocompósito, melhorando o desempenho e a sensibilidade dos dispositivos na detecção de espécies de interesse. A originalidade desse trabalho foi a síntese e a utilização dos NTCs a partir do ferroceno, de acordo com a rota sintética do Grupo de Química de Materiais (GQM) – UFPR, e a síntese/deposição das NPs metálicas diretamente no substrato (sílica) por rotas químicas, obtendo um novo compósito.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de nanocompósitos compostos por nanotubos de carbono (multicamadas e preenchidos com compostos de ferro), ancorados em nanopartículas de ouro previamente suportadas em sílica, para o estudo de um modelo que possa futuramente ser utilizado em sensores ópticos baseado em fibras ópticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar filmes finos de nanopartículas de ouro ancoradas em substrato de sílica;
2. Sintetizar NTCs pela técnica de CVD a partir do ferroceno;
3. Funcionalizar NTCs para promover a formação de ligações Carbono-Ouro, resultando em nanocompósitos contendo NPs de ouro e NTCs depositados na superfície de sílica, respectivamente;
4. Avaliar a interferência de diferentes concentrações de NTC utilizadas nas características do material;
5. Visualizar as mudanças ocorridas entre as diferentes etapas do procedimento, bem como caracterizar extensivamente cada um dos materiais obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SENSORES

3.1.1 Fibra óptica

A fibra óptica é amplamente utilizada nas telecomunicações, assim como na criação de dispositivos sensores ópticos. Essa tecnologia traz múltiplas vantagens, pois permite desenvolver dispositivos menores, com imunidade a interferências eletromagnéticas, de alta sensibilidade, grande largura de banda e facilidade de transmissão no sinal da luz. (LEE, 2003)

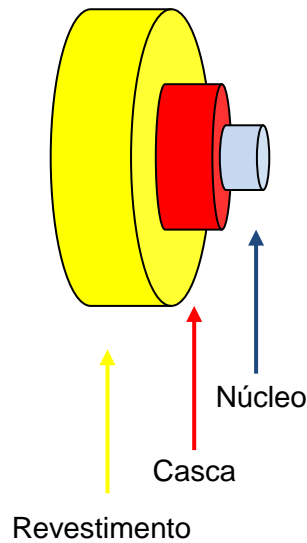
As fibras ópticas permitem um desenvolvimento rápido e eficiente de novos sensores que superam as limitações dos sensores elétricos tradicionais. E assim é possível o desenvolvimento de sistemas inteligentes, que podem funcionar de modo dinâmico e tomar decisões baseadas nos valores do parâmetro monitorado, isso a partir de sensores ópticos baseados em grades em fibras ópticas (como será explicado logo mais) (CARNEIRO e BARBERO, 2014).

Dentre as maiores vantagens da fibra óptica, têm-se:

- Atenuação baixa, ou seja, perdas por transmissão extremamente baixas; (STRACCI, 2011)
- São resistentes à corrosão e podem operar em baixas e altas temperaturas, permitindo a sua instalação em ambientes considerados hostis, como em poços de petróleo (MENDEZ, 2007).
- Imunidade a interferências eletromagnéticas e ruídos, como por exemplo, em linhas de alta tensão ou na detecção acústica de descargas parciais em equipamentos de alta tensão (COMANICI et al., 2012; STRACCI, 2011).
- Baixo custo; (STRACCI, 2011)
- Possibilidade de ampliação da banda sem modificação da infraestrutura. (STRACCI, 2011)

As fibras ópticas são estruturas transparentes e flexíveis, tendo dimensões próximas a de um fio de cabelo. (STRACCI, 2011). Os componentes básicos de uma fibra são o núcleo, a casca e o revestimento (CALLISTER e RETHWISCH, 2012); como segue na FIGURA 1:

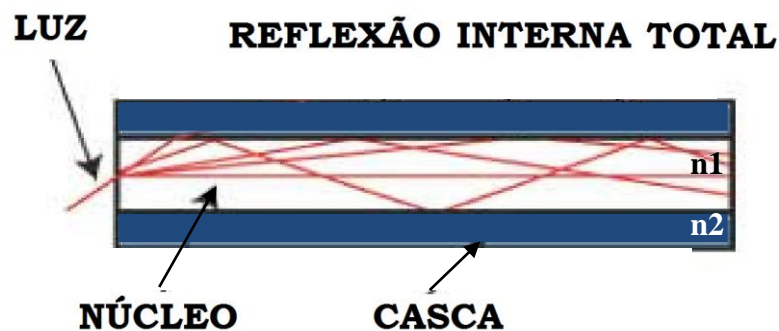
FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA FIBRA ÓPTICA



FONTE: Adaptado de CRISP e ELLIOT, 2005

A luz propaga-se na fibra graças à diferença de índice de refração entre o núcleo e a casca, dando lugar ao fenômeno de reflexão total. O sinal passa pelo meio do núcleo, enquanto a casca que o envolve restringe a trajetória dos raios de luz no interior do núcleo, isso em função de apresentar índice de refração menor, o que provoca reflexões da radiação aprisionando-a no núcleo; já o revestimento externo protege o núcleo e a casca contra danos mecânicos e intempéries. Vidro de sílica de elevada pureza ou plástico podem ser usados como o material da fibra. A contenção da luz no interior do núcleo da fibra é possível devido à reflexão interna total, (CALLISTER e RETHWISCH, 2012), como se segue na FIGURA 2:

FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO DA REFLEXÃO INTERNA DA LUZ EM UMA FIBRA ÓPTICA



FONTE: Adaptado de OLIVEIRA, 2005

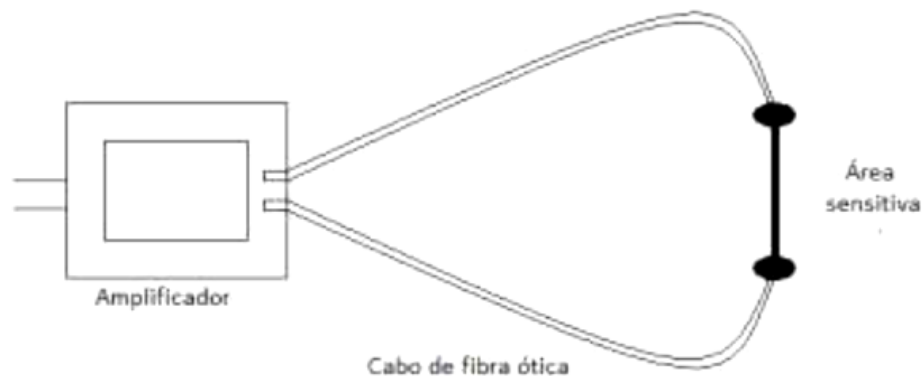
A reflexão interna total é um fenômeno que envolve a reflexão de toda a luz incidente e ocorre quando se cumprem as seguintes condições: A luz está no meio mais denso e se aproxima do meio menos denso (diferentes índices de refração, n); O ângulo de incidência é maior do que o chamado ângulo crítico. O ângulo crítico (Θ_c) é determinado pela equação (WHITEHEAD, MOSSMAN e KUSHNIR, 2008):

$$\Theta_c = \text{sen}^{-1} (n_2.n_1^{-1})$$

3.1.2 Sensor de fibra óptica

Um sensor de fibra óptica é constituído por um cabo de fibra óptica ligado a um sensor remoto, ou amplificador, no qual a parte sensível da fibra fica exposta ao meio no qual se deseja fazer a detecção. Estes sensores de fibra óptica funcionam detectando mudanças que ocorrem no feixe transmitido pela fibra devido ao meio que circunda o sensor, sejam estas alterações químicas (concentração de um analito no meio, por exemplo) ou físicas (pressão, temperatura) (USHA et al., 2015). A FIGURA 3 traz uma representação simplificada de um sensor de fibra óptica.

FIGURA 3- REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SENSOR DE FIBRA ÓPTICA.



FONTE: BIALA, 2001.

O sensor emite, recebe e converte a energia da luz em um sinal elétrico. O cabo é o componente mecânico que transporta a luz para dentro e para fora das áreas que tem espaço limitado ou muito hostil de volta para o sensor.

Os sensores óticos podem ser subdivididos basicamente em intrínsecos (a interação ocorre realmente dentro da fibra óptica em si, ela participa do

sensoriamento) e extrínsecos (a fibra óptica é usada apenas para transmitir a luz e não participa diretamente do sensoriamento)(TU, SUN e GRATTAN, 2012). Neste trabalho o foco é a produção de materiais que visam a melhoria de sensores intrínsecos.

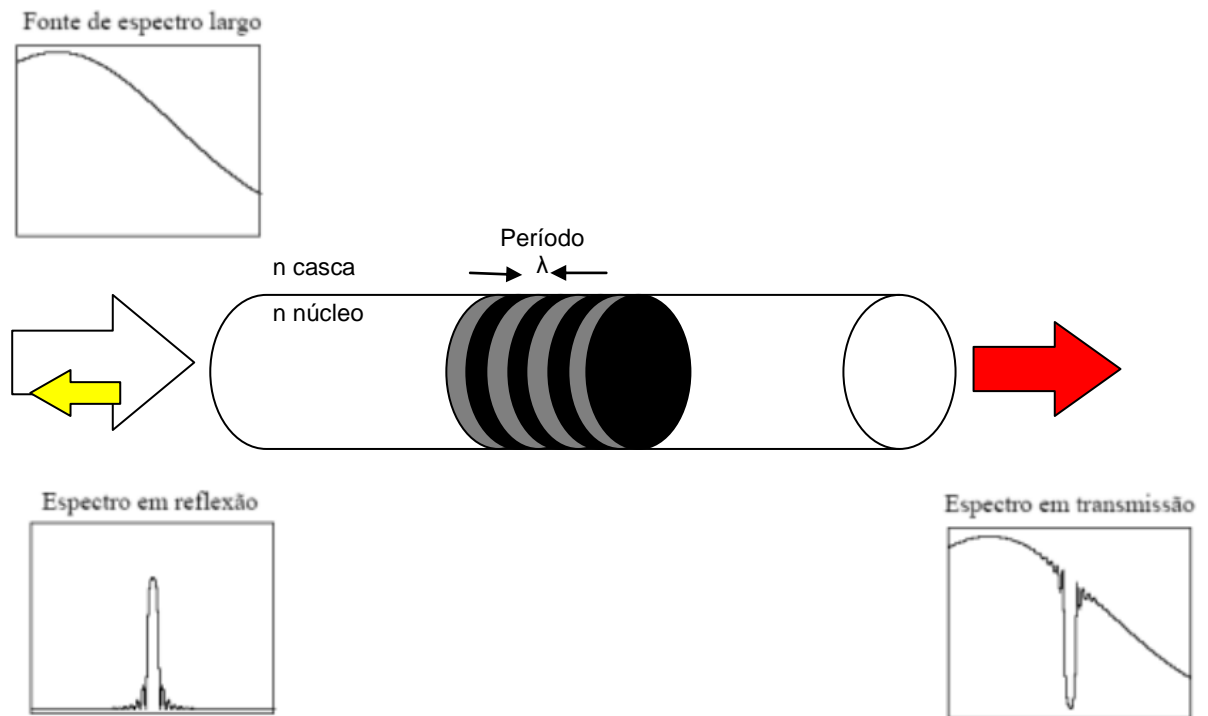
Quando um sinal óptico que se propaga em uma fibra é analisado e esta fibra sofreu perturbações periódicas no índice de refração de seu núcleo, o seu espectro resultante pode ser alterado. Essa alteração se deve a possíveis acoplamentos intermodais, que ocorrem quando os modos interagem entre si e dão origem a dispositivos conhecidos como redes de Bragg (OTHONOS, 1997; HILL et al., 1978).

As redes de Bragg em fibra óptica constituem um tipo de rede de difração que funciona como um filtro óptico de certos comprimentos de onda do espectro da luz incidente, permitindo a transmissão sem perdas apenas dos componentes espectrais desejados (MARQUES, 2008).

“Em óptica, uma rede de difração é uma estrutura periódica utilizada com o objetivo de separar, espacialmente, luz policromática nos seus comprimentos de onda constituintes. Consiste num substrato transparente ou refletor que contém na sua superfície uma série de estruturas paralelas e equidistantes entre si que provocam variações periódicas de fase ou amplitude de uma onda. Quando a luz incide numa destas estruturas ocorrem efeitos de difração e interferência mútua e a luz é refletida ou transmitida em direções discretas.” (MARQUES, 2008. p.5)

O princípio básico de funcionamento de uma rede de Bragg é ilustrado na FIGURA 4. Quando o comprimento de onda do modo de propagação do campo óptico incidente satisfaz a condição de Bragg, as componentes dispersas por cada plano da estrutura modulada da rede são adicionadas construtivamente, resultando em um sinal refletido. Quando a condição de Bragg não é verificada, as componentes dispersas pelos planos tornam-se progressivamente fora de fase, anulando-se (ANTUNES, 2007).

FIGURA 4- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA REDE DE BRAGG EM UMA FIBRA ÓPTICA



FONTE: Adaptado de MARQUES, 2008

Diversos métodos foram desenvolvidos frente ao sensoriamento óptico, dentre eles a espectroscopia (luminescência, fluorescência, fosforescência), interferometria (interferometria de modos em estruturas de guias de onda), e a espectrometria de modos guiados associada à ressonância de superfície plasmônica (SPR - *surface plasmon ressonance*), quando da associação de NPs metálicas ao sensor. (HOMOLA e GAUGLITZ, 1999)

3.1.3 Sensores SPR

Em princípio, os sensores SPR são refratômetros de película fina que medem as mudanças no índice de refração que ocorre na superfície de uma película metálica que possui absorção denominada de plasmônica de superfície, fenômeno que será devidamente detalhado nas próximas seções deste trabalho. Uma mudança no índice de refração do dielétrico dá origem a uma alteração na constante de propagação do *plasmon* de superfície, através de uma condição de acoplamento

entre a onda de densidade eletrônica e a radiação eletromagnética (HOMOLA e GAUGLITZ, 1999).

Para um sensor, a utilização da SPR se deve às suas características de grande sensibilidade a pequenas mudanças no índice de refração próximo à sua superfície e pela facilidade de sua miniaturização. Com a presença da SPR, os sinais que o sensor detecta são intensificados, aumentando assim seu limite de detecção e promovendo a identificação da mudança do índice de refração. A banda plasmônica das NPs de ouro faz com que elas possam ser aplicadas em sensores baseados em fibras ópticas (LÉPINAY et al., 2012). Com a alteração do formato, quantidade e/ou tamanho destas NPs, algumas propriedades do sensor podem ser modificadas, e este sensor passa a ter um grande potencial para ser aplicado dentro de novas situações (TU, SUN e GRATTAN, 2012).

O primeiro sensor SPR baseado em fibra óptica foi construído por Jorgenson e Yee, em 1993. O elemento de detecção da fibra foi fabricado removendo uma seção do revestimento e depositando uma fina camada de metal altamente refletor no núcleo da fibra. Eles mostraram, dessa forma, que a fibra óptica pode substituir o prisma da configuração de Kretschmann, permitindo também gerar a ressonância dos plasmons de superfície. O trabalho mostrou que este tipo de sensor é capaz de apresentar uma sensibilidade muito elevada ao índice de refração e um curto tempo de resposta. (BALAA et al, 2007)

3.1.4 Aplicações dos Sensores

Um exemplo de dispositivo sensor de fibra óptica que utilizou as mudanças de propriedades ópticas de nanotubos de carbono (NTCs) para medir o dióxido de carbono (CO₂) foi desenvolvido por Allsop et al, em 2009. O dispositivo contava com limite de detecção de 150 ppm para CO₂ a pressão atmosférica. Neste caso, os NTCs tinham como base uma película fina nanoestruturada constituída por nano fios de platina. Os autores (ALLSOP et al, 2016) asseguram que os NTCs têm uma afinidade com o CO₂, o que provoca uma densidade eletrônica crescente que resulta na depleção do buraco que afeta as propriedades elétricas dos NTCs, demonstrando

que esse fenômeno físico pode ser explorado para aplicações específicas de detecção química.

Ulbricht et al, 2002, basearam-se em evidências teóricas e experimentais para demonstrar que as moléculas de oxigênio interagem com os NTCs de acordo com as forças de Van der Waals, uma ligação fraca, ou seja, sem a formação de uma ligação química. Esse tipo de interação se refere à fisissorção, que é um processo facilmente reversível. Como ocorrido também no trabalho de CAVA, 2012, onde NTCs preenchidos com óxido de ferro foram testados como sensores para a detecção do gás oxigênio.

Collins et al., 2000, demonstraram que as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono de parede única são extremamente sensíveis ao ambiente químico. A exposição ao ar ou ao oxigênio influencia a resistência elétrica dos nanotubos, a potência termoelétrica e a densidade local de estados.

Heidemann et al. em seu trabalho, em 2016, criou transdutores a fibra óptica baseados em redes de período longo (LPG) modificadas com nanoestruturas para otimização do desempenho. AuNPs foram depositadas na casca da fibra que continha a rede, pelo mesmo método proposto neste trabalho na deposição de AuNPs nas lamínulas de microscopia. A ressonância plasmônica localizada de superfície (LSPR), que ocorre nas AuNPs, foi excitada pelo acoplamento com os modos de transmissão da LPG. O dispositivo foi projetado visando o aumento da sensibilidade em ambientes hídricos. Comparado ao transdutor não modificado, a sensibilidade em intensidade foi 17 vezes maior, na LPG com nanopartículas de ouro, mostrando o imenso interesse no desenvolvimento de materiais similares com o propósito de melhorias no desempenho do sensor.

A ideia de utilizar um sensor de fibra óptica com nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono está centrada no interesse das propriedades ópticas desse nanocompósito em relação à banda plasmônica. Quando esses nanomateriais são depositados em um substrato que tem contato com um meio dielétrico, o sensoriamento ocorre pela alteração no espectro de extinção da LSPR. Essas alterações ocorrem pela adsorção induzida de moléculas na superfície dos nanotubos de carbono, alterando o seu índice de refração. Uma molécula de gás pode interagir com os átomos da superfície dos NTCs modificando a condução eletrônica do material como um todo. (TANG et al., 2006).

Sendo assim, a proposta deste trabalho de se aliar NPs de ouro e NTCs na superfície da sílica vai de encontro com a ideia do design de materiais para melhoria no desempenho de sensores e dispositivos. Os materiais propostos são nanomateriais, tema detalhado a seguir.

3.2 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é a compreensão e o controle da matéria em dimensões entre cerca de 1 e 100 nanômetros, onde os fenômenos únicos observados permitem novas aplicações. A nanotecnologia envolve imagem, medição, modelagem e manipulação da matéria a esta dimensão reduzida, abrangendo temas da ciência em nanoescala, engenharia e tecnologia. A fim de melhor entendimento da escala nanométrica, tem-se, por exemplo, uma folha de papel que possui cerca de 100.000 nanômetros de espessura; um fio de cabelo possui 50.000 nanômetros de diâmetro; um único átomo de ouro tem aproximadamente um terço de um nanômetro de diâmetro. (United States National Nanotechnology Initiative, 2014).

Segundo Melo e Pimenta (2004), a maior motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos vai além do simples benefício direto da compactação de tamanho, que consiste na redução dos dispositivos e sua capacidade para o processamento de informações: ela está no fato de que propriedades físicas e químicas novas e incomuns, não presentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico, são observadas nessa dimensão nanométrica.

Apesar de ter se desenvolvido, sobretudo a partir da revolução industrial, o uso de nanopartículas não é algo novo. Os seres humanos usaram nanomateriais por milhares de anos sem ter a noção do que eram nanomateriais, como por exemplo, na fabricação do aço e em pinturas. (MURA e SIMONATO, 2012; HULLA, SAHU e HAYES, 2015). O mais antigo registro que se tem do uso de NPs metálicas é a Taça de Licurgo (FIGURA 5), uma relíquia que data de cerca de 400 d.C. O que o torna curioso é o fato de apresentar cor verde quando a fonte de luz é posicionada fora da taça, e vermelho a fonte de luz é posicionada dentro da taça. Isso acontece porque as nanopartículas de ouro e de prata, que foram ancoradas na matriz do

vidro, de aproximadamente 60 nm, têm a propriedade de refletir (no verde) e transmitir (no vermelho) a luz em diferentes comprimentos de onda dessas cores.

FIGURA 5 – TAÇA DE LICURGO VISTA SOB A LUZ É REFLETIDA (COR VERDE) E TRANSMITIDA (COR VERMELHA)



FONTE: HYPESCIENCE, 2014

O conceito de um nanômetro foi proposto pela primeira vez por Richard Adolf Zsigmondy, que realizou um estudo detalhado da solução coloidal de ouro e de outros materiais com dimensões menores de 10 nanômetros. Ele usava o ultramicroscópio, que empregava o método do campo escuro para ver partículas de dimensões muito menores que o comprimento de onda da luz. Ele ganhou um Prêmio Nobel de química em 1925 por este estudo. Zsigmondy foi, assim, o primeiro a caracterizar o nanômetro, determinando-o como 1/1.000.000 de um milímetro, e também desenvolveu o primeiro sistema de classificação baseado no tamanho das partículas, dentro do alcance do nanômetro. (MURA e SIMONATO, 2012; HULLA SAHU e HAYES ,2015)

Entre outros estudiosos, Richard Feynman merece uma especial atenção como o precursor da nanotecnologia. Durante o encontro anual da Sociedade Americana da Física em 1959, que ocorreu no Caltech (California Institute of Technology), ele apresentou uma palestra intitulada, " Há muito espaço lá embaixo" (There's plenty of room at the bottom), em que ele introduziu o conceito de manipulação da matéria em nível atômico (HULLA, SAHU e HAYES, 2015). Esta

ideia inovadora demonstrou novas formas de pensar, além de que com o avanço das tecnologias em microscopia eletrônica na década de 80, a previsão de Feynman se tornou realidade. A chegada dos microscópios de varredura por sonda, incluindo o microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica, possibilitou observar e movimentar átomos e moléculas. É por estas razões que ele é considerado o pai da moderna nanotecnologia (MELO e PIMENTA, 2004).

Em 1974, Norio Taniguchi, foi o primeiro a usar o termo “nanotecnologia” se referindo à habilidade de manipular materiais de forma precisa, em escala nanométrica. Ele defendeu que nanotecnologia consistia do processamento, separação, consolidação, e deformação dos materiais por um átomo ou uma molécula. (HULLA, SAHU e HAYES, 2015)

A era de ouro da nanotecnologia começou na década de 1980, quando Kroto, Smalley, e Curl descobriram os fulerenos. A ciência da nanotecnologia avançou ainda mais quando Sumio Iijima descreveu pela primeira vez na literatura científica os chamados nanotubos de carbono em 1991. (HULLA, SAHU e HAYES, 2015). Dentre os nanomateriais de grande destaque encontram-se, juntamente com os NTCs, as NPs, com especial atenção para as metálicas, como descrito a seguir.

3.3 NANOPARTÍCULAS

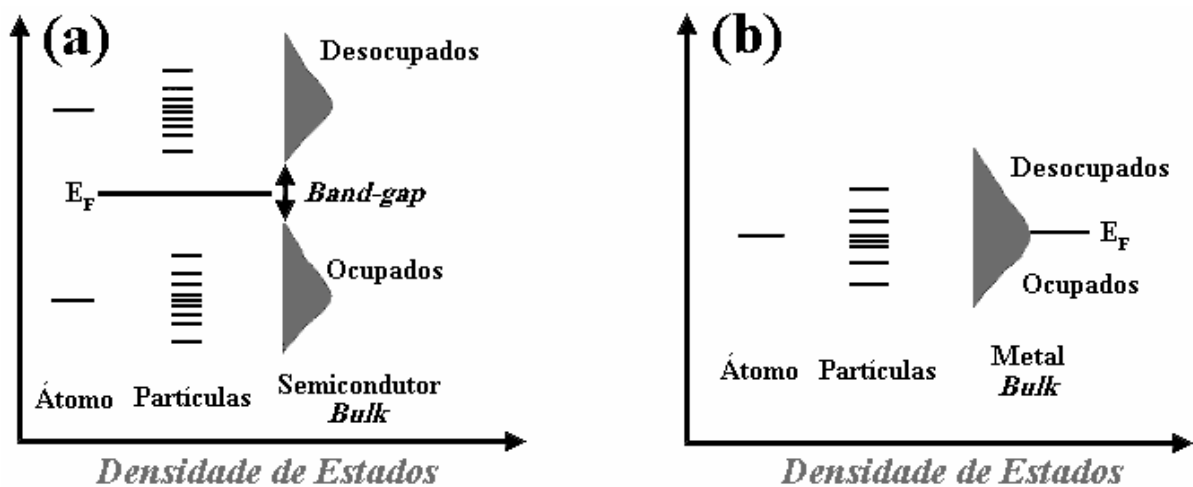
Nos últimos anos, as nanopartículas de metais nobres têm sido tema de diversos estudos devido as suas propriedades eletrônicas exclusivas, ópticas, mecânicas, magnéticas e químicas que podem ser significativamente diferentes das dos materiais macroscópicos (bulk) (RAD, ABBASI e AFZALI, 2011).

As propriedades físicas resultantes não são aquelas do metal bulk e nem as do composto molecular, mas elas dependem fortemente da forma e tamanho da partícula, do meio da síntese e estão intimamente relacionadas à densidade de estados eletrônicos, na ocorrência de banda plasmônica e na relação superfície/volume. (RAD, ABBASI e AFZALI, 2011)

Nanopartículas apresentam elevada área superficial, com maior número de átomos na superfície, menor coordenação e assim maior energia, além de apresentarem variações nas propriedades ópticas e eletrônicas devido ao efeito de confinamento quântico. (KOROTCENKOV, 2010).

Quando uma partícula macroscópica tem seu tamanho reduzido, a densidade de estados energéticos, tanto da banda de valência quanto da banda de condução, é modificada. Assim, as propriedades eletrônicas e ópticas são afetadas drasticamente. Como pode ser observado na FIGURA 6, para os nanocristais tem-se uma densidade de estados variando entre os níveis discretos do átomo isolado e os limites do sólido bulk. Quanto menor a partícula, maior a diferença de energia entre suas bandas de condução e de valência, pois a quantidade de níveis diminui. Os elétrons podem ficar confinados uni, bi ou “zero” dimensionalmente. O efeito de confinamento quântico tem esse nome porque uma partícula pode ocupar níveis definidos de energia e o que define esses valores de energia é o tamanho/dimensão da partícula. Em NPS de semi-condutores quanto menor é a NP maior é a energia de band gap. (ALIVISATOS, 1997; SATTTLER, 2010).

FIGURA 6 - NÍVEIS DE ENERGIA EM PARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES (A) E DE METAIS (B), COMPARADOS AOS MATERIAIS BULK E AOS ÁTOMOS ISOLADOS (E_F = ENERGIA DO NÍVEL DE FERMI)

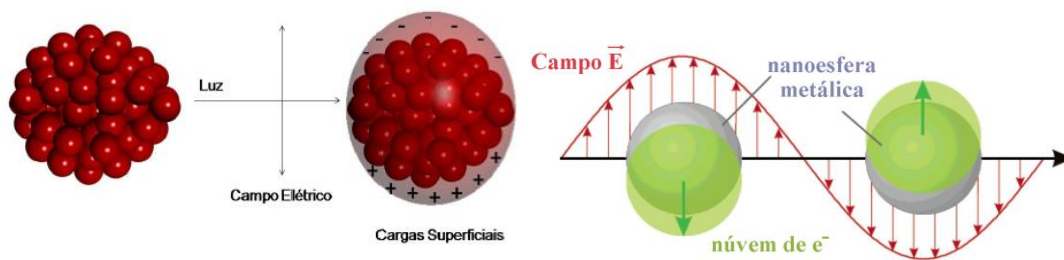


FONTE: Adaptado de KAMAT, 2002

Dentre as nanopartículas metálicas as de ouro se destacam pelas suas propriedades exclusivas que podem ser interpretadas em termos da contração dos seus orbitais 6s, resultando em um pequeno raio atômico. Essas nanopartículas podem ser sintetizadas por diversos métodos, são extremamente estáveis, resistentes à oxidação e podem ser aplicadas em diversas finalidades. (RAD, ABBASI e AFZALI, 2011)

As NPs do ouro possuem bandas de absorção bem definidas e em regiões distintas do espectro visível, denominadas de banda de absorção plasmônica. Quando uma nanopartícula metálica esférica é irradiada pela luz, o campo elétrico oscilante faz com que os elétrons de condução oscilem de forma coerente, como está representado na FIGURA 7. Quando a nuvem de elétrons é deslocada em relação aos núcleos, uma força de restauração resulta na atração de Coulomb entre elétrons e núcleos que resulta na oscilação da nuvem de elétrons em relação ao quadro nuclear, gerando condições de ressonância em que a oscilação dos elétrons livres está em fase com a radiação eletromagnética (SPR – Surface Plasmon Resonance) – Ressonância Plasmônica de Superfície. (KELLY et al., 2003)

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CARGAS E DA OSCILAÇÃO PLASMON PARA UMA ESFERA EM RESPOSTA À EXCITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MOSTRANDO O DESLOCAMENTO DA NUVEM DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO RELATIVA À PARTÍCULA.

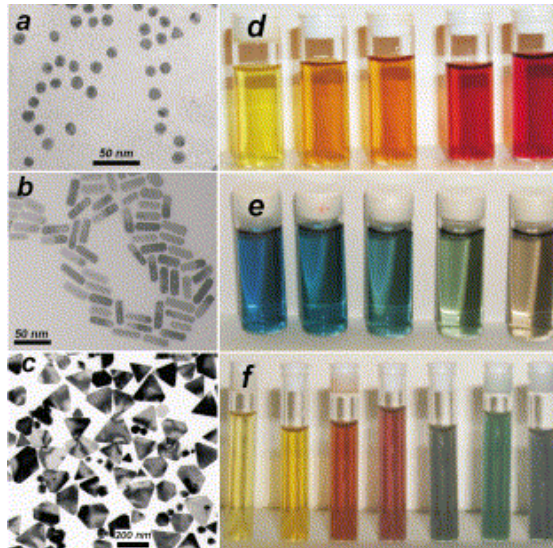


FONTE: KELLY et al., 2003

A frequência de oscilação é determinada pela densidade de elétrons, pela massa efetiva de elétrons, e a forma e tamanho da distribuição de carga. O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmônica depende do tamanho médio, da forma e do meio em que as NPs estão. Desse modo, a espectroscopia UV-Vis tornou-se uma maneira de sondar qualitativamente a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das NPs metálicas através dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda plasmônica. (MARTINS E TRINDADE, 2012; OLIVEIRA, 2005) No caso do ouro, dependendo do tamanho médio das partículas, o máximo de absorção da banda plasmônica pode ocorrer em toda a região do espectro visível (HOMOLA e GAUGLITZ, 1999).

De acordo com a FIGURA 8 é possível perceber a influência do tamanho e formas de NPs de ouro nas propriedades ópticas.

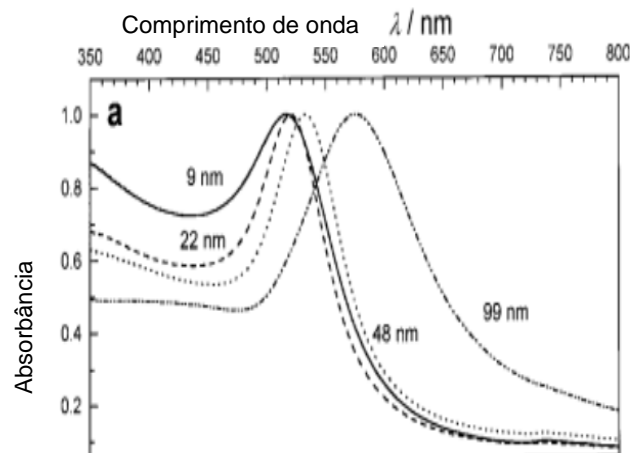
FIGURA 8 - IMAGENS DE MET DE DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE OURO. A) NANOESFERAS DE OURO, (B) NANOBASTÕES DE OURO E (C) NANOPRISMAS DE OURO, COM AS RESPECTIVAS FOTOGRAFIAS DAS DISPERSÕES ONDE AS DIFERENTES CORES OCORREM EM FUNÇÃO (D) DO AUMENTO DO DIÂMETRO DAS NANOESTRUTURAS, (E) DO AUMENTO DA RELAÇÃO COMPRIMENTO/LARGURA DOS NANOBASTÕES E (F) COM O AUMENTO NO TAMANHO LATERAL DOS PRISMAS



FONTE: MARZAN, 2004

A FIGURA 9 mostra o espectro de absorção de diferentes nanopartículas de ouro com diâmetros de 9, 22, 48, e 99 nm. A absorção plasmônica é claramente visível e por meio dessa análise UV-VIS consegue-se demonstrar que o tamanho das NPs irá influenciar na banda plasmônica (LINK e EL-SAYED, 1999).

FIGURA 9 - EFEITO DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA ABSORÇÃO POR PLASMONS DE SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE OURO



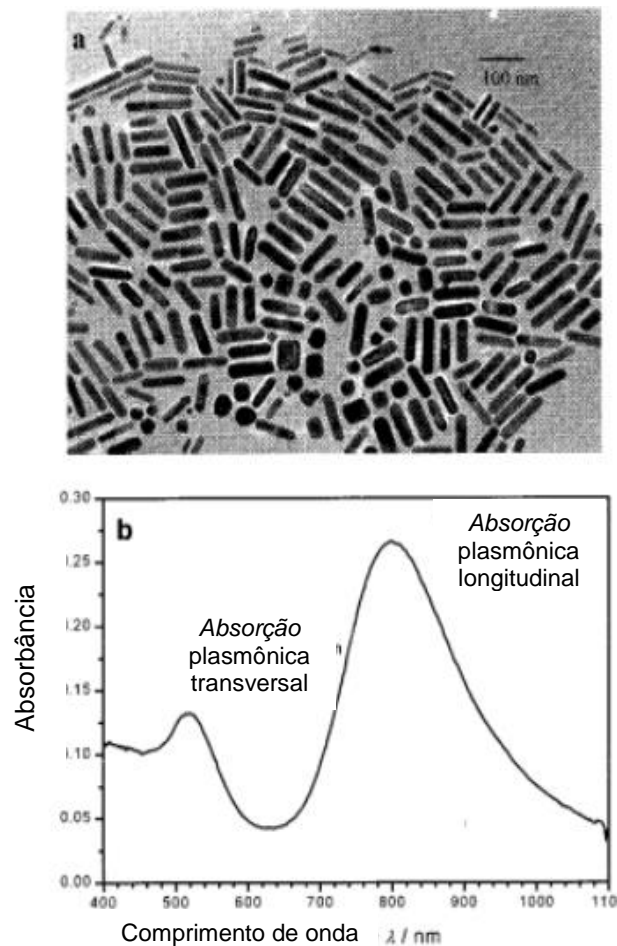
FONTE: Adaptado de LINK e EL-SAYED, 1999

Esta absorção característica de NPs metálicas (Au, Ag e Cu ocorrendo dentro da região visível do espectro eletromagnético), é exatamente a propriedade que faz

com que estes sejam materiais extremamente interessantes para uso em sensoriamento baseado nas modificações de propriedades ópticas, vindo de encontro com o tema deste trabalho, uma vez que tal absorção depende de diversos fatores.

No caso de alteração na forma das NPs, também é possível perceber uma mudança drástica na absorção plasmônica. Por exemplo, para nanobastões a absorção plasmônica se divide em duas bandas, correspondente à oscilação dos elétrons livres ao longo e perpendicularmente ao eixo dos bastões, como exemplificado na FIGURA 10. (LINK e EL-SAYED,1999).

FIGURA 10 - EFEITO DO TAMANHO NA ABSORÇÃO PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE DE NANOBASTÕES DE OURO. A) IMAGEM EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO B) O ESPECTRO UV-VIS DA NANOPARTÍCULA CORRESPONDENTE

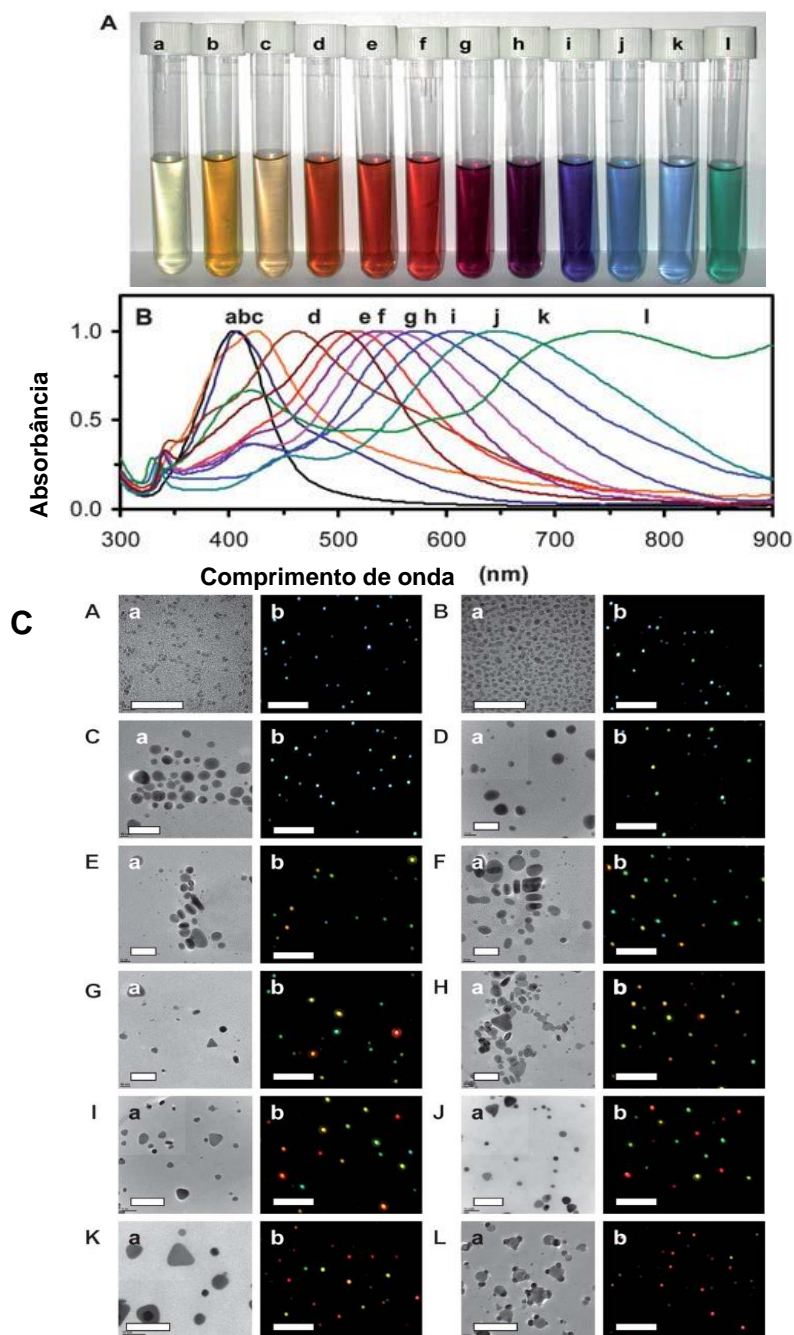


FONTE: Adaptado de LINK e EL-SAYED, 1999

Na FIGURA 11, a seguir, é possível perceber visivelmente a diferença entre as bandas plasmônicas de diferentes tamanhos e formas de nanopartículas de

prata, o que afeta as propriedades ópticas do material, alterando a cor. Lembrando que o efeito de confinamento quântico se faz presente, assim, quando se tem uma nanoesfera verifica-se a presença de apenas um máximo de absorção, nanobastão dois máximos de absorção (transversal e longitudinal) e assim por diante.

FIGURA 11 - EFEITO DO FORMATO NA ABSORÇÃO PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE DE NANOMATERIAIS DE PRATA. A) COLORAÇÃO B) O ESPECTRO UV-VIS DA NANOPARTÍCULA CORRESPONDENTE C) IMAGEM DE MICROSCOPIA NO QUAL SE OBSERVA O FORMATO DO NANOMATERIAL

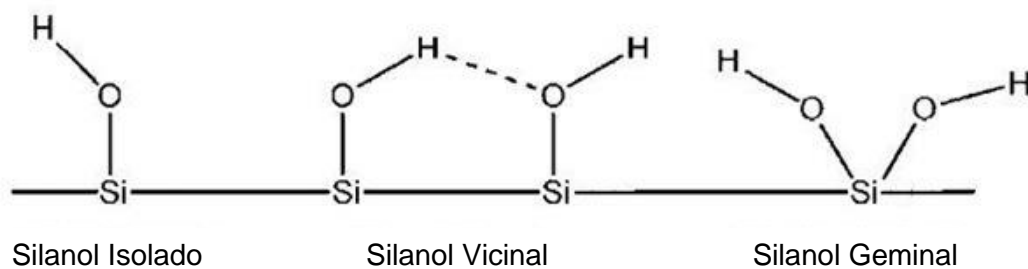


FONTE: Adaptado de HUANG e XU, 2010.

Como consequência dessa incrível variação de propriedades apresentadas por um mesmo material, pode-se sintetizar materiais com propriedades específicas variando apenas sua forma e tamanho, sem variar a composição química. Existem vários métodos de síntese conhecidos para a obtenção de materiais em escala nanométrica, essencialmente estes podem ser: *top down*, ou seja, de cima para baixo, onde um material em escala *bulk* é manipulado até a escala desejada; e *bottom up*, de baixo para cima, onde o material é crescido com controle átomo a átomo (ou molécula a molécula), e a reação deve ser interrompida quando o tamanho desejado é obtido (JORTNER e RAO, 2002).

Este trabalho propõe a deposição de nanopartículas de ouro em substrato de sílica, simulando a deposição de nanopartículas na superfície externa da fibra óptica, com o objetivo de aprimorar as características de sensoriamento. A simulação da superfície da fibra óptica se deu utilizando lamínulas de microscopia, compostas por vidro borossilicato, resistente ao choque térmico e quimicamente resistente. O crescimento controlado de NPs se deu pelo método *bottom up*, com o crescimento das NPs diretamente na superfície da sílica, que se trata de um material vítreo, cuja superfície pode conter diferentes grupos funcionais exemplificados na FIGURA 12:

FIGURA 12 - TIPOS DE SILANÓIS QUE FORMAM A SUPERFÍCIE DA SÍLICA

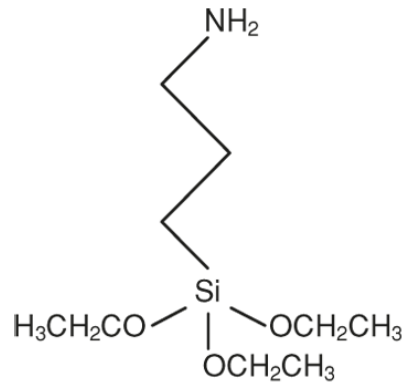


FONTE: Adaptado de *what-when-how*, 2016

As NPs metálicas não se aderem diretamente na superfície da sílica, por este motivo é necessário funcionalizá-la. O primeiro tratamento da superfície da sílica ocorre com o ataque da solução piranha (peróxido de hidrogênio + ácido sulfúrico), que, além da retirada de impurezas, irá criar “defeitos” para que a superfície apresente uma maior quantidade de grupos silanóis expostos. Após isso se utilizam moléculas silanizantes, que irão promover a ligação com as NPs. Neste trabalho,

assim como nos trabalhos de Wu et al.(2011) e Fryčová et al.(2012), foi utilizado o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), no qual as NPs ligam-se à extremidade com o grupo -NH_2 do composto, como pode-se ver na FIGURA 13.

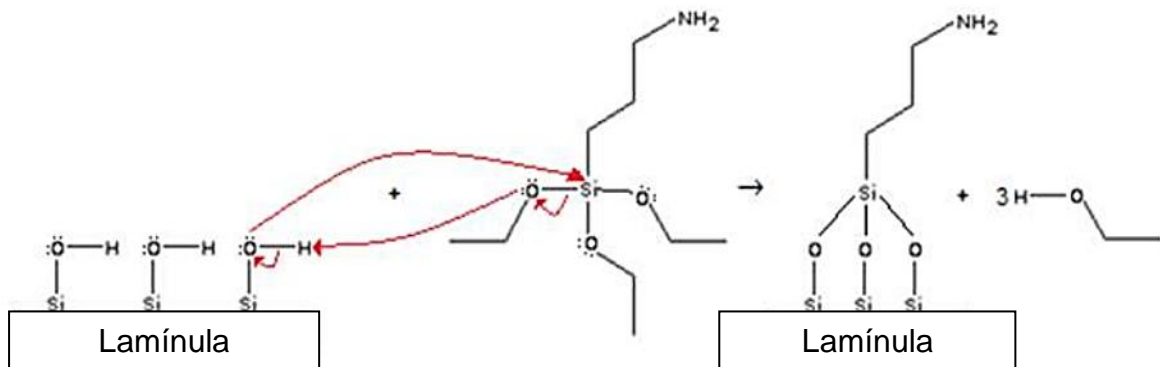
FIGURA 13 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO APTES.



FONTE: NIST (2015).

De acordo com a FIGURA 14, percebe-se que o oxigênio do grupo silanol se liga ao silício do APTES, liberando moléculas etanol.

FIGURA 14 – LIGACÃO DO APTES À SUPERFÍCIE DO VIDRO



FONTE: Adaptado de FRYČOVÁ et al. (2012).

Logo após essa etapa de funcionalização da sílica, usa-se uma solução para a formação de NPs de ouro (AuNPs), onde a fonte do átomo metálico se trata do ácido tetracloroáurico, HAuCl_4 , que possui ouro no estado de oxidação +III. Após isso, em contato com o boroidreto de sódio, NaBH_4 , ele é reduzido a Au^0 (LEE, 1999), através da reação exposta na equação abaixo, o que, em situação controlada, pode gerar AuNPs depositadas no substrato de interesse.

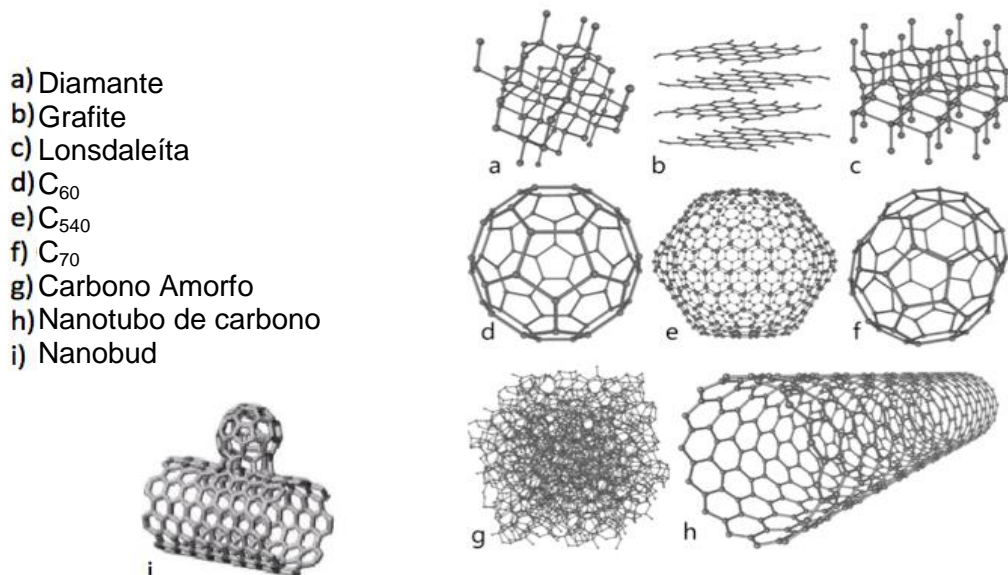


Além da síntese das AuNPs depositadas no substrato, este trabalho propõe a deposição de nanotubos de carbono preenchido com espécies de ferro para verificação do efeito da presença destes nas propriedades ópticas e magnéticas dos protótipos de sensores. Demais etapas de síntese serão devidamente detalhadas nas próximas seções.

3.4 NANOTUBO DE CARBONO

O carbono é a matéria prima para a vida e a base de toda a química orgânica. Tal elemento tem uma grande flexibilidade de ligação, o que permite aos sistemas à base de carbono, a existência de diversos alótropos e estes com uma variedade igualmente grande de propriedades físicas, resultado da dimensionalidade destas estruturas. Entre os sistemas com apenas átomos de carbono, os alótropos mais conhecidos são diamante, grafite, grafeno, fulereno, carbono amorfo e nanotubo de carbono, como visto na FIGURA 15 (NETO et al., 2009). Alguns desses alótropos possuem curiosidades bem interessantes, e por esse motivo serão brevemente descritos na sequência.

FIGURA 15 - ALÓTROPOS DO CARBONO



FONTE: Adaptado de Computer Information Systems, 2016

A lonsdaleíta é um polimorfo hexagonal do carbono encontrado em meteoritos, seu nome dado em homenagem à Kathleen Lonsdale, cristalógrafa irlandesa. Encontrada pela primeira vez em 1967 em cristais microscópicos associados ao diamante em restos de meteorito que caiu no Canyon Diablo, nos Estados Unidos. Crê-se que no impacto do meteorito com grafite contra a Terra, o calor e a energia do impacto possam transformar a grafite em diamante mantendo a sua estrutura hexagonal. Segundo estudos, a Lonsdaleíta possui uma dureza de indentação 58 vezes maior que o diamante, sendo então o material mais duro e resistente do planeta (FRONDEL e MARVIN, 1967).

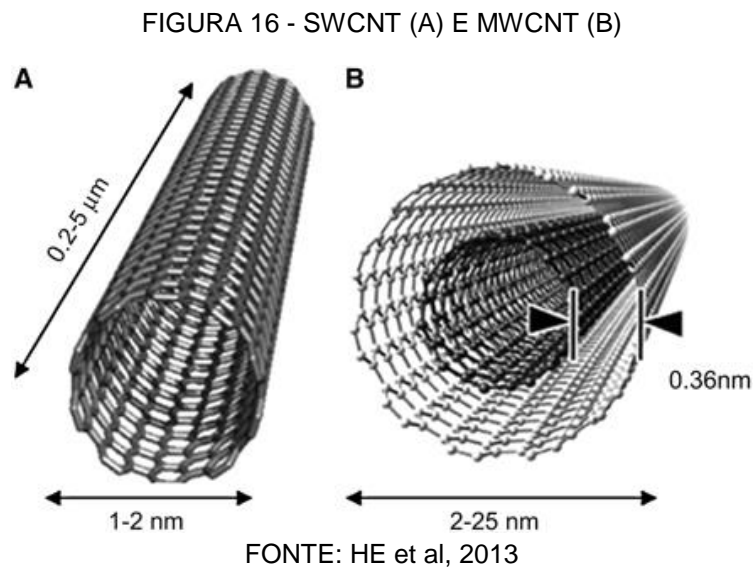
Em 2007, outra nanoestrutura de carbono híbrido foi obtida com moléculas C_{60} covalentemente ligadas à parede lateral de nanotubos de única camada. Esta nova nanoestrutura foi chamada de nanobud de carbono. (AHANGARI, GANJI e MONTAZAR, 2015). Mas foi a descoberta, em 1985, do fulereno, uma forma alotrópica de carbono que impulsionou as pesquisas nesta área. O fulereno é formado por moléculas contendo 60 átomos de carbono (C_{60}), em arranjos nas formas de pentágonos e hexágonos, dando a ele um formato de bola de futebol icosaédrica (KROTO et al, 1985).

Já os nanotubos de carbono foram reportados como subproduto de uma síntese de fulerenos em 1991 por Sumio Iijima. Sua estrutura é formada por uma folha de grafeno enrolada, com diâmetro de dimensões nanométricas e comprimento podendo chegar até centímetros. O arranjo de uma folha de grafeno consiste em uma distribuição bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos; o empilhamento dessas folhas ocasiona na estrutura do grafite. (IIJIMA, 1991)

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas com propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis. Algumas decorrentes da estreita relação entre nanotubos de carbono e grafite, e algumas de seus aspectos unidimensionais. Inicialmente, os nanotubos de carbono despertaram grande interesse na pesquisa devido a sua estrutura eletrônica inusitada (DRESSELHAUS, 1995).

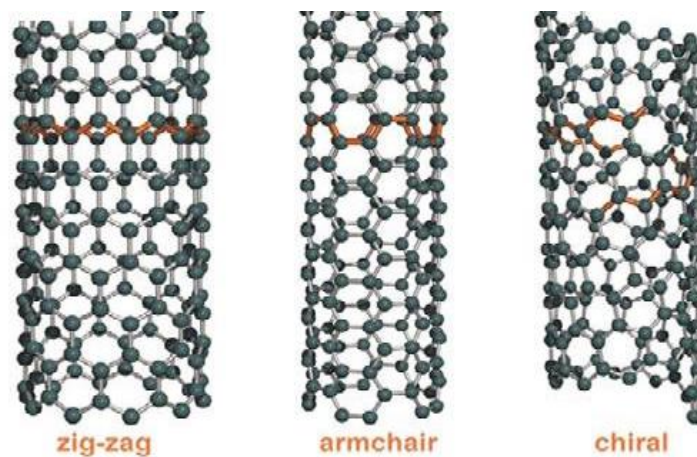
Existem dois principais tipos de NTCs: SWCNT (single walled carbon nanotubes), nanotubos de camada única, que consistem em uma única folha de grafeno enrolada; e o MWCNT (multi-walled carbon nanotubes), de múltiplas

camadas, que consiste em várias camadas de grafeno enroladas concentricamente, como esquematizado na FIGURA 16 (EATERNADI et al, 2014)



As propriedades dos NTCs MWCNTs são diretamente influenciadas pelo diâmetro interno do tubo e número de folhas concentricamente enroladas, enquanto que os SWCNTs têm propriedades dependentes do diâmetro, ângulo e direção de enrolamento da folha de grafeno, podendo apresentar comportamento metálico ou semicondutor. Existem três tipos de estrutura: armchair, zigzag e quiral, como se segue na FIGURA 17. Um nanotubo com paredes simples pode ser metálico, semicondutor, ou semimetálico, dependendo do diâmetro e helicidade. (CASSEL, 1999; EATERNADI et al, 2014)

FIGURA 17 - MODELOS DE TRÊS ESTRUTURAS SWCNT ATOMICAMENTE PERFEITOS



FONTE: EATERNADI et al, 2014

Apesar das propriedades dos NTCs dependerem de algumas de suas características, principalmente no que se diz respeito ao método de síntese utilizado, de forma geral eles apresentam: alta condutividade térmica e elétrica, elevado módulo de Young e elevada resistência à tração. Isso os torna preferível para materiais compósitos com propriedades mecânicas melhoradas, além de flexibilidade e alta estabilidade térmica. Eles podem suportar até 750°C em condições normais e 2.800°C no vácuo. A temperatura e o ambiente exterior podem afetar a condutividade térmica de nanotubos de carbono. (EATERNADI et al, 2014; POPOV, 2004)

Trata-se de um material com inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas, devido as suas propriedades elétricas e de transporte (NTCs tipo armchair são metálicos, os zig-zag e quirais, são semicondutores ou semimetálicos), a sua alta resistência mecânica (apresentam um módulo de Young excepcionalmente alto, na faixa de tera-pascal), a sua capacidade de armazenamento de gases e inserção de íons, a sua estabilidade térmica sob condições reacionais (incluindo seu calor específico, condutividade térmica e termoelétrica), entre outros. (DRESSELHAUS, 2001; DAÍ, 2002; SALVETAT et al, 1999).

O princípio básico por trás da detecção de gás, utilizando-se NTCs, é uma alteração na propriedade elétrica do material de detecção após a exposição ao gás, o que irá trazer alteração nas propriedades ópticas, ainda mais quando associados às NPs. O grau em que essa mudança ocorre depende da natureza do gás e sabe-se que a distensão dos orbitais π sugere uma seletividade de adsorção para diferentes espécies químicas. Um melhor entendimento entre a interação do nanotubo de carbono com a adsorção do analito é necessária para o desenvolvimento do sensor em questão. (OLIVEIRA, 2010; SUMANASEKERA et al, 2000; ALLSOP et al, 2016)

Um dos métodos mais conhecidos de síntese de NTC, e que foi o utilizado para sintetizar os NTCs nesse trabalho, é o método por Decomposição catalítica de hidrocarbonetos, ou, em inglês, Chemical vapor deposition (CVD). A síntese CVD envolve a pirólise de uma fonte de carbono, geralmente um hidrocarboneto como metano, benzeno, entre outros, em uma atmosfera inerte, na presença de um catalisador metálico, que pode ser cobalto, ferro, níquel ou platina. O precursor,

inserido em um tubo de quartzo, é decomposto pela elevação da temperatura do forno. As espécies formadas pela decomposição entram em contato com o catalisador, que serve como sementes de nucleação para o crescimento dos nanotubos. (DAI, 2002)

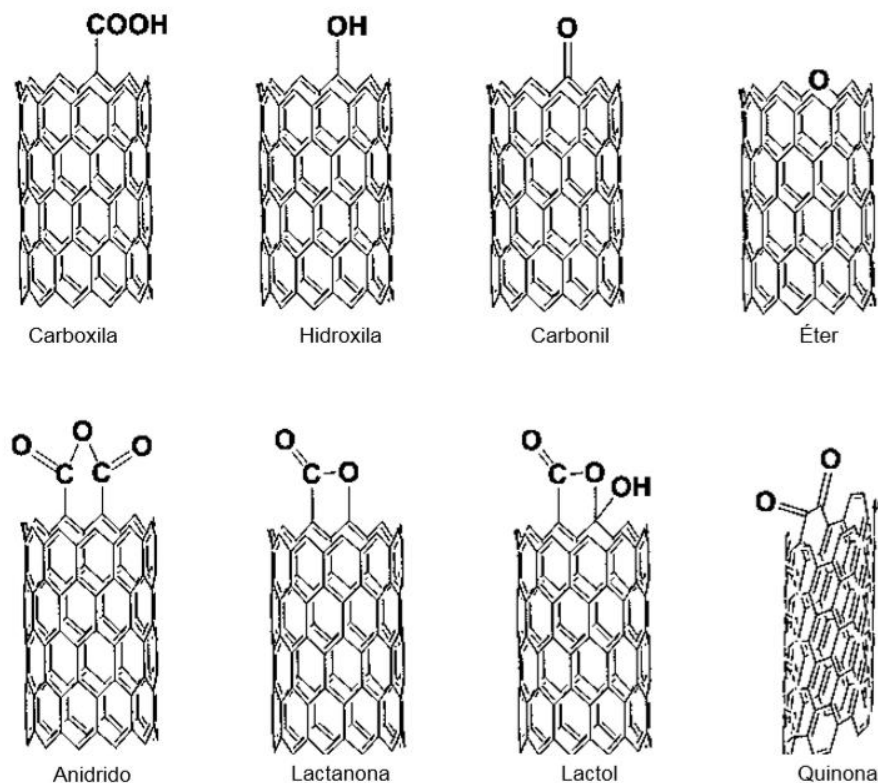
Assim que a fonte de carbono é carregada para a superfície do catalisador, inicia-se a decomposição catalítica do hidrocarboneto em carbono e H_2 . O carbono formado se dissolve e difunde pelo catalisador, e assim prossegue conforme mais hidrocarbonetos chegam à superfície, até que ocorra a precipitação do carbono, dando início ao crescimento dos NTCs. (JOURDAIN e BICHARA, 2013).

Um dos problemas dos NTCs é a sua característica de insolubilidade em água, sendo que para certas aplicações é necessária a funcionalização da sua superfície com moléculas hidrofílicas ou outras moléculas que darão ao NTCs a solubilidade em sistemas aquosos. (MENG et al, 2009). A superfície dos NTCs é facilmente funcionalizável, permitindo que diferentes materiais possam ser ancorados em suas paredes. Um nanotubo funcionalizado pode ter propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas que são diferentes daquelas do nanotubo de origem. Devido a essas características, NTCs podem ser aplicados nos mais diversos campos, seja em sondas avançadas de digitalização, sensores, fontes de emissão de campo de elétrons, eletrodos e demais componentes nano-eletrônicos. (MENG et al, 2009; CASSEL, 1999)

O método utilizado neste trabalho para a funcionalização da superfície dos NTCs multicamadas utilizados foi o de oxidação química, utilizando-se o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, tornando possível a adição de grupos químicos.

A superfície dos NTCs funcionalizados pode ser composta por álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, dependendo do agente oxidante utilizado (GUPTA e SALEH, 2011). O processo oxidativo por peróxido de hidrogênio irá gerar principalmente carboxilas e hidroxilas. A FIGURA 18 apresenta alguns exemplos de grupos funcionais que podem ser introduzidos nos NTCs.

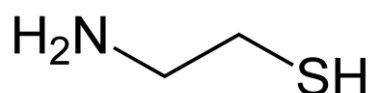
FIGURA 18- GRUPOS FUNCIONAIS OXIGENADOS POSSÍVEIS DE SEREM ENCONTRADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO ATIVADOS



FONTE: GUPTA e SALEH (2011)

Para obter o sistema desejado de NTCs e NPs de ouro é necessário o uso de ligantes, e para este trabalho optou-se pela cisteamina, com base no trabalho de Orth et al (2013). A cisteamina (FIGURA 19) possui um grupo amino e um tiol, sendo que o enxofre possui grande interação com o ouro e forma uma ligação estável. A cisteamina é desejavelmente solúvel em água.

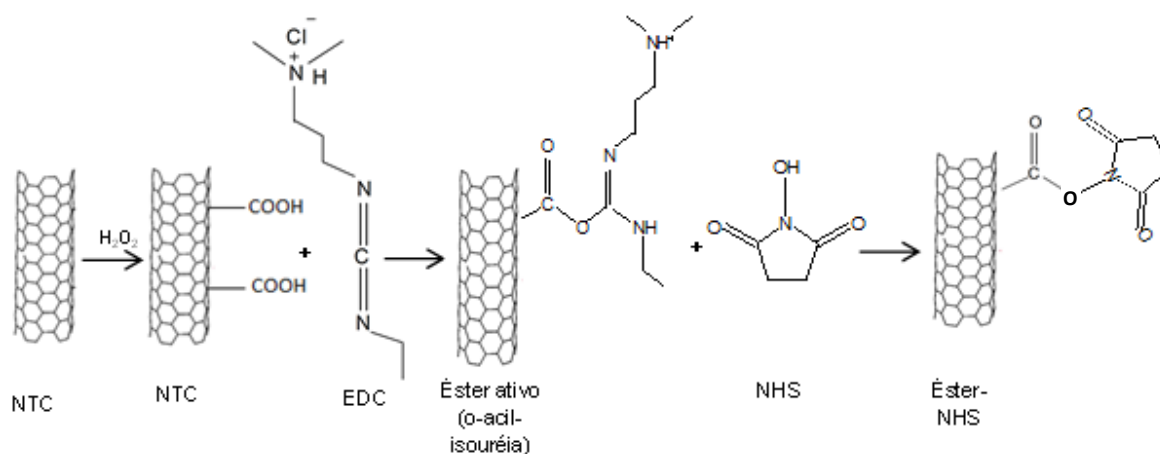
FIGURA 19 – ESTRUTURA DA CISTEAMINA



FONTE: NIST (2015)

Utilizou-se N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) e N-Hidroxisuccinimida (NHS) em solução aquosa como facilitadores da ligação entre NTC e Au. Os grupos carboxílicos dos NTCs se ligam ao NHS na presença do EDC, para formar ésteres de NHS semi-estáveis (FIGURA 20).

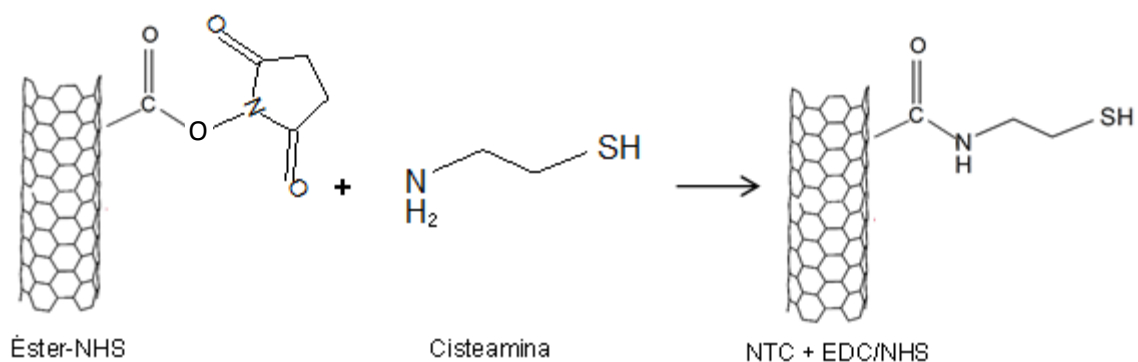
FIGURA 20- ATIVAÇÃO DO SISTEMA EDC-NHS EM NTC



FONTE: Adaptado de ROSALES et al, 2014

Esses ésteres reagem com aminas primárias para a formação de *crosslinks*, como mostrado na FIGURA 21. Devido à baixa meia-vida dos ésteres de NHS, de 4-5 horas em pH neutro, os nanotubos tratados devem ser secos para evitar sua hidrólise (LOMANT e FAIRBANKS, 1976).

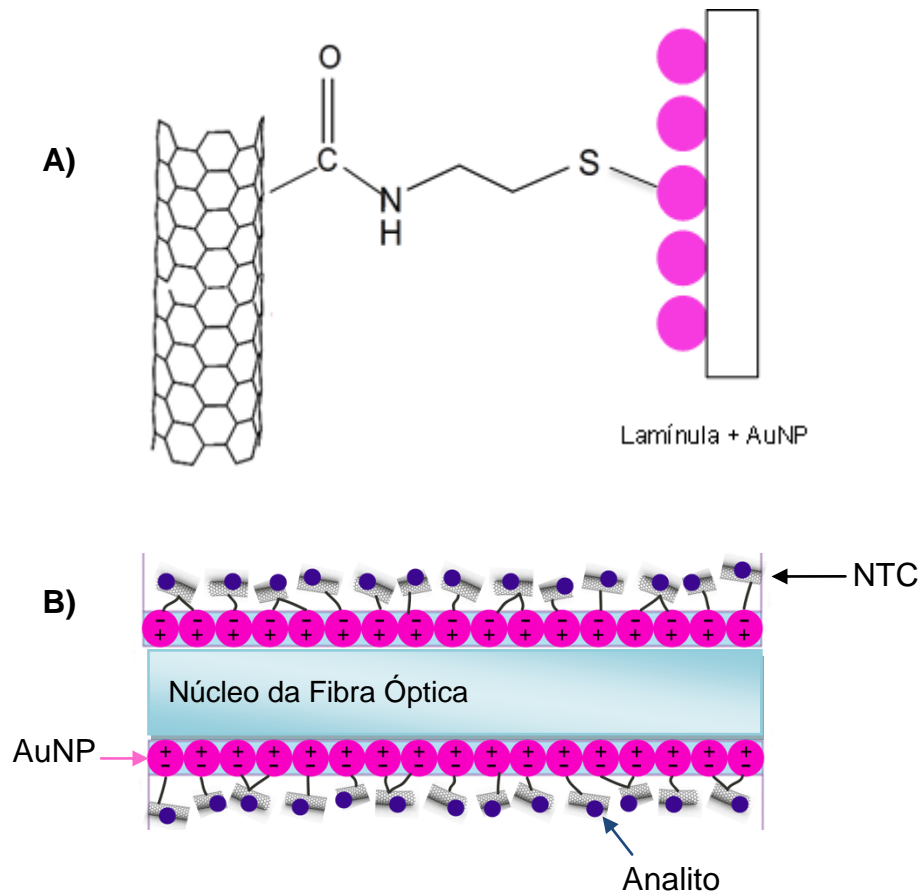
FIGURA 21 – ADIÇÃO DA CISTEAMINA AO SISTEMA EDC-NHC EM NTC



FONTE: Adaptado de SPADAVECCHIA et al, 2016

A FIGURA 22 apresenta a proposta aqui estudada para a obtenção do sistema de NTCs ancorados em filmes de nanopartículas de ouro, aderidas na superfície da lamínula de vidro.

FIGURA 22 – PROPOSTA DE NTC ANCORADO EM FILME DE AUNP ANCORADO EM SÍLICA
 A) DETALHE DA LIGAÇÃO QUÍMICA B) ESTRUTURA DO SENSOR DE FIBRA ÓPTICA
 PORPOSTO NESSE TRABALHO



FONTE: A autora, 2016

Visto isso fica clara a proposta geral deste trabalho, centrada na síntese e caracterização de sistemas contendo NTCs ancorados em NPs de ouro sobre substrato de sílica, para um modelo de material a ser utilizado em sensores de fibras ópticas, visando não somente melhorias na sua sensibilidade como também sua seletividade.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os métodos utilizados para este trabalho foram baseados em referências da literatura e adaptados pelo Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus Ecoville, e pelo Grupo de Química de Materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná - UFPR. Os fluxogramas dos procedimentos gerais seguem nas próximas seções, juntamente com o procedimento detalhado.

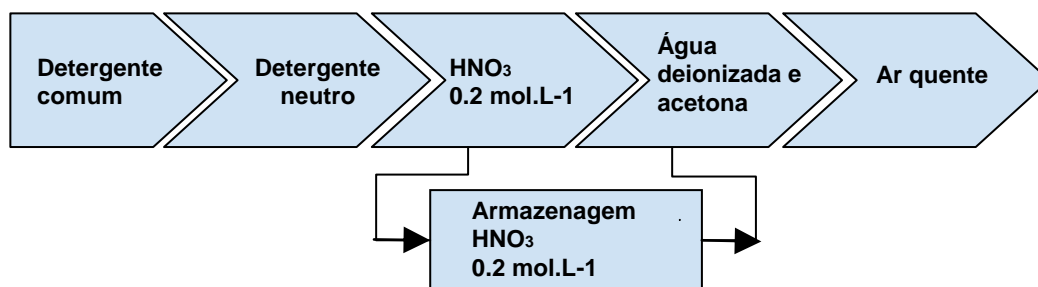
4.1 LIMPEZA DAS LAMÍNULAS DE VIDRO

A primeira etapa deste trabalho foi a de limpeza do substrato escolhido, as lamínulas de sílica, para deposição e crescimento das AuNPs e foi baseada no procedimento usado em Ronconi (2002). As lamínulas de vidro utilizadas foram as de microscopia, fabricadas em vidro translúcido de alta qualidade e espessura de 0,13 a 0,16mm, da marca KASVI.

Na etapa de limpeza utilizou-se primeiramente detergente comum e posteriormente enxaguaram-se as lamínulas com água deionizada, que foram então mergulhadas em solução de detergente neutro, EXTRAN 10%, a 90°C por 1h30m, ao fim sendo novamente enxaguadas com água deionizada.

Em seguida, as lamínulas foram mergulhadas durante 1h30m em solução 0,2mol.L⁻¹ de ácido nítrico (HNO₃), mantido a 90°C. Antes de serem usadas, as lamínulas foram lavadas com água deionizada, após isso com acetona P.A, e então secas com ar quente. As lamínulas que não foram utilizadas logo após a limpeza, permaneceram armazenadas em solução de HNO₃, 0,2mol.L⁻¹ em um frasco plástico com tampa. Antes de serem usadas foram igualmente lavadas com água deionizada e acetona e secas com ar quente. A FIGURA 23 mostra um esquema com estas etapas.

FIGURA 23 – ESQUEMA DE LIMPEZA DAS LAMÍNULAS



FONTE: A autora, 2016

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA

A etapa de funcionalização da sílica foi realizada de acordo com modificações de metodologias relatadas na literatura, tais como Oldenburg *et al.* (1998), Leff, Brandt e Heath (1996) e de Duff e Baiker (1993). Após a secagem com ar quente, as lamínulas foram mergulhadas em solução piranha 2:1 recém-preparada, sendo composta por 30,0mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e 15,0mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, por um período de 30 minutos. Em seguida as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e colocadas em cadinhos na mufla a 250°C por 24 horas. As lamínulas que apresentaram qualquer tipo de manchas foram descartadas antes mesmo de ir para a mufla.

A superfície das lamínulas de vidro foi funcionalizada com 3-aminopropil-trietoxissilano (APTES) na concentração de $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando o tolueno como solvente da solução funcionalizante. As lamínulas foram mergulhadas em 40,0mL de solução por 1 hora, em agitação e sob aquecimento de 50°C .

4.3 PREPARO DAS LAMÍNULAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO

Após o tempo decorrido de contato com o APTES, as lamínulas foram enxaguadas com tolueno, a fim de retirar o excesso de APTES, e então mergulhadas em 40,0mL das soluções de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) por 3 horas e enxaguadas com água deionizada. As lamínulas então foram mergulhadas em 40,0mL das soluções redutoras de boroidreto de sódio (NaBH_4) por 1 hora e enxaguadas com água deionizada.

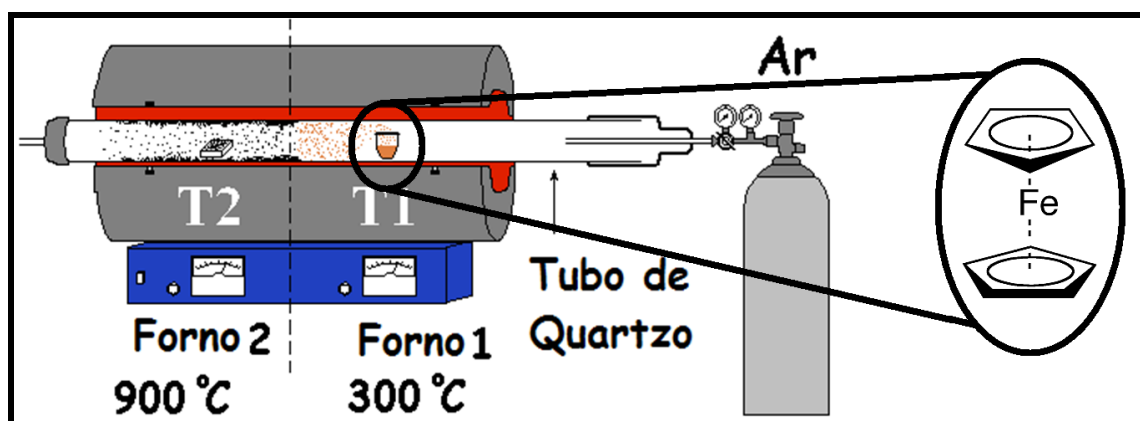
As soluções de HAuCl_4 foram feitas a partir da diluição de uma solução estoque $0,5\text{mol.L}^{-1}$ com água deionizada, formando soluções de 20,0mL na concentração de $5 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$. As concentrações de APTES, HAuCl_4 e NaBH_4 foram escolhidas de acordo com sucesso obtido no trabalho de Pereira (2016).

As soluções de boroidreto de sódio foram preparadas imediatamente antes do uso e, usando água deionizada como solvente. Foram feitas soluções com relação boroidreto-ácido 2:1, tendo 40,0mL cada solução final. Essas amostras foram identificadas como AuNP.

4.4 SÍNTESE DOS NTCS

Essa etapa corresponde ao método de síntese de nanotubos de carbono multi-paredes, primeiramente realizado pelo Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR e todo o procedimento foi também realizado nas instalações do GQM. Os NTCs utilizados foram obtidos a partir da pirólise do ferroceno pelo método CVD. Primeiramente 0,7g de ferroceno ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$) foram introduzidos em um tubo de quartzo, e este em um forno tubular (FIGURA 24) contendo duas zonas de aquecimento, com sistema fechado e fluxo controlado de argônio (atmosfera inerte). O ferroceno foi inserido próximo à primeira zona de aquecimento do forno, previamente aquecida a 300°C .

FIGURA 24 – APARATO UTILIZADO NA SÍNTESE DOS NTCS



FONTE: MOHALLEM, 2005

Neste processo o ferroceno foi sublimado e levado pelo fluxo do gás de arraste até à segunda zona, previamente aquecido a 900°C, onde se formaram os NTCs. O aquecimento foi iniciado de forma que as duas regiões atingissem simultaneamente as temperaturas. Após 30 minutos, o sistema foi desligado e esperou-se seu resfriamento à temperatura ambiente. Os NTCs obtidos por esta rota são do tipo multi-paredes e possuem suas cavidades internas parcialmente preenchidas com espécies de ferro metálico e outras espécies de ferro (como óxidos e carbetos) que foram denominados neste trabalho como NTC pristine. (SCHNITZLER, 2007)

4.5 ATIVAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A ativação da superfície dos nanotubos de carbono, visando a estabilização da dispersão no meio reacional e também retirada de impurezas, foi realizada com um ataque de um agente oxidante, o peróxido de hidrogênio, H₂O₂ (30%), em refluxo à 120°C em um balão de fundo redondo por 3 horas.

Foi utilizada a proporção de 10,0mg de NTCs para cada 40,0mL de H₂O₂. Depois de decorrido o tempo, o refluxo foi desligado e o meio resfriado à temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação à 3000 rpm, lavado por 3 vezes com água destilada e 1 vez com etanol e separado também por centrifugação. O sólido obtido foi seco em estufa a 50°C por 24 horas, e o rendimento desse tratamento foi de 92%. O NTC após essa rota foi denominado NTC tratado.

4.6 SÍNTESE DE NTCS + NPS AU

Foram utilizadas 2 rotas para preparação das amostras de NTC e AuNP ancoradas em sílica. Na primeira rota, optou-se pela adição da cisteamina nos NTCs para então a adição nos filmes de AuNPs. As amostras resultantes são identificadas como C.NTC. E em outra rota, realizou-se a adição da cisteamina nas AuNPs para adicionar os NTCs em uma etapa posterior. Essas amostras foram identificadas como C.Au. Para esta parte foram utilizados como referência os trabalhos de Orth et al. (2013).

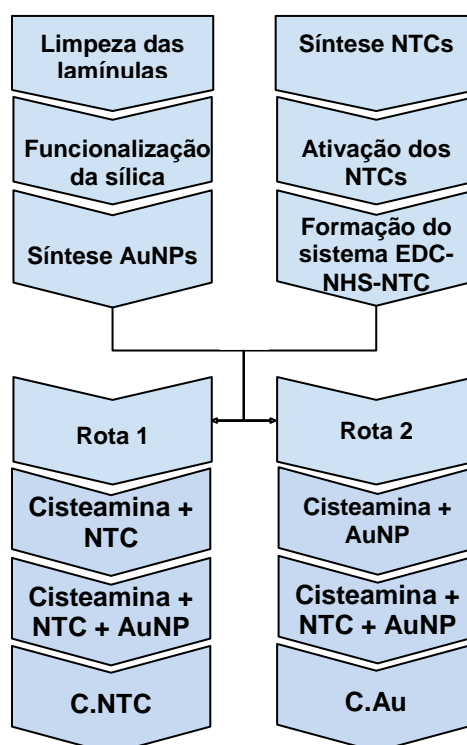
Primeiramente foram dispersos, em ultrassom por 5 minutos, 24,0mg de NTCs já ativados em 30,0mL de água destilada. Então, adicionou-se 1,028g de N-Hidroxisuccinimida (NHS) e 1,71g de N-(3- dimetilaminopropil)-N'etilcarbodiimida (EDC). A mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo por 1 hora e em seguida, retirou-se o banho de gelo e continuou sob agitação por mais 1 hora.

Esta solução foi então dividida em 2 partes iguais para prosseguir com as duas rotas propostas. Para a primeira rota, foram adicionados 0,3g de cisteamina na dispersão anteriormente preparada, sob agitação por 12 horas. O sólido foi filtrado à vácuo e seco à 50 °C, por 24 horas. Foram re-dispersados 4,77mg do filtrado em 30,0mL de água e sonificado por 1 hora. As lâminulas foram adicionadas nessa solução e permaneceram sob agitação por 2 horas. As amostras foram enxaguadas com água deionizada e armazenadas após sua secagem natural. Estas amostras foram identificadas por C.NTC.

Na segunda rota, a segunda parte da solução de NTC + EDS + NHS foi filtrada à vácuo e também seca à 50°C por 24 horas. Tendo um total de 6,67 mg de NTCs, que então foram novamente dispersados por ultrassom cerca de 1 hora. As lamínulas foram imersas em uma solução de 30,0mL de água deionizada e 71,83mg de cisteamina, sob agitação constante por um período de 2 horas. Em seguida, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e imersas na dispersão anteriormente preparada de NTC, sob agitação constante por outras 2 horas. As lamínulas foram enxaguadas com água e armazenadas após sua secagem natural. As amostras feitas por esta rota foram nomeadas C.Au.

Todas as etapas acima detalhadas foram repetidas com o dobro da concentração de NTC, 48,0mg, equivalendo demais reagentes na mesma proporção. A FIGURA 25 exibe um fluxograma resumido das etapas de síntese deste trabalho.

FIGURA 25- FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A SÍNTESE DE MWCNT ANCORADOS EM NPS DE OURO SUPORTADAS EM SÍLICA.



FONTE: A autora, 2016

Neste trabalho as amostras serão identificadas de acordo com a tabela 1:

TABELA 1- QUADRO DE AMOSTRAS

Amostra	APTES (mol.L ⁻¹)	HAuCl ₄ (mol.L ⁻¹)	NTC
AuNP	0,005	0,05	-
NTC pristine	-	-	-
NTC tratado	-	-	-
C.NTC-	0,005	0,05	24 mg
C.NTC+	0,005	0,05	48 mg
C.Au-	0,005	0,05	24 mg
C.Au+	0,005	0,05	48 mg

FONTE: A autora, 2016

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Parte das caracterizações foi feita em colaboração do Grupo de Química de Nanomateriais – UTFPR (GQNano), coordenado pela Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira, com o GQM – UFPR, além do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR

(CME), com o qual o GQNano mantém colaborações científicas, tendo acesso aos equipamentos necessários não disponíveis no DAQBI-UTFPR.

Foram realizadas análises com o uso das técnicas: UV-VIS (UTFPR), difração de raio-X (DRX), com a possibilidade de utilização de acessório para filmes finos (GQM - UFPR), espectroscopia Raman (GQM - UFPR), microscopia eletrônica de varredura (GQM - UFPR) e microscopia eletrônica de transmissão (CME - UFPR).

4.7.1 Espectroscopia UV-VIS

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 Scinco S-1100, nos comprimentos de onda de 200 a 900 nm. Utilizando a lamínula limpa como branco.

4.7.2 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o equipamento Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico. Foi utilizado o laser He-Ne (632,8 nm), com 25% de potência do laser e 10 acumulações/leitura de cada ponto.

4.7.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X em modo varredura foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), em operação com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de $0,2^\circ\text{min}^{-1}$ e com integração de 0,02 segundos. Foi utilizado um acessório de ângulo rasante THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$, com acumulação de 4 segundos por ponto. Para comparação dos dados obtidos pelo difratograma foi utilizada como referência o banco de dados internacional de difração do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.7.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Essas caracterizações foram realizadas em modo de baixa resolução, no equipamento JEOL JEM 1200, com voltagem de 110 kV. Para a microscopia eletrônica de transmissão, o preparo da amostra tem enorme importância. As amostras não podem ser tão espessas que não permitam a passagem do feixe de elétrons e, que impeçam a formação da imagem. Assim, cortou-se um pedaço da lamínula, realizou-se a maceração do mesmo, e com pó obtido realizou-se a dispersão em acetona P.A, pingando, em seguida, duas gotas da dispersão na grade de amostra da microscopia.

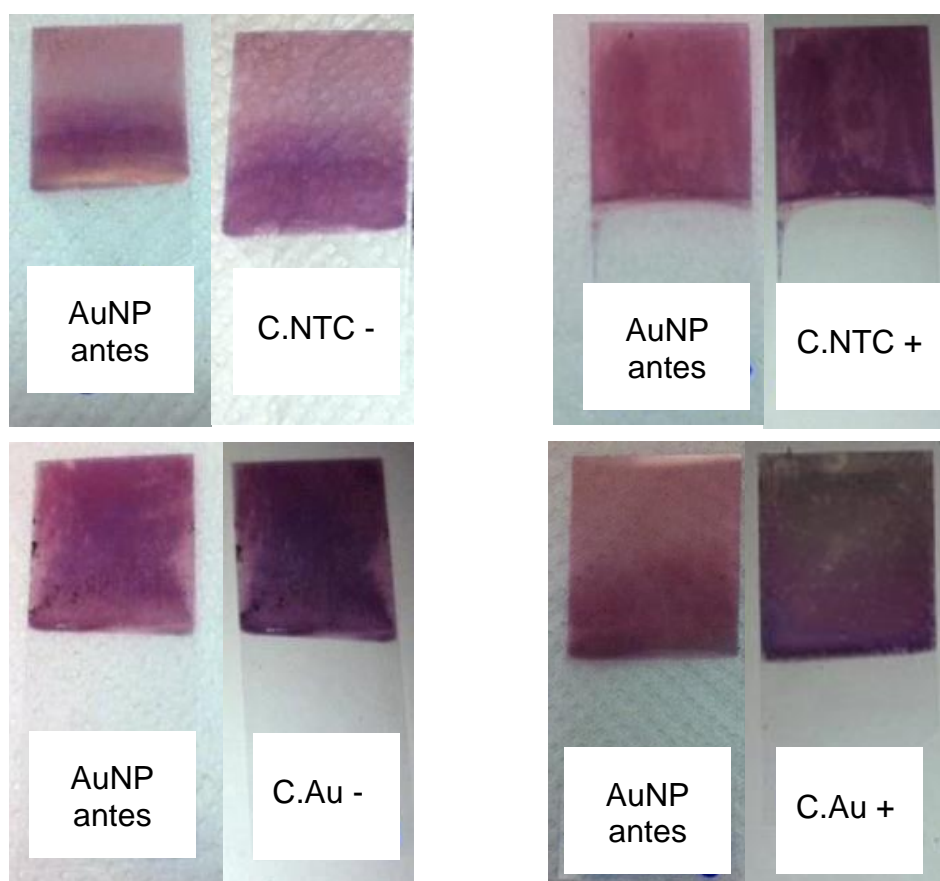
4.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento JEOL JSM 6360 LV operando em uma potência de feixe de 10kV. Foi necessária a preparação das amostras com a presença de ouro. Primeiramente cortou-se um pedaço da lamínula com a amostra, colou-se com fita dupla face no stub (porta amostras do MEV) e foi necessário realizar a metalização com cromo (*sputtering*) anteriormente à análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro indício da formação do filme de AuNPs sobre as lamínulas foi a coloração magenta, que identifica as nanopartículas de ouro obtidas por esta rota após o contato com o NaBH_4 . Dando continuidade ao processo, o indício da ancoragem dos NTCs nas AuNPs presentes na sílica, obtendo-se assim o material compósito proposto, foi a mudança na coloração dos filmes de magenta para púrpura escuro, de rosa para uma cor púrpura. As mudanças entre AuNPs e AuNPs + NTC, correspondentes às amostras AuNP, C.NTC-, C.NTC+, C.Au-, C.Au+ podem ser melhor percebidas na FIGURA 26, que apresenta a fotografia das amostras.

FIGURA 26 – FOTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS ANTES E DEPOIS DA ANCORAGEM DE NTCs NOS FILMES DE AUNPS



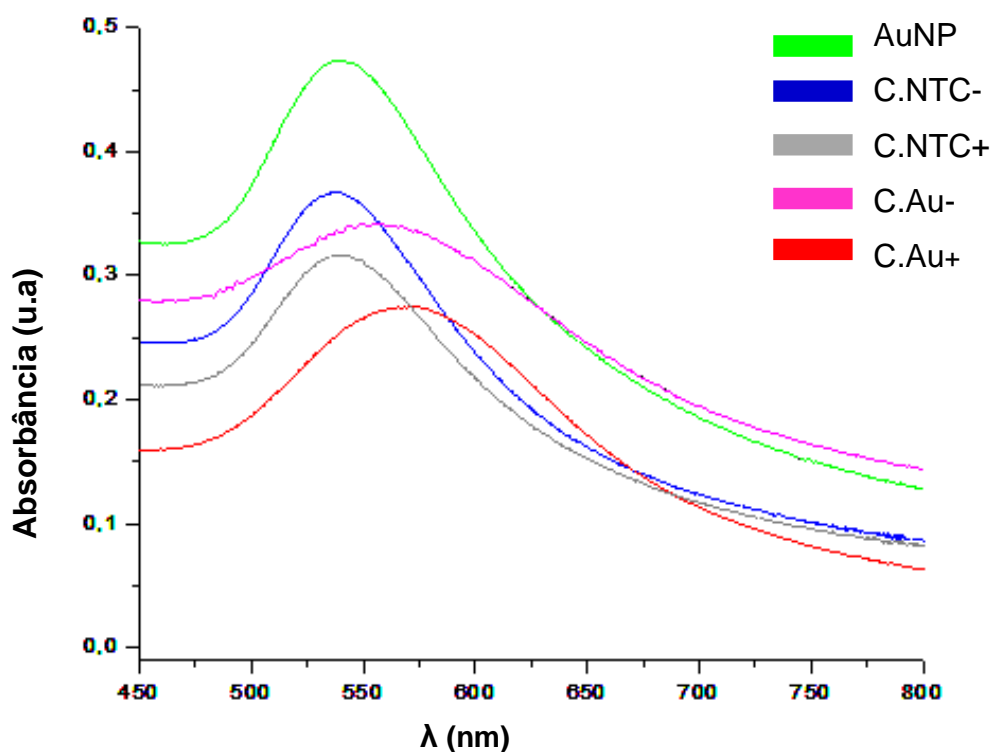
FONTE: A autora, 2016

Visto os primeiros indícios de sucesso na obtenção dos filmes propostos, passou-se para a caracterização detalhada de cada uma das amostras produzidas neste trabalho.

5.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis de todas as amostras descritas anteriormente a fim de observar a absorção plasmônica de NPs de ouro, bem como, a influência dos NTCs nas propriedades ópticas das NPs. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 27.

FIGURA 27- ESPECTRO UV-VIS DAS AMOSTRAS COM OBSERVAÇÃO DA BANDA PLASMÔNICA



FONTE: A autora, 2016

Os valores de máximos de absorção, largura a meia altura e comprimento de onda estão organizados na TABELA 2. Lembrando que para encontrar esses valores foram ajustadas as linhas base.

TABELA 2- DADOS DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS DAS AMOSTRAS

	AuNP	C.NTC		C.Au	
		-	+	-	+
Comprimento de onda (nm)	551	552	560	574	580
Absorbância (u.a)	0,193	0,162	0,138	0,132	0,109
Largura a meia altura (nm)	94	116	122	145	153

FONTE: A autora, 2016

Nota-se que a amostra AuNP, que contém somente nanopartículas de ouro aderidas à sílica, apresentou uma banda plasmônica com seu máximo de absorção centrado em 551 nm. Esse comprimento de onda é maior do que o frequentemente mencionado na literatura, que seria em torno de 520 nm. (LINK e EL-SAYED,1999) Mas vale lembrar que tal absorção é dependente de vários fatores, entre eles o tamanho médio e o formato das partículas, podendo ser um indicativo de, no nosso caso, ocorrência de NPs menores do que aquelas encontradas na literatura, ou ainda a obtenção de formatos diferentes do esférico. Dados de DRX e MET serão fundamentais para confirmar essa hipótese.

Ainda com relação à FIGURA 27, nota-se nos espectros obtidos para as amostras que contém NTC ancorados às NPs um deslocamento do sinal para maiores valores de λ . As amostras com maior quantidade de NTC (C.NTC+/C.Au+) apresentaram um maior deslocamento da banda plasmônica em relação às amostras de AuNP, chegando a valores de deslocamento 9 nm a 29 nm. Esse deslocamento da banda plasmônica mostra que é possível excitar uma ressonância plasmônica com uma gama mais ampla de comprimentos de onda, podendo então sensoriar uma gama maior de substâncias (HOMOLA, 2008).

É possível perceber um alargamento do sinal, visto pelos valores de largura à meia altura com a ancoragem dos NTCs. Com a maior quantidade de NTCs teve-se uma maior distribuição nas amostras, e assim uma maior gama de comprimentos de onda dentro da ressonância plasmônica.

Nota-se também uma diminuição na intensidade da banda com o aumento da quantidade de NTCs, fato que pode acontecer devido aos NTCs poderem ter encoberto parte da radiação eletromagnética que chega das NPs via espalhamento da luz incidente. Cabe aqui mencionar que a intensidade da absorção plasmônica depende da população de elétrons de condução sofrendo oscilação coletiva, e sabe-se que os NTCs são excelentes captadores de elétrons, podendo assim causar uma diminuição nessa população em função do deslocamento de cargas das NPs para os NTCs (BOCHAROV, ELETSKII, 2013).

Traçando uma comparação entre as duas rotas propostas para a obtenção dos compósitos contendo NTCs, a rota do C.Au , com maior e menor quantidade de NTC, apresentou maior deslocamento da banda plasmônica, apesar de estar com menor intensidade. Assim sendo, a rota C.Au, na qual a cisteamina foi

primeiramente ligada às AuNPs, diferentemente da rota C.NTC que foi ligada ao NTC apresenta uma amostra com maior modificação do sinal das AuNPs, ou seja, um maior deslocamento e uma maior largura a meia altura para aplicação em um sensor.

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

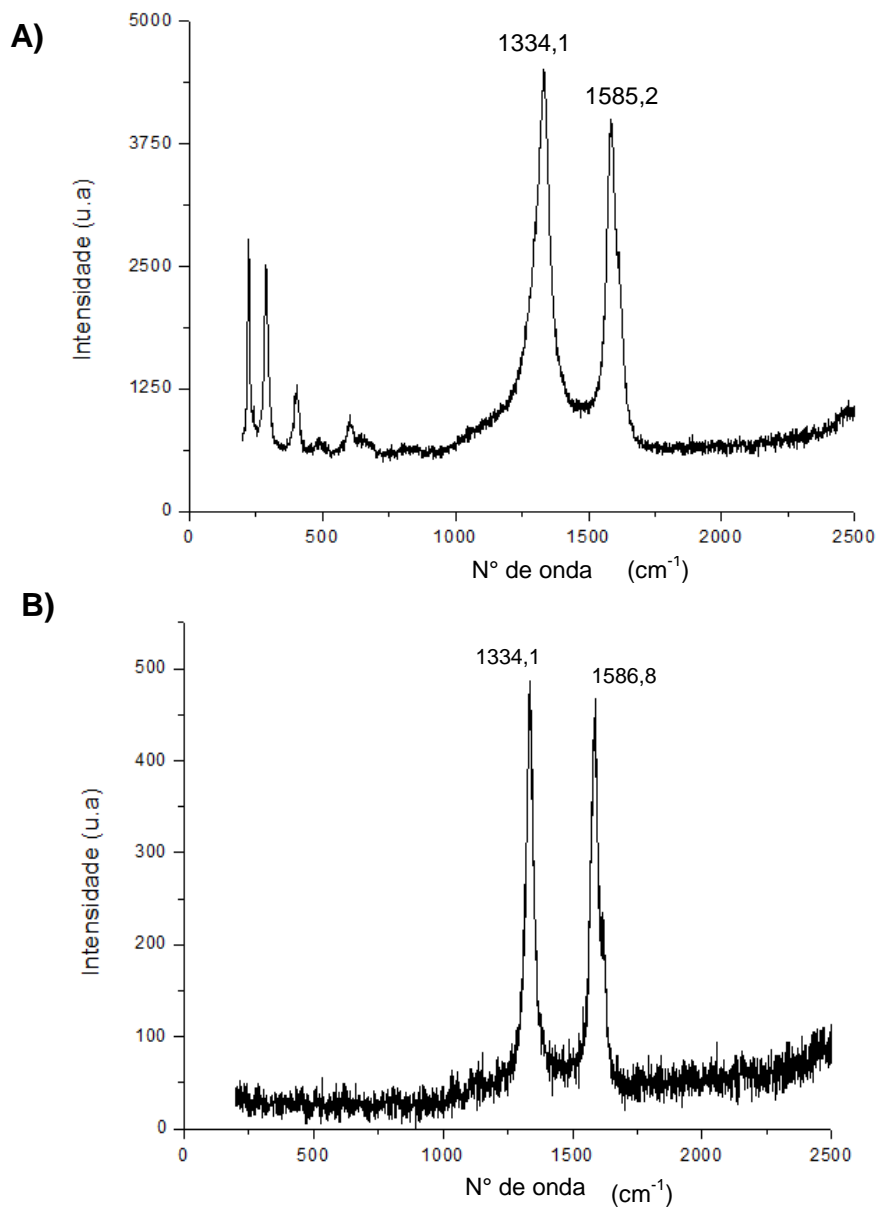
A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza a radiação espalhada pela matéria para o estudo de características estruturais/composição química da amostra, via transições vibracionais das ligações. Ela se baseia no espalhamento inelástico de luz, de determinada amostra, irradiada por uma fonte monocromática incidente. (RAU, ABOU-RAS e KIRCHARTZ, 2011). Entretanto, uma de suas limitações para este e outros trabalhos está na concorrência da fluorescência, que tem sua intensidade da ordem de 10^4 vezes maior. Isso dificulta a realização de medidas de uma série de compostos, incluindo amostras depositadas em sílica, como no caso desse trabalho.

Duas bandas características de nanotubos de carbono de paredes múltiplas são as chamadas D e G. A banda D, com comprimento de onda de aproximadamente centrada em 1335 cm^{-1} , está relacionada aos defeitos entre carbonos com hibridização sp^2 , que são primordialmente relacionados às extremidades (bordas) do material, que apresentam ligações incompletas ou então ligações entre carbonos de hibridização sp^3 . Esse defeito ocasiona na perda de simetria da estrutura, e dessa forma novos modos de vibração ficam ativos no Raman, o que acarreta no aparecimento da banda D, frequente em nanomateriais desse tipo por apresentarem elevada área superficial (LI et al, 1997; LIMA, 2013). A banda G, próxima ao comprimento de onda de 1580 cm^{-1} está relacionada com o modo vibracional referente ao estiramento simétrico C=C no plano das folhas. (LI et al, 1997; LIMA, 2013). O alargamento dessa banda indica uma maior heterogeneidade ou desordem na amostra.

A FIGURA 28 apresenta os espectros para os NTCs tratados e os NTCs pristines. Para os NTCs pristines os espectros mostram, além das bandas D e G dos NTCs, um conjunto de bandas em números de onda mais baixos (222, 288, 402, 604), ausentes em outras amostras. Todas essas bandas, que de acordo com a

literatura, Massey et al (1990) são atribuídas aos modos do α -Fe₂O₃, um produto da síntese dos NTCs a partir do ferroceno e que foi parcialmente eliminado no tratamento com peróxido de hidrogênio.

FIGURA 28- ESPECTRO RAMAN DE A) NTC PRISTINE B) NTC TRATADO



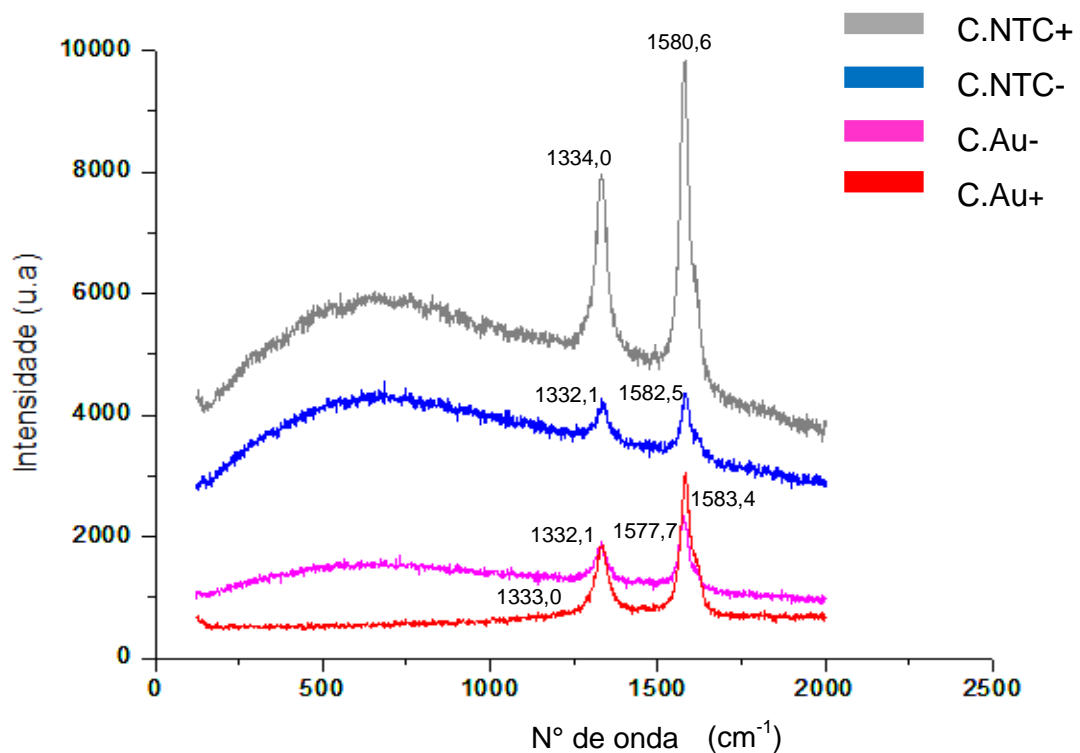
FONTE: A autora, 2016

Na FIGURA 29 estão apresentados os espectros Raman das amostras C.Au-, C.Au+, C.NTC-, C.NTC+, feitas diretamente sobre os filmes obtidos, onde se verificou a presença de sinais atribuídos aos NTCs. Bandas características de

estruturas carbonáceas podem ser observadas em todas as amostras. A medida das amostras nas lamínulas contendo apenas AuNP apresentou apenas forte sinal de fluorescência, assim como esperado, em função do filme de NPs ser extremamente fino e da interação com o laser incidente ser predominantemente com a sílica.

Com esses espectros nota-se um alargamento da banda G quando se tem maior quantidade de NTCs (amostras +). Esse alargamento corresponde a uma maior heterogeneidade das amostras, fato que é justificado pelos NTCs serem de diferentes tamanhos e diâmetros.

FIGURA 29- ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS

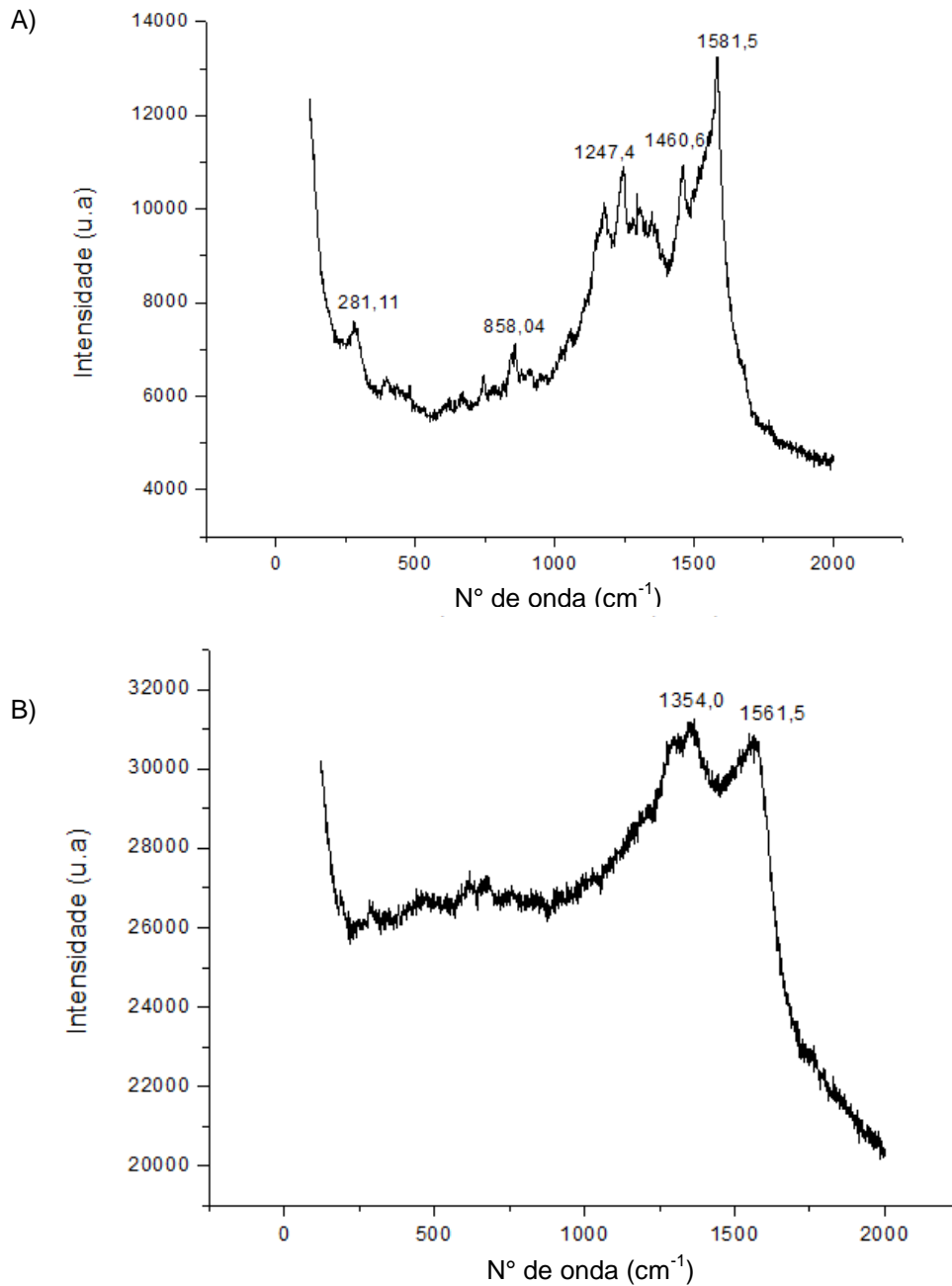


FONTE: A autora, 2016

A FIGURA 30 exibe os espectros encontrados para as amostras C.NTC- e C.NTC+ em regiões com pouca quantidade de NTC. A espectroscopia Raman permite análises com resolução espacial, onde pode-se escolher o local da amostra a ser analisado por meio de um microscópio óptico, e como os filmes dessas amostras não são homogêneos, é possível de se encontrar regiões com maior quantidade ou menor de NTC/Au. Já as amostras C.Au- e C.Au+ apresentaram-se

relativamente homogêneas, com quase nenhuma alteração nas bandas de NTC nos espectros.

FIGURA 30 – ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS A) C.NTC+ B)C.NTC-



FONTE: A autora, 2016

Percebe-se a presença da banda G em todas as amostras, e levemente da banda D na amostra C.NTC-, mas notam-se ainda outras bandas que podem estar relacionadas com os ligantes presentes (cisteamina, APTES, EDC ou NHC).

Através da relação entre as áreas das bandas D e G dado por (A_D/A_G), bem como a relação entre suas intensidades (I_D/I_G), pode-se estimar o grau de cristalinidade das estruturas gráficas, ou então o grau de desordem. Quanto menor a razão I_D/I_G , ou seja, quanto mais próximo de zero, maior é o grau de cristalinidade do material (PARK et al, 2001).

Um aumento de valor da razão I_D/I_G , de NTCs após o tratamento de oxidação, indica claramente que os tratamentos de oxidação dos NTCs causam o rompimento de algumas de suas ligações e inserem novas ligações químicas, interpretadas como defeitos na estrutura dos nanotubos (OSORIO et al., 2008). Na Tabela abaixo constam os valores médios das frequências encontradas para as posições das bandas dos nanotubos de carbono e as relações das intensidades das bandas D e G.

TABELA 3 – DADOS DAS BANDAS RAMAN DAS AMOSTRAS

Amostra	D/cm ⁻¹	G/cm ⁻¹	I_D/I_G
NTC pristine	1334,1	1585,2	0,894
NTC tratado	1334,1	1586,8	1,040
C.NTC-	1334,0	1580,6	0,975
C.NTC+	1332,1	1582,5	0,802
C.Au-	1332,1	1577,7	0,834
C.Au+	1333,0	1583,4	0,603

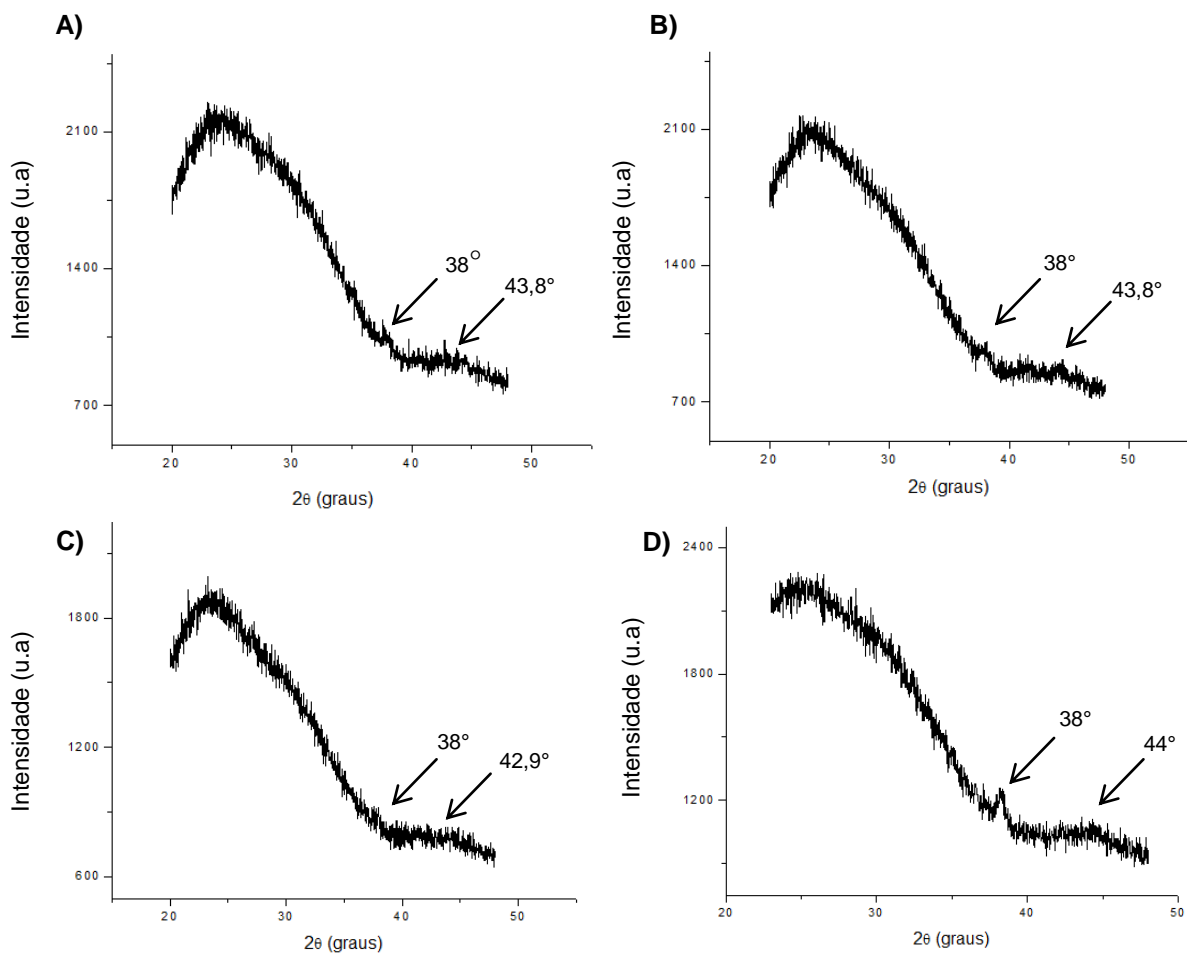
FONTE: A autora, 2016

Nas amostras de NTC pristine e NTC tratado pode-se perceber certa diferença na cristalinidade da amostra. De acordo com a literatura, e como explicado anteriormente, o tratamento com peróxido de hidrogênio retira as impurezas presentes nos nanotubos de carbono recheados com espécies de ferro e funcionaliza os NTCs, o que introduz defeitos em sua estrutura. Assim percebe-se um aumento na razão I_D/I_G para o NTC tratado, com menor cristalinidade da amostra, como o esperado. Quando comparados com a literatura, em amostras obtidas em procedimentos similares (DAS et al, 2006), onde tiveram-se NTCs com a razão de I_D/I_G variando entre 1,5 e 2,18, as amostras aqui obtidas indicaram um alto grau de grafitação.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Como descrito anteriormente, a técnica de DRX foi utilizada para constatar a formação de nanopartículas de ouro metálico, bem como a presença de NTCs nas amostras. Vale lembrar aqui que os filmes obtidos nesse trabalho são muito finos, dificultando a utilização da técnica de DRX com medidas convencionais. Tem-se majoritariamente espalhamento do substrato com fraca evidência de reflexão de Bragg em 2θ de 38° e aproximadamente 43° , onde seriam esperadas as principais reflexões referentes ao ouro metálico com empacotamento cúbico de face centrada, CFC, e ao NTC face (101) respectivamente, conforme mostrado na FIGURA 31.

FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DRX PARA AS AMOSTRAS A)C.AU- B)C.AU+ C)C.NTC- D)C.NTC+

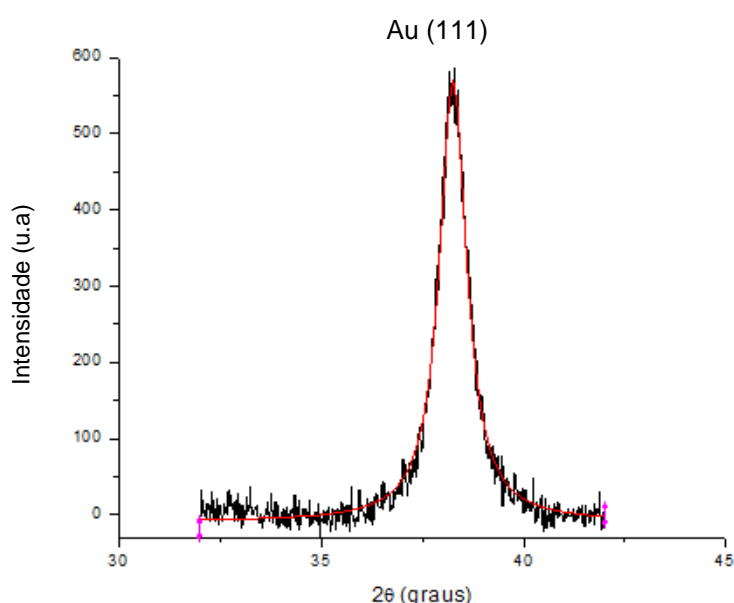


FONTE: A autora, 2016

Para superar as dificuldades mostradas nas medidas anteriores optou-se utilizar o acessório de ângulo rasante, de forma a se observar melhor a presença de ouro e NTC na amostra sem a interferência da sílica. Como as análises com o uso do acessório demandam um tempo muito maior de aquisição, e não é um acessório utilizado cotidianamente (apenas 2 vezes por ano), foi possível realizar apenas a medida da amostra AuNP, fato que não prejudicou o trabalho.

Na FIGURA 32 está o resultado para a amostra AuNP, sendo que para todos os difratogramas foram obtidas correções de linhas base e feito tratamento de alisamento.

FIGURA 32- DIFRATOGRAMA DRX PARA A AMOSTRA AUNP COM USO DO ACESSÓRIO DE ÂNGULO RASANTE

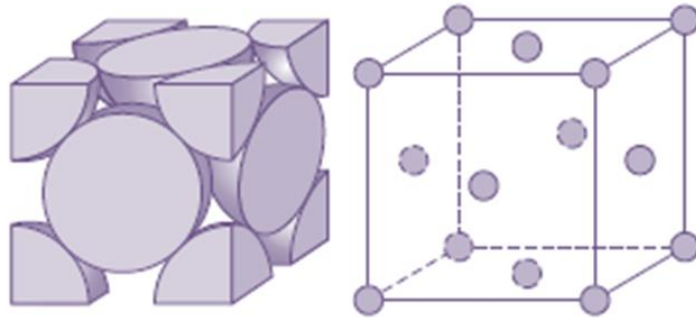


FONTE: A autora, 2016

Foi possível verificar a presença da reflexão de Bragg em 38,2°. De acordo com Parida, Bindhani e Nayak (2011), Montiel-González et al (2011), este está relacionado ao plano cristalino (111) da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do ouro. Materiais que cristalizam na estrutura CFC apresentam reflexão de Bragg mais intensa associada aos planos (111), que correspondem ao crescimento por empilhamento compacto com simetria triangular na direção [111].

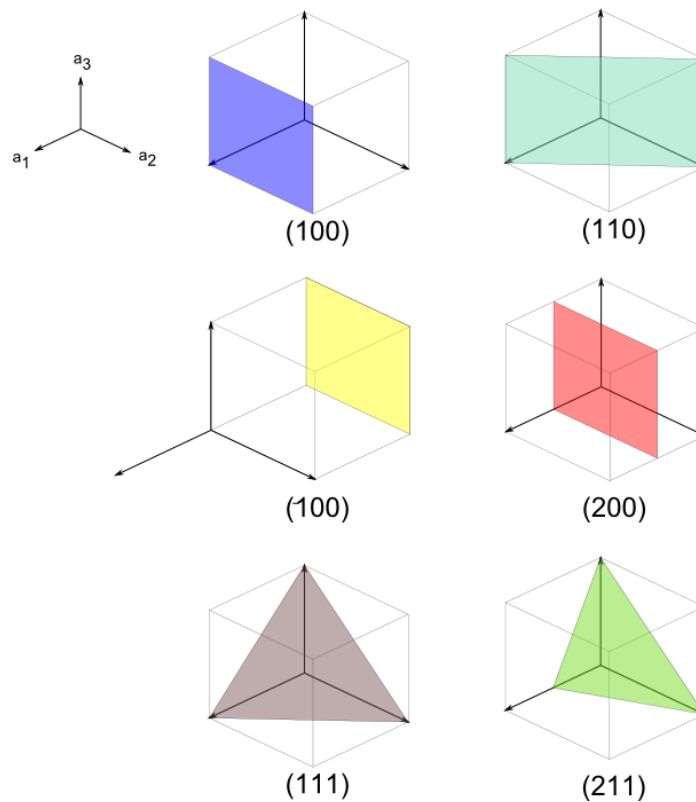
A literatura mostra que o ouro ainda apresenta outros picos na técnica DRX, sendo os planos cristalinos e seus respectivos 2θ : (200), $44,1^\circ$, (220), $64,3^\circ$, (311), $77,3^\circ$ (SUN, XIA, 2002). Picos característicos da estrutura cúbica de face centrada do ouro, ilustrada na FIGURA 33, relativos aos planos cristalinos ilustrados na FIGURA 34.

FIGURA 33 - ESTRUTURA CFC



FONTE: CALLISTER e RETHWISCH, 2012

FIGURA 34 - PLANOS CRISTALINOS DE UMA ESTRUTURA CFC



FONTE: RODRIGUES, 2011

Quanto ao seu uso para caracterizar nanomateriais, esta técnica pode também informar o tamanho aproximado do cristalito, que pode ser obtido através da equação de Scherrer (SCHERRER e GÖTTINGEN, 1918) , (BEDÊ, 2010).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Sendo D o diâmetro do cristalito (nm), K o fator de Scherrer (usualmente é empregado o fator 0,9), λ o comprimento de onda do raio X (nm), β a largura a meia altura do pico de difração (rad), θ o ângulo de Bragg (rad) (BEDÊ, 2010).

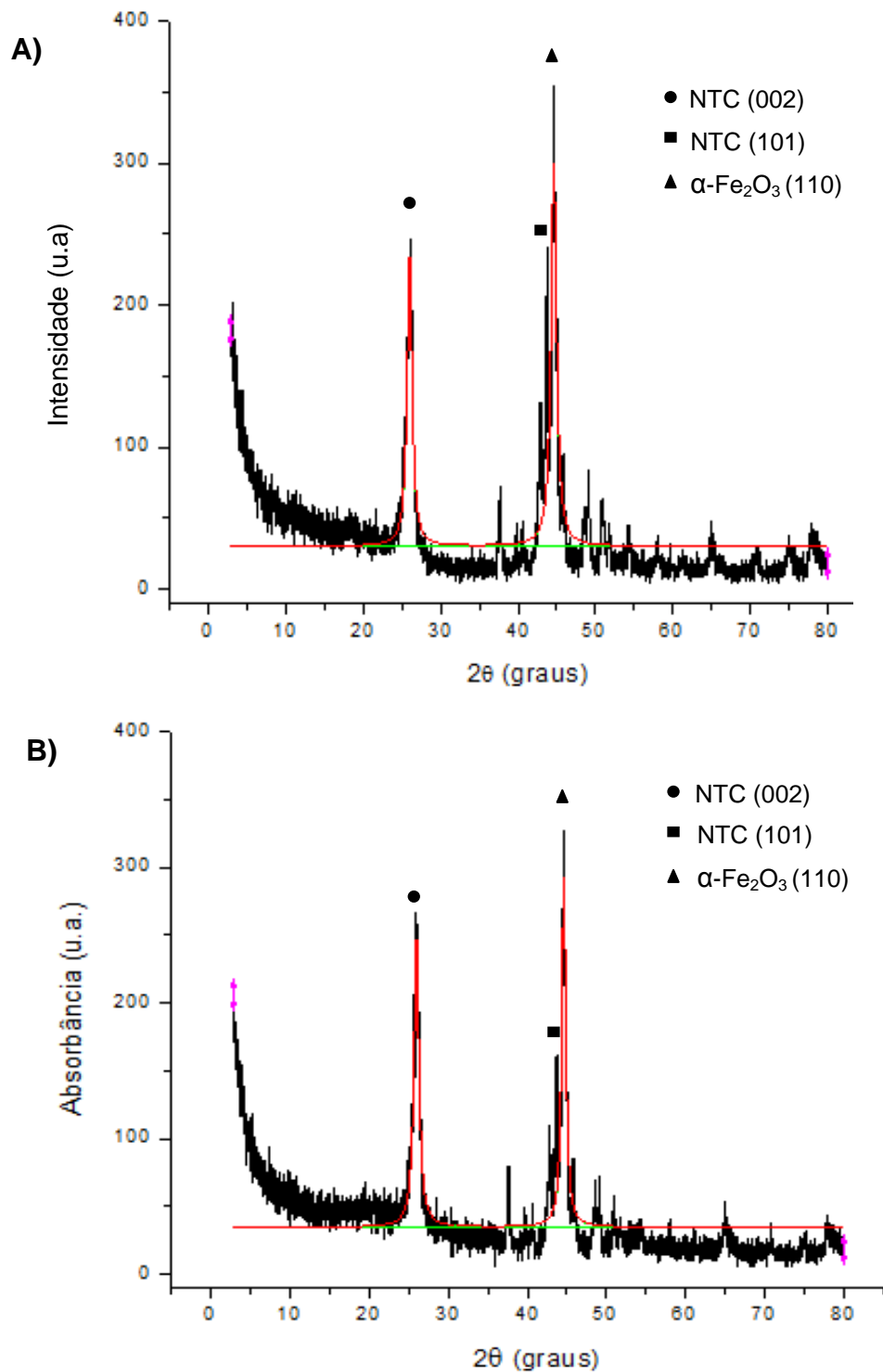
Para essa amostra AuNp o comprimento de onda da radiação incidente foi de $\lambda = 1,5418\text{\AA} = 0,15418$ nm e o pico teve seu máximo em $2\theta \approx 38,2^\circ$, portanto $\theta = 19,1^\circ = 0,333$ rad. A largura a meia altura foi de $1,318^\circ = 0,0230$ rad. Substituindo estes valores na equação de Scherrer, tem-se:

$$D = \frac{0,9 \cdot 0,15418}{0,0230 \cdot \cos 0,333} = 6,38 \text{ nm}$$

Sendo assim, o tamanho médio do cristalito nesta amostra, visto por DRX de aproximadamente 6,4 nm. Entretanto, a aproximação de tamanho de cristalitos pela equação de Scherrer, para nanopartículas menores de 15,0nm, é grosseira, chegando a erros maiores de 100%. Assim, a distribuição de tamanho das nanopartículas foi obtida, com maior precisão, através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, e serão apresentadas no decorrer deste trabalho.

Já na FIGURA 35 se tem o difratograma obtido para a amostra de NTCs pristines (a) e NTCs tratados (b), lembrando-se que também foram corrigidas as linhas base e feitos tratamentos de alisamento. Para as amostras de apenas NTCs não é necessária a utilização de acessório de ângulo rasante, a medida é feita diretamente na amostra de NTCs, que se apresenta na forma de um pó fino e pouco denso.

FIGURA 35- DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X DAS AMOSTRAS DE NTC PRISTINE (A) E NTC TRATADO (B)



FONTE: A autora, 2016

Segundo Gupta e Saleh (2011), Siregar et al (2015), Li et al (2003) a técnica DRX pode ser utilizada para observar a qualidade e a natureza cristalina dos NTCs

em relação aos materiais de carbono amorfo. O pico mais intenso e característico de um nanotubo de paredes múltiplas localiza-se em $2\theta = 25,9^\circ$ e é relacionado à reflexão do plano (002). Comparado ao grafite, com reflexão em $2\theta = 26,5^\circ$, este pico do NTC mostra uma mudança para um valor menor, o que é atribuído a um aumento no espaçamento das camadas sp^2 , $C = C$ (ZHANG et al., 2002).

O outro pico de difração evidente está no ângulo 2θ de $43,9^\circ$, relacionados à reflexão (101), de acordo com a literatura (BIANCO, 2011; SUBHANI, SHAFFER, BOCCACCINI, 2013). Neste trabalho o pico ficou mais intenso em 2θ próximo a $43,9^\circ$, isso por se tratar de uma grande aproximação entre os picos do NTC plano (101) e plano (110) do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, plano esse que se refere ao recheio dos NTCs (SHI et al, 2015).

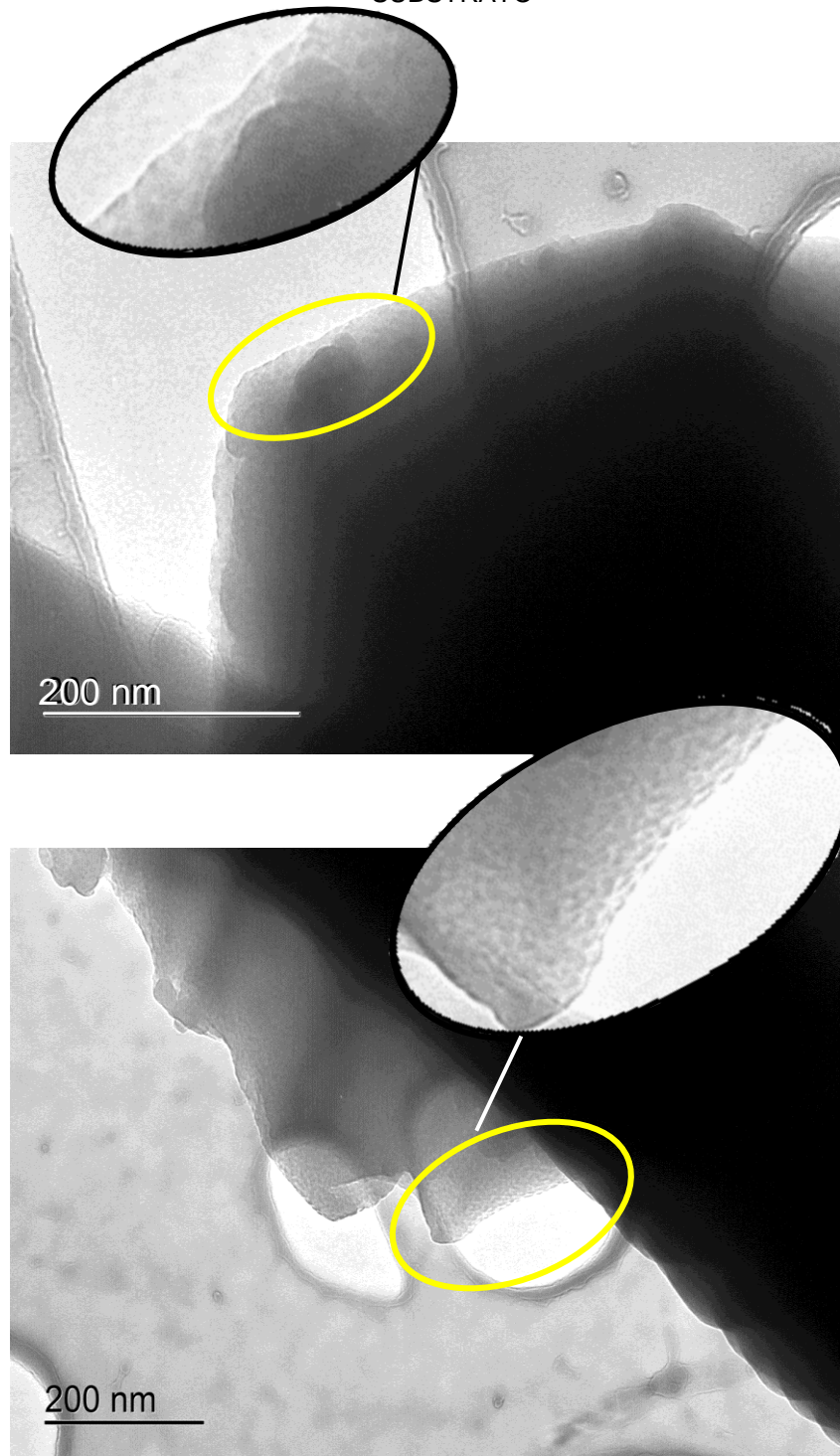
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) auxilia na obtenção de diversos detalhes morfológicos e estruturais importantes das amostras (CARTER e WILLIAMS, 2009). Além de uma visualização mais detalhada do formato e do tamanho médio das NPs de ouro e NTC, com MET pode observar o efeito da solução piranha na lamínula. Devido à característica do trabalho de verificar a obtenção do compósito sílica + ouro + NTC, não era possível retirar a sílica da amostra, sendo que sua presença em maior quantidade em relação à AuNP e NTC dificultou a obtenção de imagens das amostras.

5.4.1 MET DE AuNPs

A FIGURA 36 mostra uma imagem da região superficial da lamínula, onde se verifica uma rugosidade, que ocorre com o ataque da solução piranha na superfície do substrato vítreo.

FIGURA 36 – IMAGEM MET DA SUPERFÍCIE RUGOSA DA LAMÍNULA UTILIZADA COMO SUBSTRATO

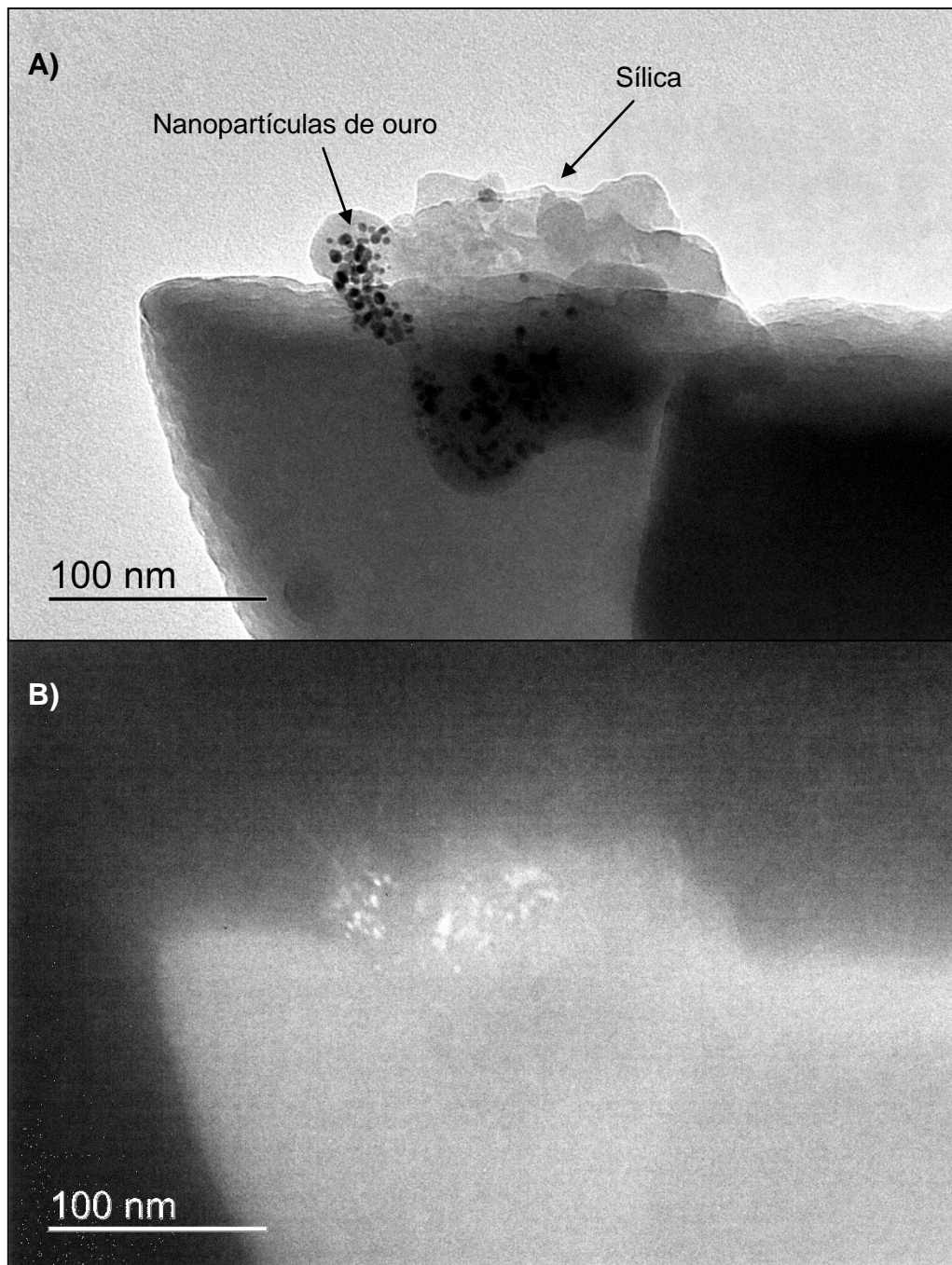


FONTE: A autora, 2016

A imagem 37 apresenta uma imagem em campo claro e outra em campo escuro, da mesma região do filme de AuNPs da amostra, diferenciando, assim, as

NPs cristalinas (altamente brilhantes) da sílica amorfa. Essa diferenciação é possível em função de imagens em campo escuro serem obtidas com o feixe de elétrons difratado. Assim apenas materiais cristalinos podem ser detectados, lembrando que apenas as NPs orientadas em relação ao feixe de elétrons podem ser detectadas com esta técnica.

FIGURA 37 – IMAGEM NANOPARTÍCULAS DE OURO NA SÍLICA. A) CAMPO CLARO E B) CAMPO ESCURO



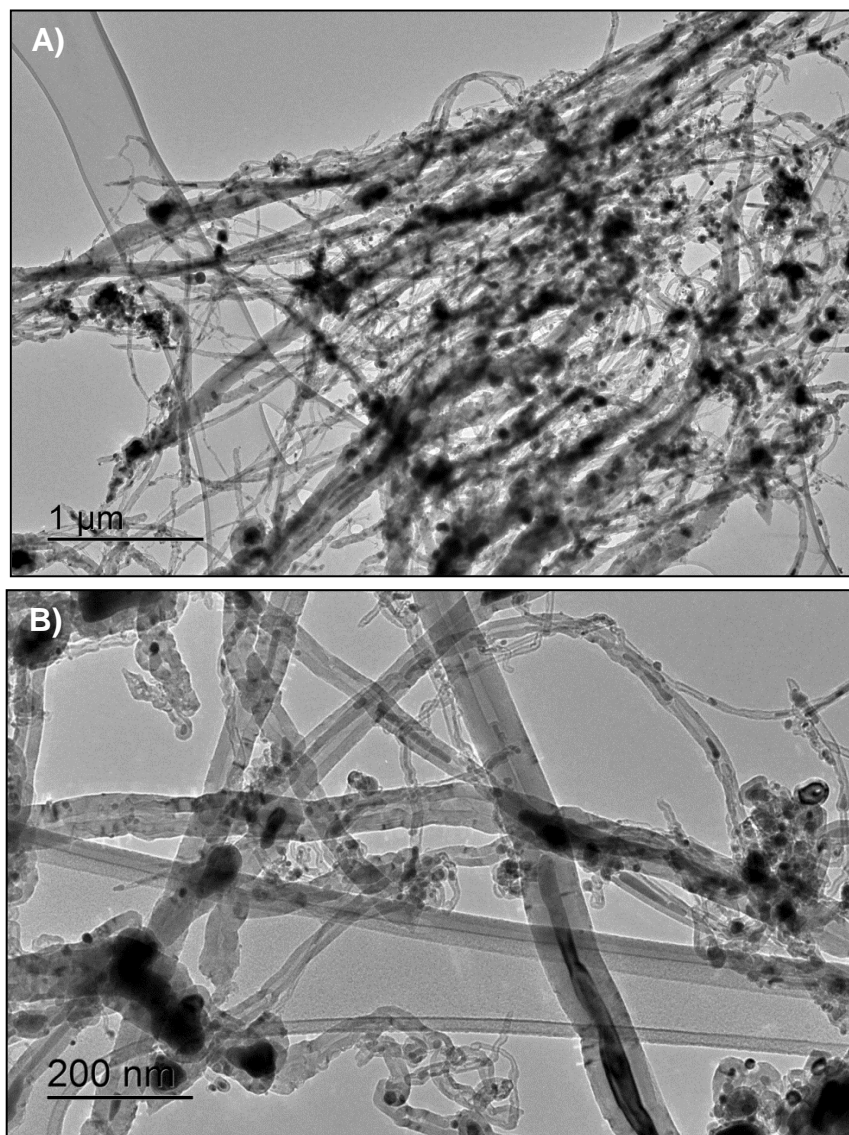
FONTE: A autora, 2016

5.4.2 MET DE NTCS

Com o auxílio das imagens da FIGURA 38 pode-se perceber a estrutura dos NTCs. Eles apresentam a cavidade interna preenchida com espécies de ferro, como visto por DRX, mas de forma irregular.

A imagem A se diferencia da imagem B por conter NTCs tratados com peróxido de hidrogênio, onde, além da funcionalização da superfície do NTC, houve a retirada de parte das impurezas contidas na amostra tal qual saída da síntese.

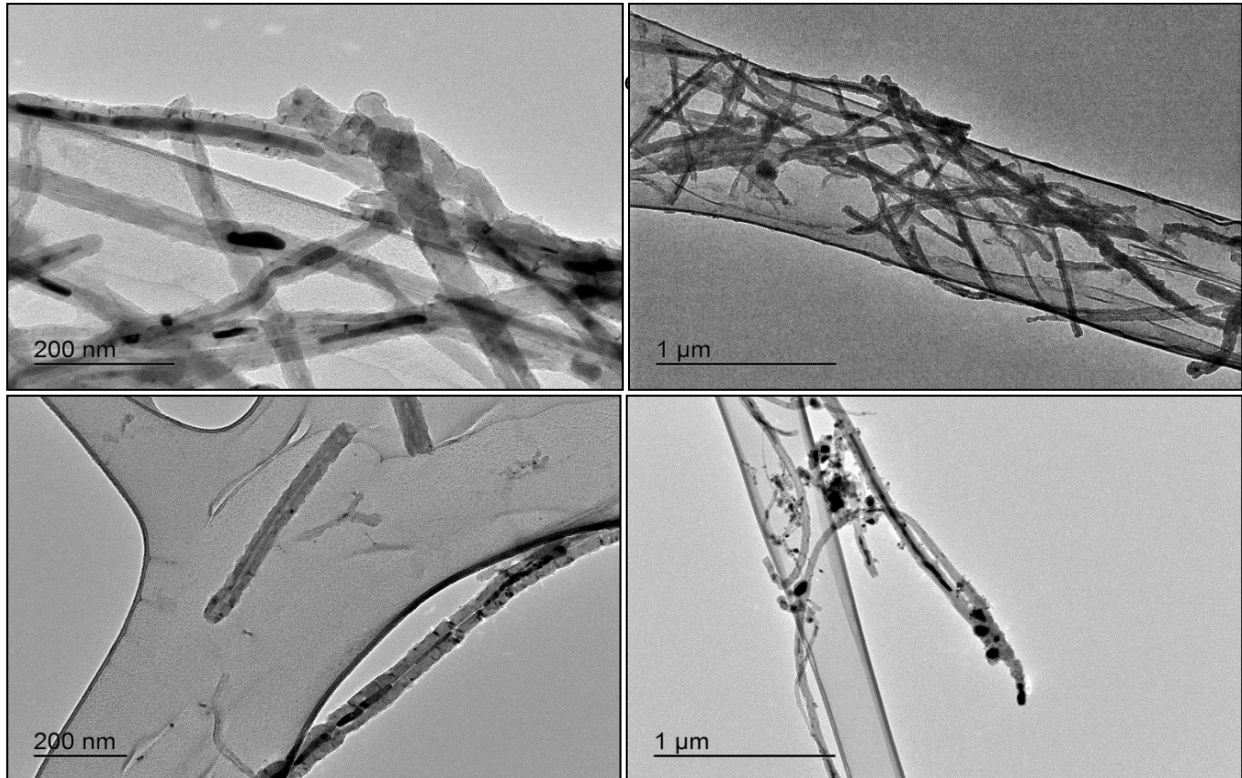
FIGURA 38 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE: A) NTC PRISTINE B) NTC TRATADO



Fonte: A autora, 2016

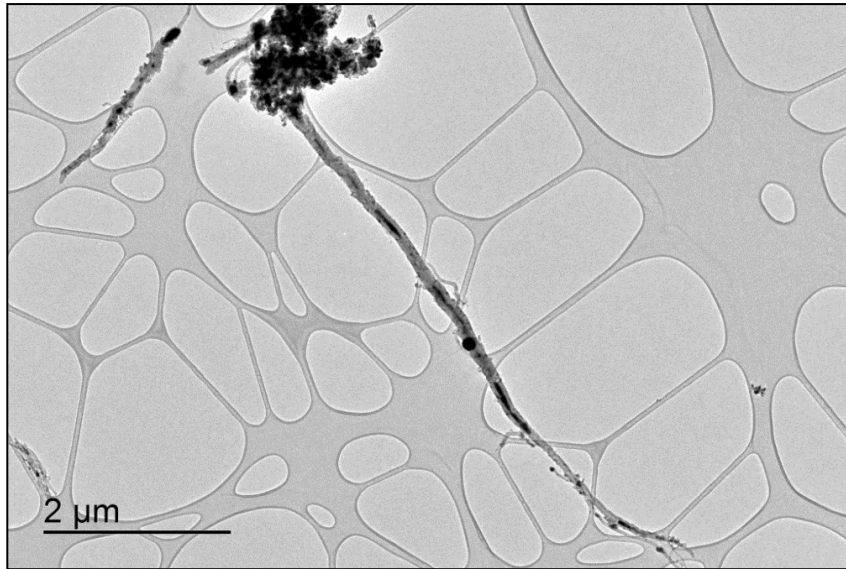
Os NTCs formados por essa rota do Grupo de Química de Materiais da UFPR são bem irregulares, podendo conter preenchimento na totalidade de sua cavidade interior, em partes ou ausência de preenchimento. Assim como apresentam falhas em sua superfície em função de defeitos no crescimento dos nanotubos.

FIGURA 39 – IMAGENS MET DE NTC TRATADO



FONTE: A autora, 2016

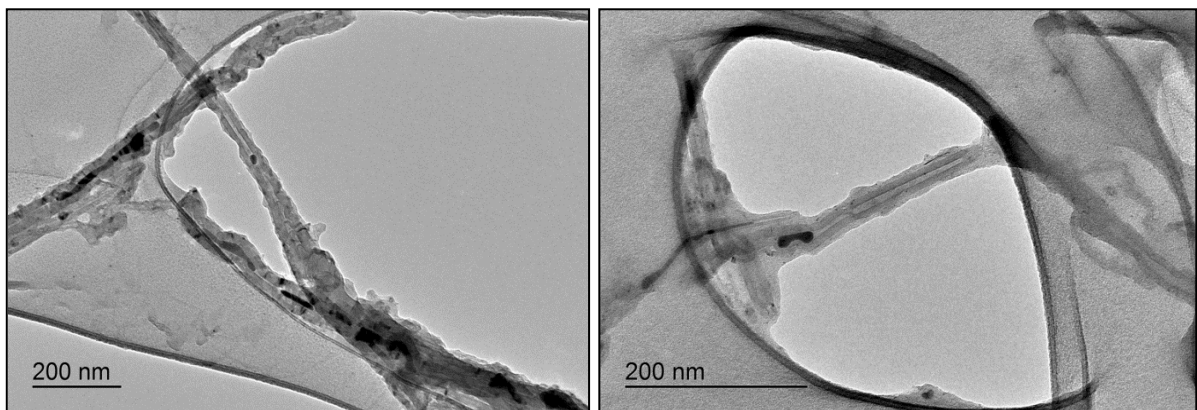
Vale mencionar que a heterogeneidade da amostra de NTC não se dá apenas na distribuição do preenchimento, mas também na variação dos diâmetros e comprimentos, como visto em detalhe na FIGURA 40, que o comprimento do NTC chega a 6 μm.

FIGURA 40 – IMAGEM MET DE NTC COM COMPRIMENTO MAIOR QUE 4 μm 

FONTE: A autora, 2016

Já na FIGURA 41 têm-se imagens de uma amostra de NTC já funcionalizado com cisteamina, EDS e NHS. Percebe-se que os NTCs apresentam-se envolvidos por um material de baixo contraste, podendo ser relacionado com as espécies funcionalizantes utilizadas para a obtenção dos nanocompósitos ancorados em sílica.

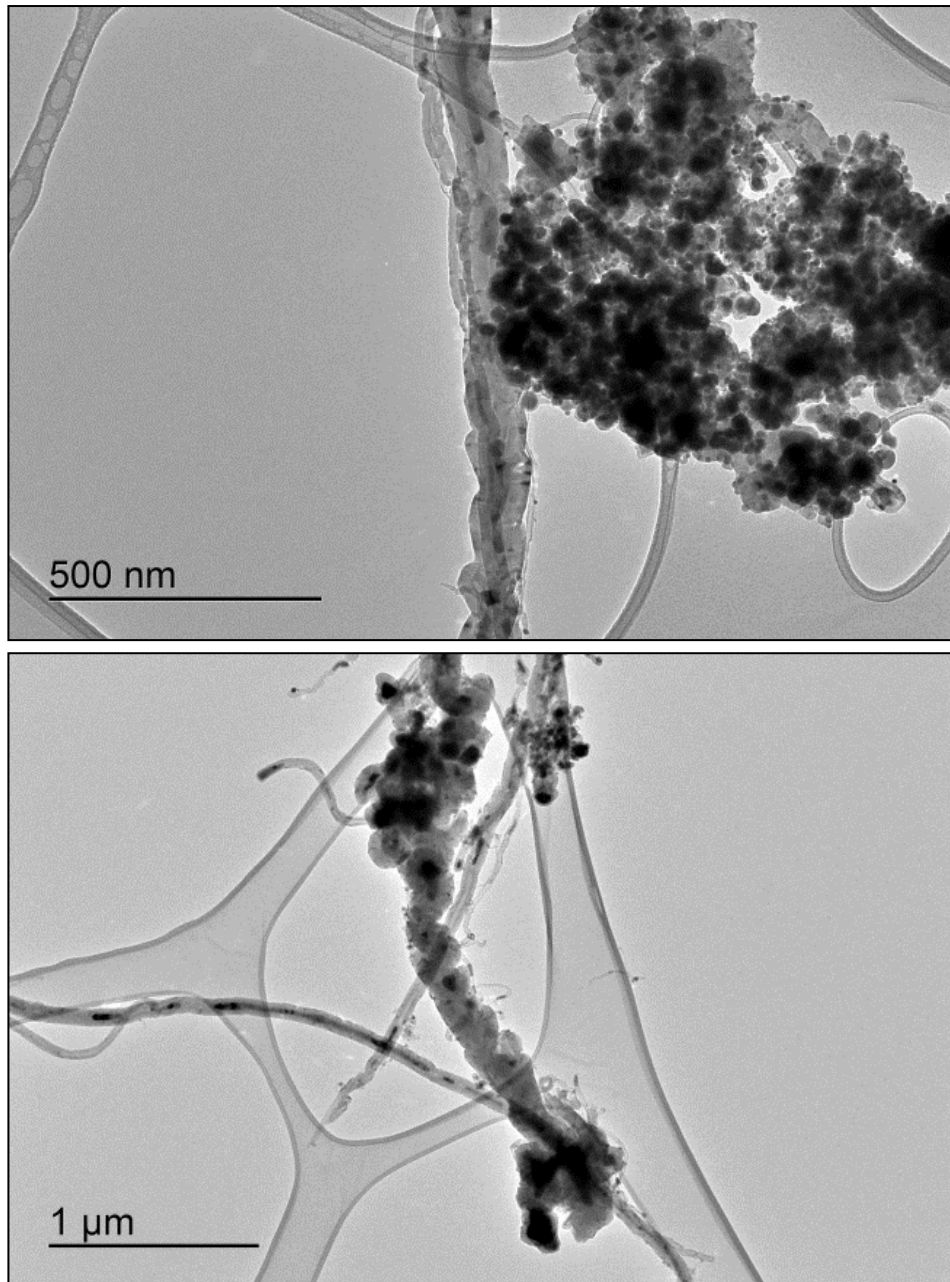
FIGURA 41 – IMAGEM MET DE NTC FUNCIONALIZADO



FONTE: A autora, 2016

É possível perceber também a presença de outras estruturas de carbono, como as “cebolas” (FIGURA 42).

FIGURA 42 – NANOCEBOLAS DE CARBONO



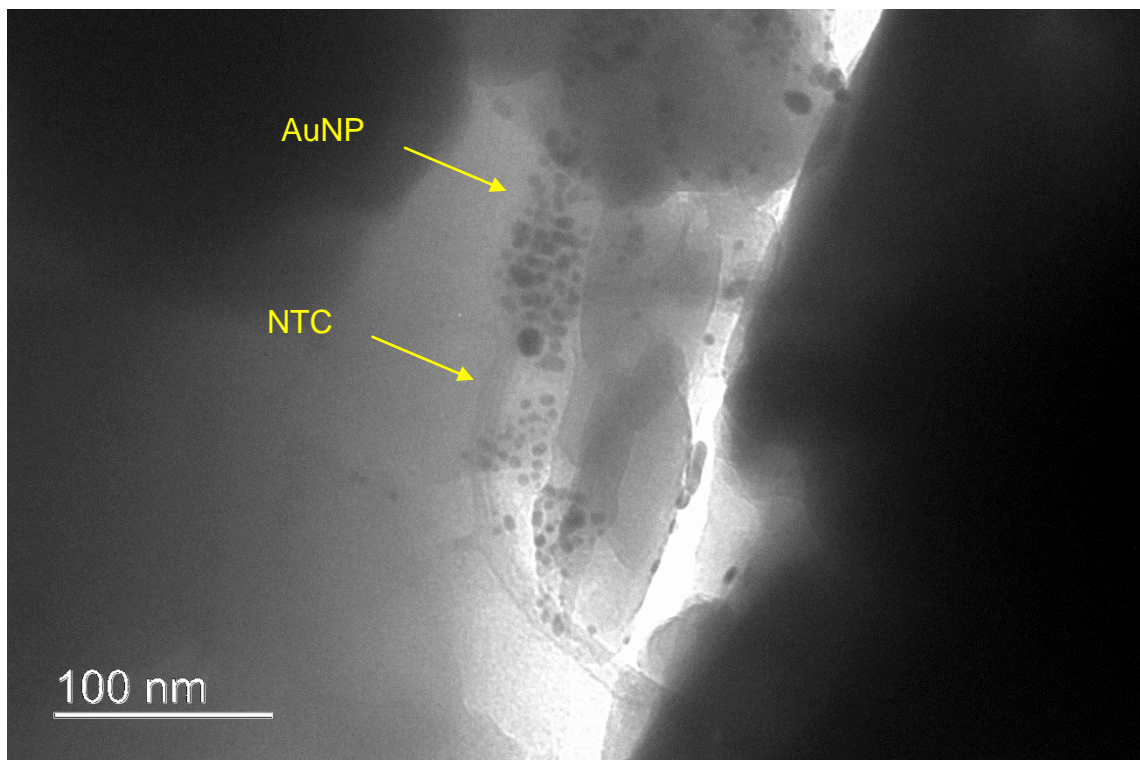
FONTE: A autora, 2016

5.4.3 MET DE NTC + AuNP

Para as caracterizações de microscopia eletrônica de transmissão houve certa dificuldade em encontrar a nanotubos de carbono ligados às nanopartículas de ouro nas amostras C.Au- e C.NTC-. Isso pode ter ocorrido pelo modo de

amostragem ser pontual e da amostra ser extremamente heterogênea. Na técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível obter imagens mais significativas dos nanotubos ancorados, e serão mostradas na sequência. Sendo assim, poucas imagens MET mostraram os dois materiais em contato, como por exemplo na FIGURA 43.

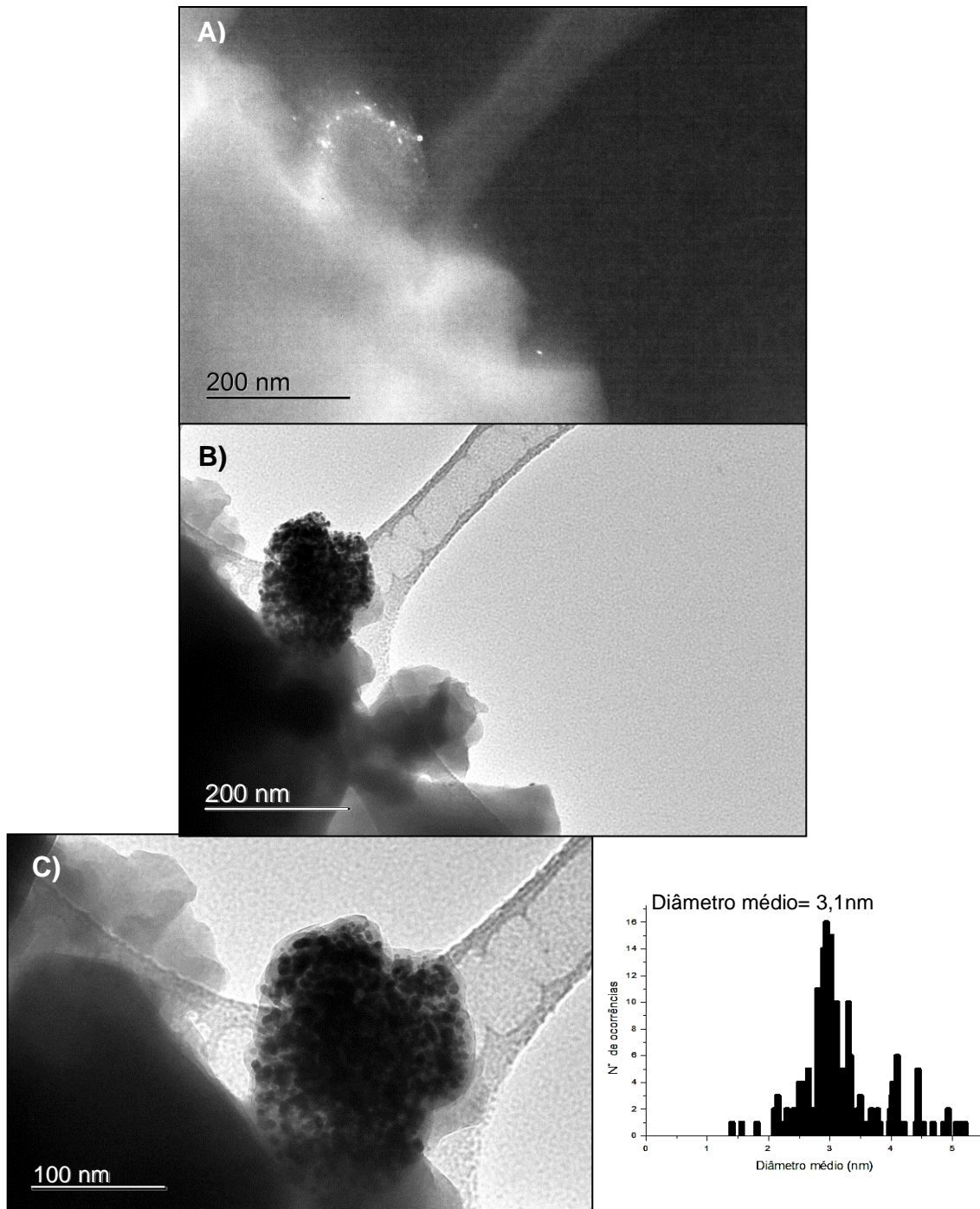
FIGURA 43 – NTC ANCORADO EM AUNP NA AMOSTRA C.NTC+



FONTE: A autora, 2016

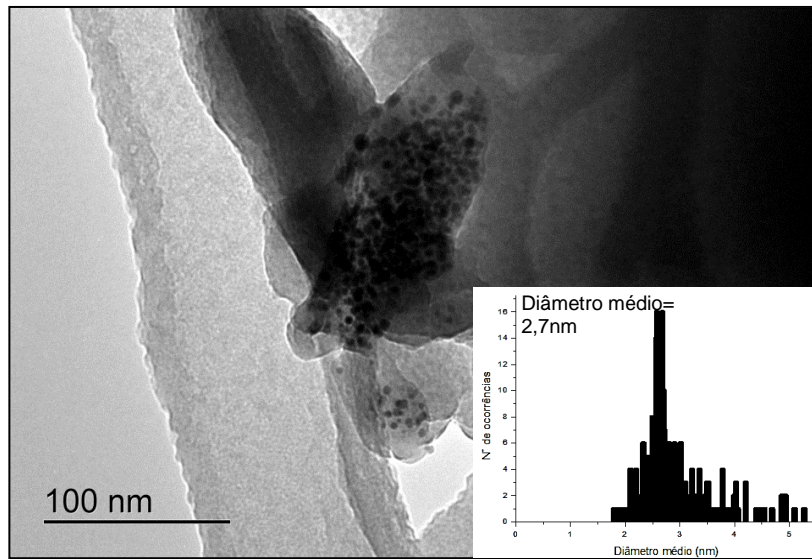
Nas imagens mostradas nas FIGURAS 44, 45, 46 e 47 é possível também verificar a presença das AuNPs nas amostras C.Au e C.NTC. As AuNPs se apresentaram em diferentes tamanhos, e para isso foram feitos histogramas de distribuição de tamanhos para cada amostra.

FIGURA 44- IMAGENS MET DA AMOSTRA C.NTC- A) CAMPO ESCURO B)CAMPO CLARO C) CAMPO CLARO COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO



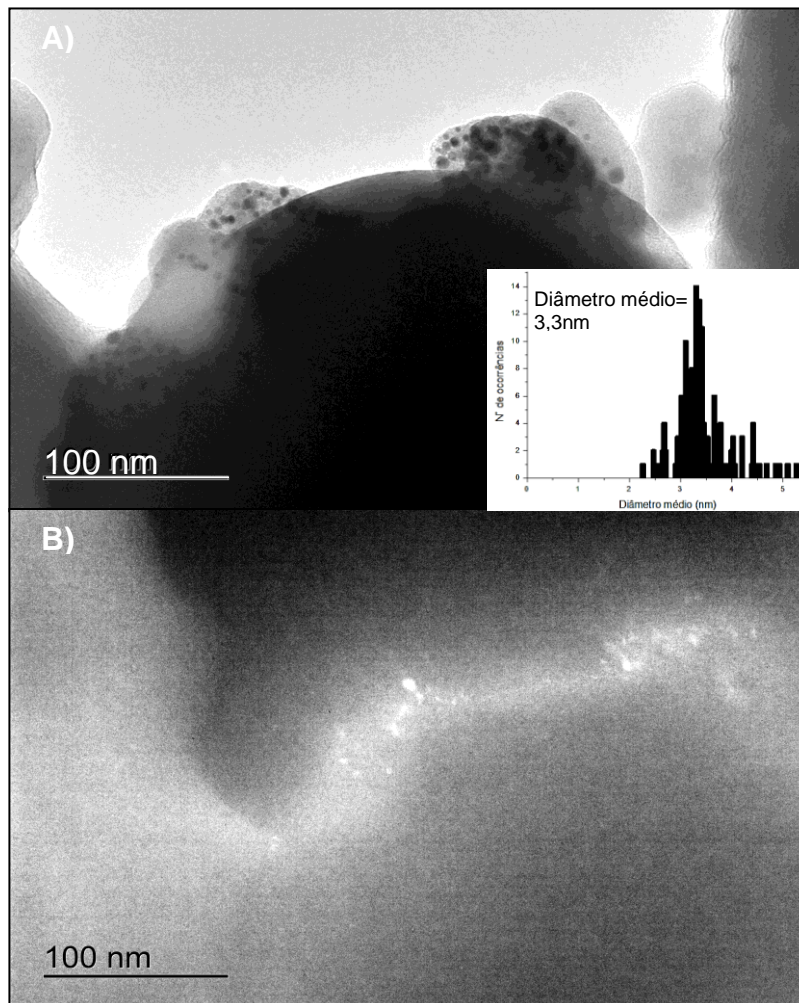
FONTE: A autora, 2016

FIGURA 45- IMAGEM MET DA AMOSTRA C.NTC+



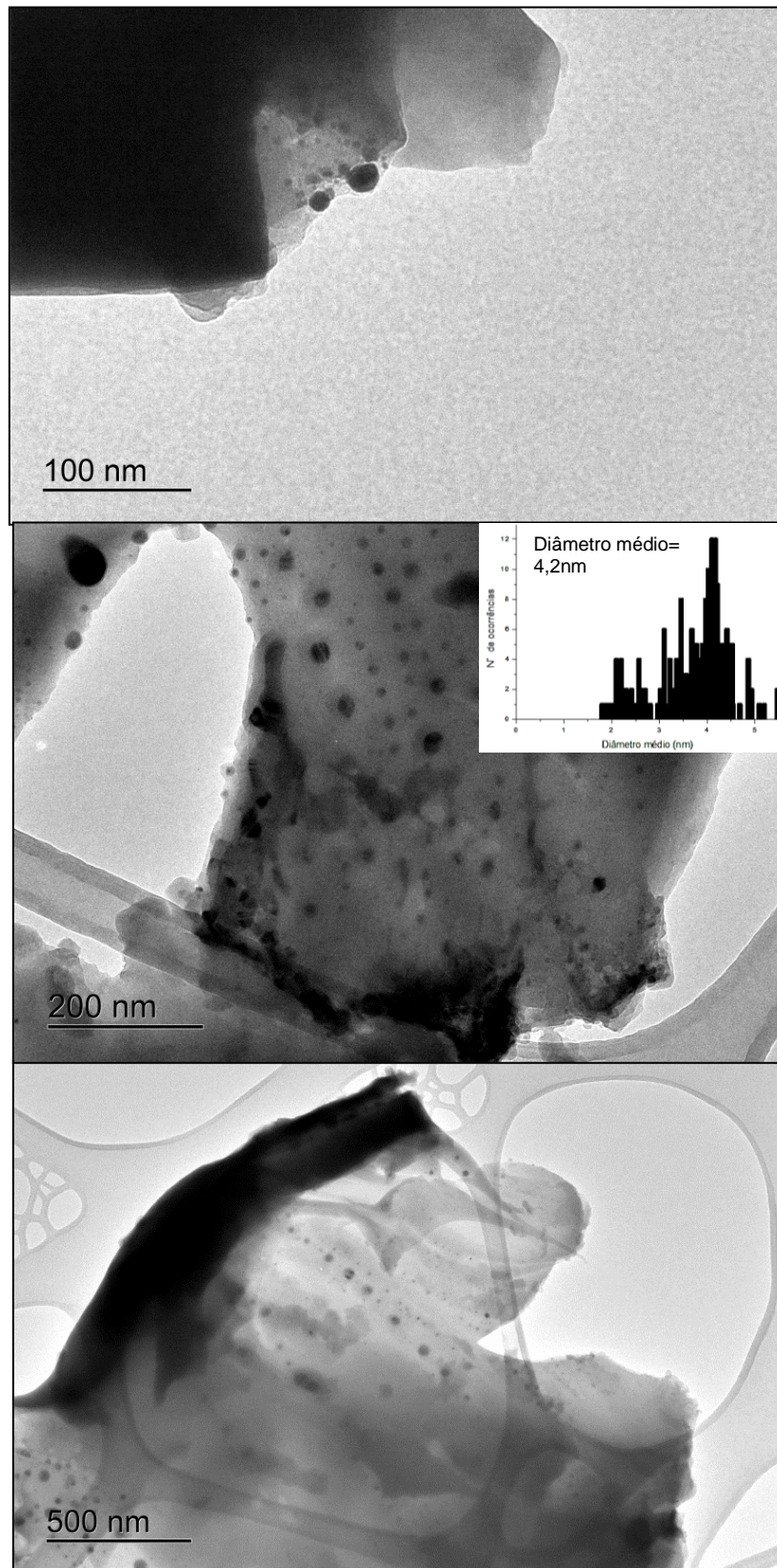
FONTE: A autora, 2016

FIGURA 46- IMAGEM MET DA AMOSTRA C.Au- A)CAMPO CLARO B)CAMPO ESCURO



FONTE: A autora, 2016

FIGURA 47- IMAGENS MET DA AMOSTRA C.Au+



FONTE: A autora, 2016

Pelo histograma, na amostra C.NTC- as nanopartículas de ouro apresentaram-se com diâmetro médio de 3,1nm. Na amostra C.NTC+ com diâmetro médio de 2,7nm. Na amostra C.Au- com 3,3nm de diâmetro médio. E na amostra C.Au+ com 4,2nm. Essa variedade de tamanhos das AuNPs nas amostras caracterizadas pode ser explicada pelo fato de que as NPs permaneceram na solução de HAuCl_4 , por um período longo o suficiente para promover aglomerações entre as NPs próximas. Vale lembrar que resultados apreciáveis dependem de um grande número de imagens, sendo estes apenas prévias da distribuição.

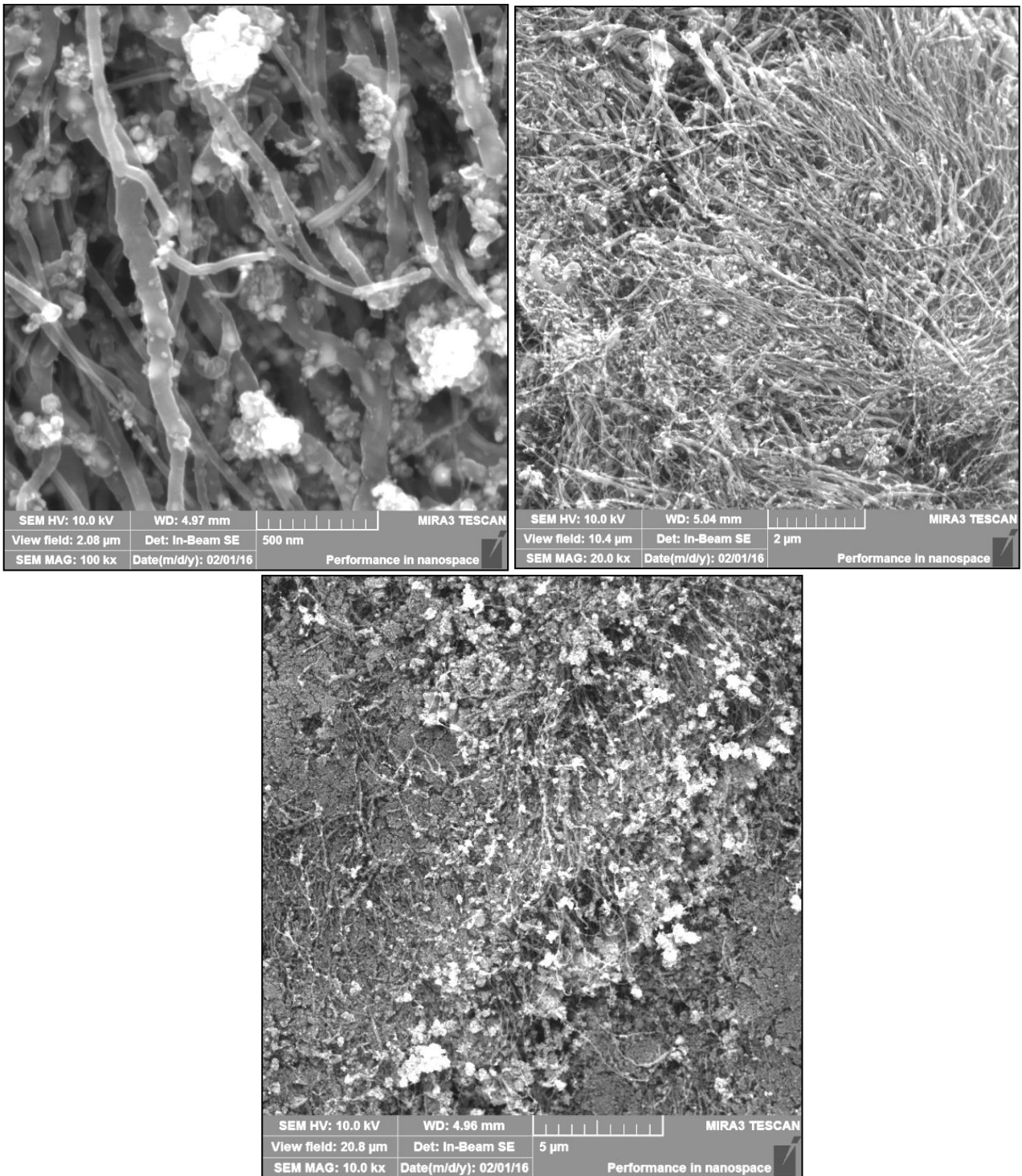
A partir das imagens MET e dos histogramas, conclui-se que os diâmetros médios das nanopartículas de ouro, entre todas as amostras, não obtiveram variações significativas a ponto de prejudicarem aplicações em sensoriamento à fibra óptica. Comparando estes resultados com o tamanho médio dos cristalitos obtidos por DRX, o erro foi maior que pelo menos 50% em todas as amostras, como era o esperado. Vale ainda mencionar que de acordo com os resultados obtidos até o momento fica claro o sucesso das rotas propostas para a obtenção de nanocompósitos de Sílica/AuNPs/NTCs.

5. 5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV modo SE) foi utilizada nas amostras: NTC pristine, NTC tratado, C.Au-, C.Au+, C.NTC-, C.NTC+, com o objetivo de identificar a morfologia e a estrutura dos filmes dos NTCs. As imagens são apresentadas na FIGURA 48 para as amostras de NTC não tratado (pristine) e na FIGURA 49 para as amostras de NTC tratado.

Na FIGURA 48 nota-se claramente a ocorrência de maiores quantidades de espécies diferentes de NTCs, e uma grande quantidade de partículas impurezas.

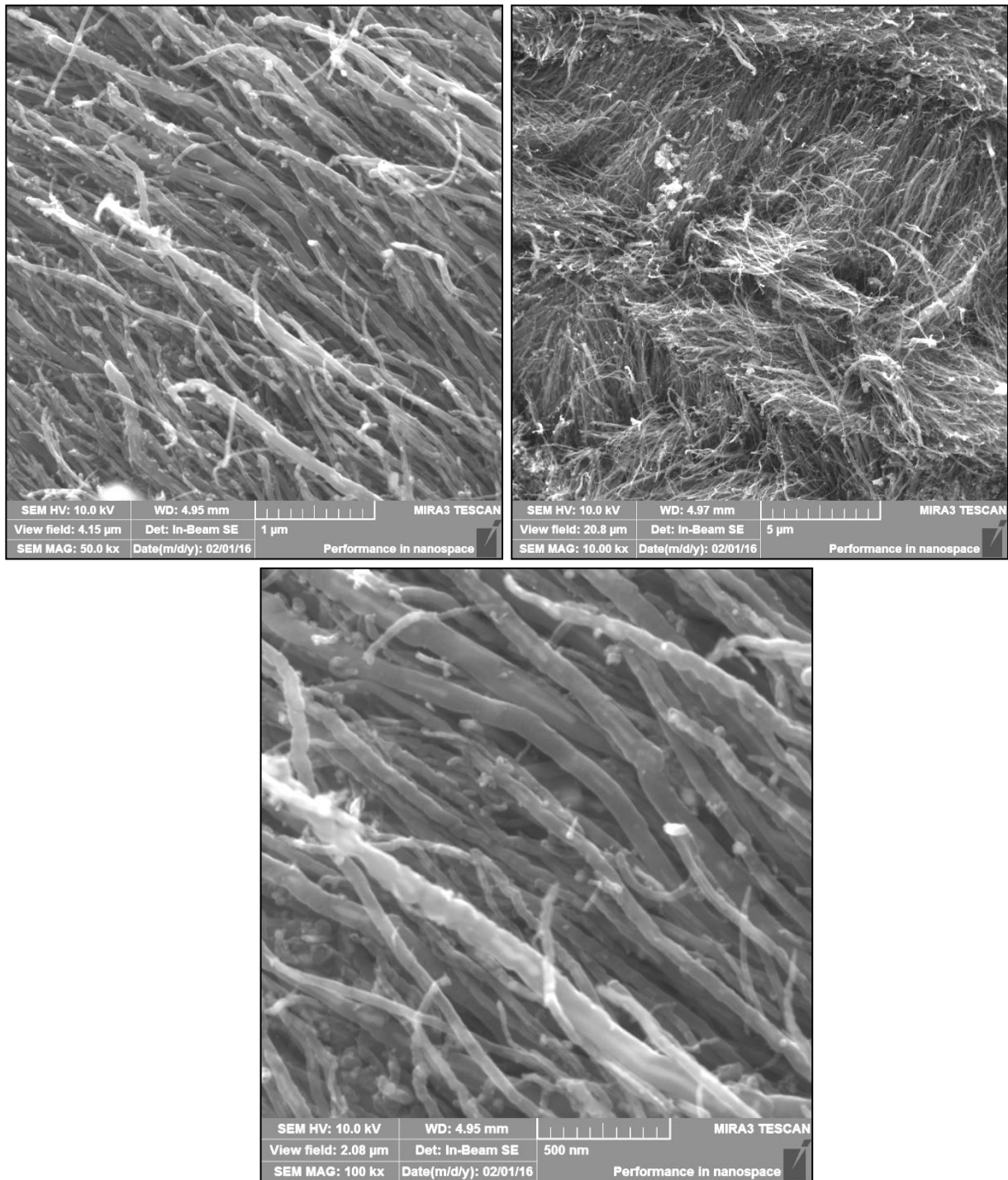
FIGURA 48- IMAGEM MEV DE NTC PRISTINE



FONTE: A autora, 2016

Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, como esperado, têm-se amostras com menor quantidade de impurezas, como visto nas imagens MEV da FIGURA 49.

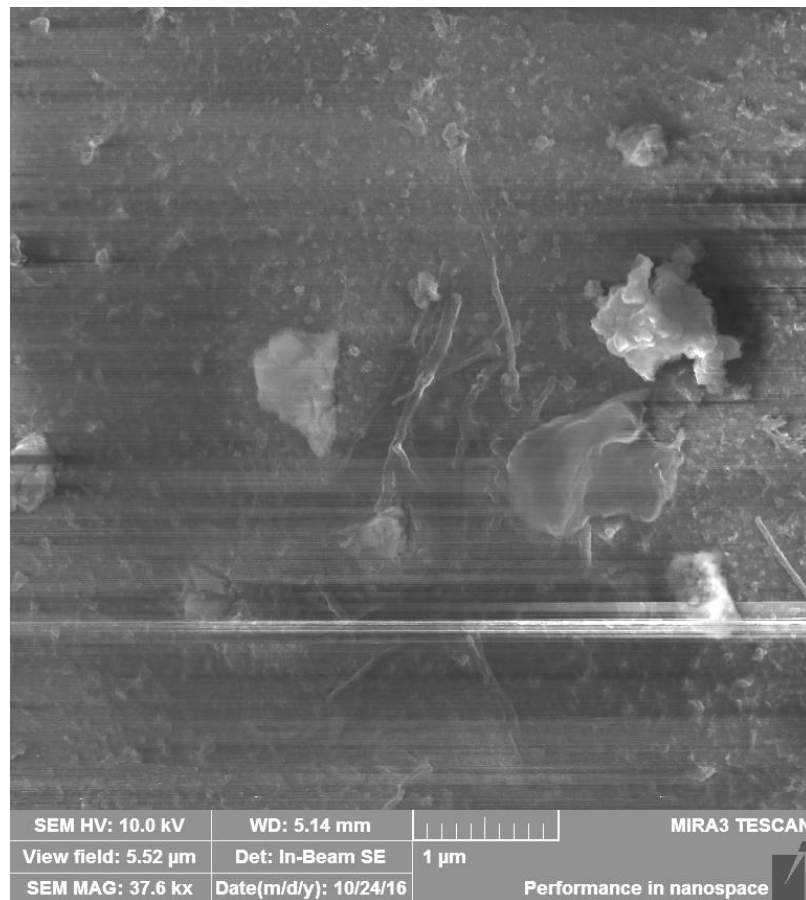
FIGURA 49 – IMAGEM MEV DE NTC TRATADO



FONTE: A autora, 2016

Nas figuras 51 a 54 tem-se de imagens MEV das amostras com os NTCs já ancorados nas nanopartículas de ouro. Para essas amostras foi necessária uma metalização com cromo, pois as amostras degradavam ao entrar em contato com o feixe de elétrons, gerando imagens de baixa qualidade, como ocorrido na amostra da imagem MEV da FIGURA 50.

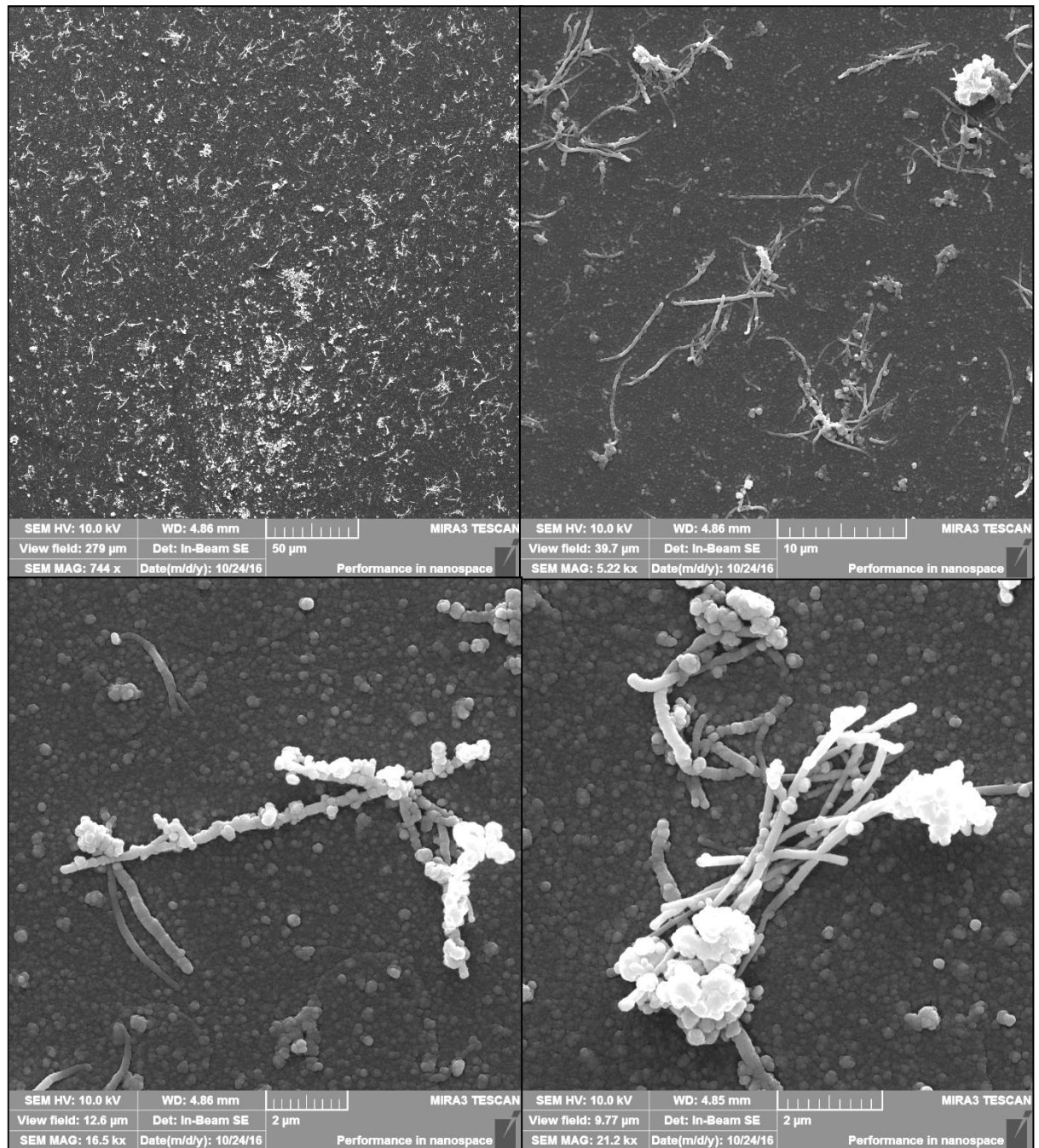
FIGURA 50- AMOSTRA DE NANOTUBO ANCORADO EM OURO DEGRADADO FRENTE À EXPOSIÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS DO MEV



FONTE: A autora, 2016.

A FIGURA 51 mostra um conjunto de imagens MEV da amostra C.NTC-, no qual se verifica a ligação de NTCs sobre a superfície das nanopartículas de ouro, comprovando as interações entre as espécies desejadas.

FIGURA 51- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.NTC-

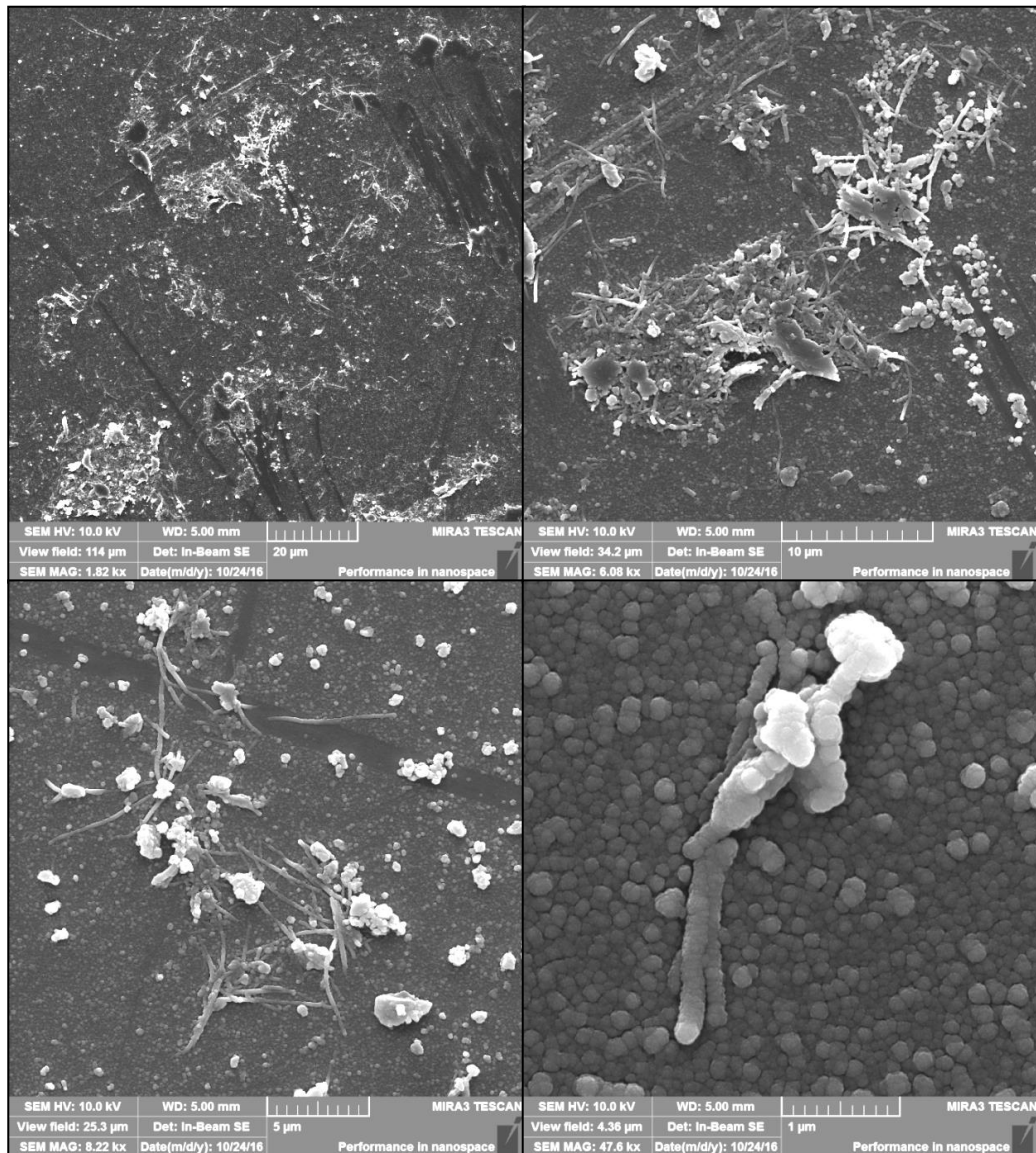


FONTE: A autora, 2016.

Com o auxílio desta imagem é possível perceber NTCs ancorados em nanopartículas de ouro. Os elementos de maior densidade eletrônica se tornam mais brilhantes na imagem MEV e os de menor massa se tornam mais escuros, auxiliando na interpretação das imagens.

Na FIGURA 52 têm-se imagens MEV da amostra C.NTC+. Para essa amostra foi possível ver uma aglomeração maior de NTC em relação à amostra anterior, em função de ser obtida com maior concentração de NTCs durante a síntese.

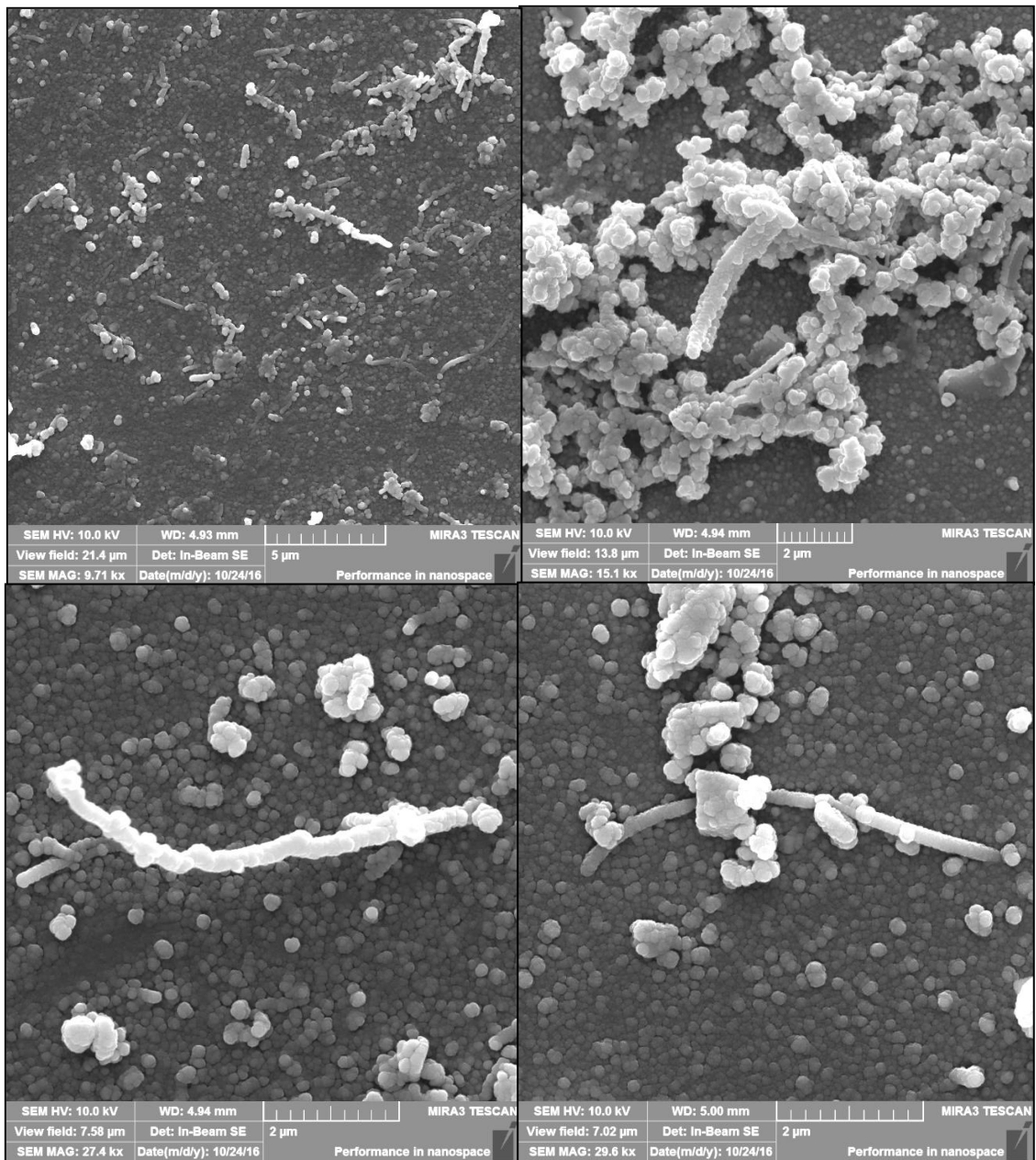
FIGURA 52- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.NTC+



FONTE: A autora, 2016

Já a FIGURA 53 mostra imagens MEV obtidas da amostra C.Au-. Apesar da menor quantidade de NTCs que na amostra C.NTC+ e igual a de C.NTC-, notou-se uma aparente maior quantidade de NTC, confirmando que o maior deslocamento no UV-VIS da banda plasmônica pode estar atrelado ao fato da maior quantidade de NTC na amostra.

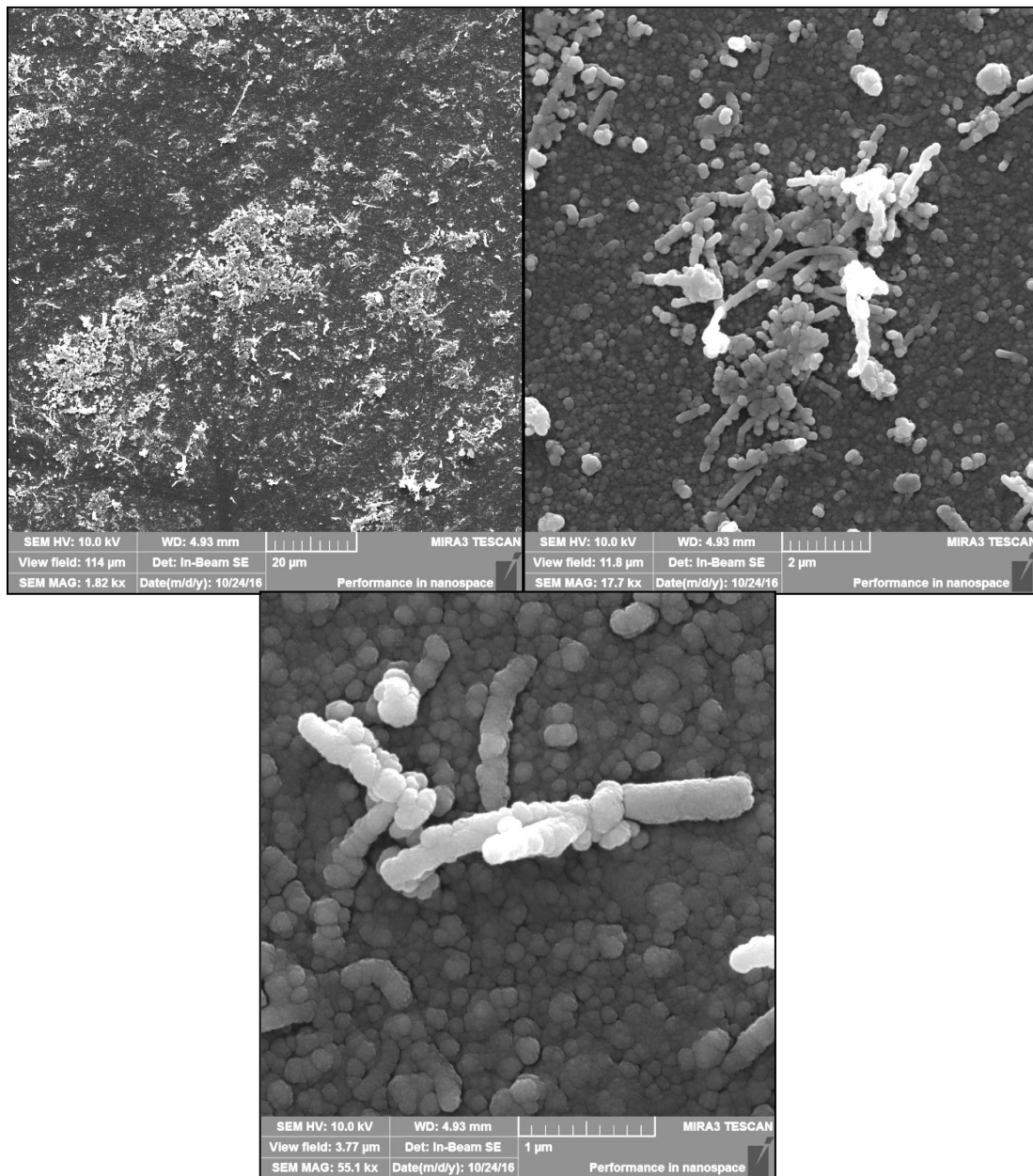
FIGURA 53- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.AU-



FONTE: A autora, 2016

Para amostra C.Au+, analisada na FIGURA 54, a quantidade de NTCs vista foi maior ainda quando comparado às outras amostras. Isso que foi realizada uma análise em diversos pontos da lamínula, e em todos eles a média da quantidade de NTC era visivelmente maior.

FIGURA 54- IMAGEM MEV DA AMOSTRA C.AU+



FONTE: A autora, 2016

Vale mencionar que a técnica MEV não permite ver a cavidade interna do NTC, assim como seu preenchimento. Ela apenas auxilia a ver a superfície/morfologia e ter uma noção tridimensional da amostra. Pelo MEV foi possível perceber que os NTCs são extensos e de tamanhos variados, característica dessa rota de síntese, e que eles realmente estão ancorados às AuNPs, em variadas quantidades conforme a amostra e sua rota sintética. Mais uma conclusão do sucesso nos objetivos desse trabalho.

Diante do exposto até o momento, fica claro que a proposta de se planejar a síntese de nanocompósitos cujos componentes, bem como o substrato, sejam escolhidos com uma finalidade específica, permite a obtenção de materiais que possam trazer grandes avanços e melhorias para dispositivos já conhecidos.

6 CONCLUSÃO

De um modo geral todos os objetivos do trabalho foram atingidos. A rota sintética que foi proposta para sintetizar AuNPs mostrou-se válida, por meio de todas as caracterizações realizadas, na síntese de NPs metálicas depositadas em sílica, onde notou-se e provou-se a presença de AuNPs com diâmetros aproximados entre 3 e 4nm ancoradas nas lamínulas de sílica.

Os NTCs múltiplas camadas preenchidos com espécies de ferro foram eficazmente depositados nos filmes de AuNPs. Foram testadas duas rotas:

- Lamínulas com filmes de NPs de ouro foram ligadas à cisteamina e depois ligadas aos NTCs tratados com o sistema EDC-NHS, resultando nas amostras C.Au+, C.Au-;

- NTCs tratados com o sistema EDC-NHS foram ligados à cisteamina e depois ligadas às lamínulas com filmes de NPs de ouro, resultando nas amostras C.NTC+, C.NTC-, sendo que em ambos os casos obtiveram-se os materiais propostos, porém com características diferentes.

Todas as amostras com NTC apresentaram alteração na banda plasmônica em relação à amostra que continha apenas AuNPs, com deslocamento no comprimento de onda e aumento na largura à meia altura, como foi possível perceber na espectroscopia UV-Vis. As amostras C.Au+, C.Au- obtiveram alterações mais significativas observadas com um deslocamento maior da banda. Este resultado é muito importante para o trabalho, pois, com a alteração da banda plasmônica, a sensibilidade do sensor no qual se pretende aplicar a rota também será alterada. A maior quantidade de NTC aumentou o deslocamento da banda plasmônica, mas também diminuiu sua intensidade.

Os resultados da espectroscopia Raman também apontaram a presença de NTCs nas amostras, onde foi possível observar duas bandas características desse material carbonáceo: D e G. Com a razão I_D/I_G concluiu-se que os NTCs tratados com peróxidos são menos cristalinos que os NTCs pristines, o que era esperado, já que o tratamento de H_2O_2 acarreta em defeitos na superfície. Defeitos que tornam possíveis as ligações de NTC com o sistema EDC-NHS, só assim permitindo a ligação química desse material com cisteamina e AuNPs. A espectroscopia Raman

também mostrou que as amostras C.Au+ e C.Au- eram as mais homogêneas em termos da distribuição de NTC, com banda D e G presente em várias partes das amostras. As amostras C.NTC+ e C.NTC- apresentaram áreas em que não houve ligação de NTC, estando expostos apenas os ligantes, com detecção de bandas diversas.

Os resultados de DRX mostraram que a cristalinidade das AuNPs não foi alterada com a funcionalização da superfície e deposição de NTCs, sendo que os tamanhos calculados para os cristalitos na amostra AuNP foi de 6,38nm. Tendo em conta que a equação de Scherrer acarreta erros maiores de 50% para NPs menores que 15 nm, estes tamanhos de cristalito não se encontram muito distintos. Os dados estão de acordo com a distribuição de tamanho das AuNPs em todas as amostras, que foi obtida com precisão a partir dos histogramas MET.

Os resultados das imagens MET mostraram a morfologia e formato das AuNPs ancoradas na lamínula, técnica pela qual foi possível realizar o histograma dos diâmetros médios. E foi importante para verificar a morfologia dos NTCs com seu preenchimento interno com espécies de ferro.

Com MEV foi possível concluir que os NTCs estavam realmente ancorados nas AuNPs e essas na sílica. Com o MEV foi possível ter a percepção das amostras que possuíam maior quantidade de NTCs ancorados (C.NTC + e C.Au+).

Com o material sintetizado, as rotas propostas realizadas com sucesso, feita a extensiva caracterização do material obtido e comprovada seu potencial para aplicação em sensores baseados em fibra óptica, este trabalho atingiu todos os seus objetivos. Valendo ressaltar, que de todas as amostras obtidas, as que apresentaram maior potencial para aplicação em sensor de fibra óptica, devido a sua homogeneidade superficial, alargamento e deslocamento da banda plasmônica, foram as amostras C.Au+, C.Au.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

O desenvolvimento do presente trabalho permite uma gama de novas propostas para a sua continuidade, sendo elas:

- Funcionalizar as AuNPs com outros tipos de NTCs (NTCs de camadas simples, NTCs com preenchimentos de espécies de cobalto, cebolas de carbono, etc);
- Sintetizar outras morfologias de ouro, como nanobastões e nanoestrelas;
- Adaptar a rota do composto obtido em fibras ópticas e usá-las em sensores, estudando o efeito da presença do nanocompósito na resposta do sensor.

8 REFERÊNCIAS

AHANGARI, M. G; GANJI, M.D; MONTAZAR, F. Mechanical and electronic properties of carbon nanobuds: First-principles study. **Solid State Communications**. v. 203, p. 58–62, fev/2015.

ALIVISATOS, A.P. Nanocrystals: building blocks for modern materials design. **Endeavour**, v. 21, p.56-60, 1997.

ALLSOP, T., ARIF, R., NEAL, R., KALLI, K., KUNDRÁT, V., ROZHIN, A., CULVERHOUSE, P., WEBB, D. J. The exploitation of multilayer coatings for infra-red surface plasmon resonance fiber sensors. **Applied Optics**. v. 48, p. 276-286, 2009.

ANTUNES, P. F. C. **Análise dinâmica de estruturas com sensores de Bragg**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Departamento de Física. Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.

BALAA, K., KANSO , M., CUENOT , S., LOUARN , T., MINEA , G., Experimental realization and numerical simulation of wavelength-modulated fiber optic sensor based on surface plasmon resonance, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 126, p. 198-203, 2007.

BEDÊ, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas poliméricomagnéticas para aplicações biomédicas**. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BIALA, N. Machine vision – **An introduction to fiber-optic sensors**. Disponível em: < <http://www.sensorsmag.com/sensors/machine-vision/an-introduction-fiber-opticsensors-1075>>. 2001. Acesso em 10 de setembro de 2016.

BIANCO, Stefano et al. **Carbon Nanotubes: From Research to Applications**. Rijeka: InTech, 2011.

BOCHAROV, G; ELETSKII, A. Theory of Carbon Nanotube (CNT)-Based Electron Field Emitters. **Nanomaterials**. v. 3, p. 393-442, 2013.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARNEIRO, Alexander Cascardo; BARBERO, Andrés Pablo López. Princípio de funcionamento dos sensores ópticos baseados em grades em fibras ópticas e sua importância nas diferentes áreas tecnológicas. **ENGEVISTA**, V. 16, n. 4, p. 389-403, Dezembro 2014.

CARTER, C; WILLIAMS, D. **Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science**. 2ª ed. Springer US, 2009.

CASSEL, A. M; RAYMAKERS, J. A; KONG, J; DAI, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 103. p. 6484-6492, 1999.

CAVA, C. E. **Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais), PIPE - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

COLLINS, P. G.; BRADLEY, K.; ISHIGAMI, M.; ZETTL, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 287, n. 5459, p. 1801-1804, 2000.

COMANICI, M. I., ZHANG, L., CHEN, L. R., GU, X., WANG, L., KUNG, P. 2012. All-Fiber DBR-Based Sensor Interrogation System for Measuring Acoustic Waves. **Journal of Sensors**, p.1-7, 2012.

Computer Information Systems. Payap University. Disponível em: <<http://cis.payap.ac.th/?p=3666>>. Acesso em 18 de outubro de 2016.

CRISP, J.; ELLIOT, B. **Introduction to Fiber Optics**. Newnes, Suffolk, UK: 2005.

DAI, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1035-1044, 2002.

DAS, N.; DALAI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; ADJAYE, J.; The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons, **Carbon**, v.44, p.2236-2245, 2006.

DRESSELHAUS, M.S; Carbon Nanotube. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 871-872, 1995.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., **Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications**, ed. Springer, 2001.

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

EATERNADI, A; DARAEE, H; KARIMKHANLOO, H; KOUHI, M; et al. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale research letters**, 2014

FRONDEL, C; MARVIN, U. Lonsdaleite, a Hexagonal Polyform of Diamond. **Nature** vol. 214, p 587-589, 1967.

FRYČOVÁ, M.; SYSEL, P.; KOČIŘÍK, M.; BRABEC, L.; HRABÁNEK, P.; PROKOPOVÁ, O.; BERNAUER, B., ZIKÁNOVÁ, A. Mixed matrix membranes based on 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyimides and silicate-1. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. E233-E240, 2012.

GUPTA, Vinod; SALEH, Tawfik A. **Syntheses of Carbon Nanotube-Metal Oxides Composites; Adsorption and Photo-degradation, Carbon Nanotubes** - From Research to Applications, Dr. Stefano Bianco (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/18009. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-from-research-to-applications/syntheses-of-carbon-nanotube-metal-oxides-composites-adsorption-and-photo-degradation>> Acesso em: 07 de julho de 2016.

HE, H; HUY, L. A. P; DRAMOU, P; XIAO, D; ZUO, P. Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine. **BioMed Research International**. 2013.

HEIDEMANN, B. R.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. **Applied optics**, v. 54, p.8192-8198, 2015.

HEIDEMANN, B. R. **Sensor a fibra ótica nanoestruturado e funcionalizado para aplicação em ambientes hídricos**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

HILL, K. O; FUJII, Y; JOHNSON, D. C; KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied Physics Letters**, v. 32, n. 10, p. 647, 1978.

HOMOLA, J; YEE, S; GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. **Sensors and Actuators B**, v. 54, p. 3-15, 1999.

HOMOLA, J. Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species. **Chemical Reviews**. v. 108, p. 462–493, 2008.

HUANG, T.; XU, X. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and Spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9867–9876, 2010.

HULLA, J. E; SAHU, S. C; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and future. **Human and Experimental Toxicology** . v. 34, p. 1318–1321, 2015.

HYPESCIENCE. **5 tecnologias avançadas que foram criadas por povos antigos**. 2014. Disponível em: < <http://hypescience.com/5-tecnologias-avancadas-que-foram-criadas-por-povos-antigos/> >. Acesso em: 20 de outubro de 2016.

IJIIMA, Sumio. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.

JOURDAIN, V., BICHARA, C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p.2-39, 2013.

JORGENSON , R.C., YEE, S.S., A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 12, p. 213-220, 1993.

JORTNER, J; RAO, C. N. R. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1491–1506, 2002.

KAMAT, P. V., Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 7729, 2002.

KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., SCHATZ, G. C., The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 668, 2003.

KOROTCENKOV, Ghenadii. **Chemical Sensors - Volume 2 Nanostructured Materials**. 300p, Momentum Press: Nova Iorque, 2010.

KROTO, H. W; HEATH, J. R; O'BRIEN, S. C; CURL, R. F; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p162-163, 1985.

LEE, B. Review of the present status of optical fiber sensors. **Optical Fiber Technology**. v.9, n.2, p. 57-79, 2003.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa**. 4. ed. Edgard Blucher Ltda.: São Paulo, 1999.

LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. **Langmuir**, v. 12, p. 4723–4730, 1996.

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

LIMA, Leandro H. F. **Síntese e Caracterização de Compósitos de Nanotubos de Carbono e Nanopartículas de Prata e sua Aplicação como Substrato SERS**. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.

LINK, S; EL-SAYED, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p.8410-8426, 1999.

LI, W., ZHANG, H., WANG, C., ZHANG, Y., XU, L., ZHU, K., XIE, S., Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters**, v. 70, p.2684-2686, 1997.

LI, W.; LIANG, C.; ZHOU, W.; QIU, J; ZHOU, Z.; SUN, G.; XIN, Q. Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.6292-6299, 2003.

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

MARQUES, L. M. P. **Optimização de Processos de Produção de Sensores de Bragg em Fibra Óptica**. Tese (Doutorado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores) - Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2008.

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

MARZÁN, M. L. Nanometals: formation and color, **Materials Today**, v.7, n.2, p. 26-31, 2004.

MASSEY, M. J.; BAIER, V.; MERLIN, R.; WEBER, W. H.; Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: Identification of two-magnon scattering, **Physical Review B**, v. 41, p. 7822-7827, 1990.

MELO, C. P; PIMENTA, M. A. **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas, Brasília, n. 18, p. 9-21, 2004. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/arquivos/pe_18.pdf> . Acesso em 10 de junho de 2015.

MÉNDEZ, A. **Fiber Bragg grating sensors: a market overview**. Invited Paper of EWOFs - European Workshop on Optical Fibre Sensors, 2007.

MENG, L; FU, C; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Natural Science**, p.801-810, 2009.

MONTIEL-GONZÁLEZ, Z; RODIL, S; MUHL, S; MENDOZA-GALVÁN, A; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. Amorphous Carbon Gold Nanocomposite Thin Films: Structural and Spectro-ellipsometric Analysis. **Thin Solid Films**. v. 519, p. 5924–5932. 2011.

MURA, Carlo Della; SIMONATO, Emanuele. **Architettura e nanotecnologie: Tecnologia delle costruzioni**. Libreriauniversitaria.it ed., 2012.

NETO, A. H. C; GUINEA, F; PERES, N. M. R; NOVOSELOV, K. S; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, v. 81, 2009.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **1-Propanamine, 3-(triethoxysilyl)**. Publicado em 2011 pela Secretaria do Comércio dos Estados Unidos, em nome dos Estados Unidos da América. Disponível em:<<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-aminopropyltriethoxysilane&Units=SI>>. Acesso em 29 de janeiro de 2016.

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

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

OLIVEIRA, R.B. **Incorporação de nitrogênio em nanotubos de carbono sintetizados por spray-pirolise**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física do Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ORTH, Elisa S. et al. Targeted Thiolation of Graphene Oxide and its Utilization as Precursor for Graphene/Silver Nanoparticles Composites. **Carbon**, v. 61, p.543-550, 2013.

OSORIO, A. G.; SILVEIRA, I. C. L.; BUENO, V. L.; BERGMANN, C. P. H₂SO₄/HNO₃/HCl Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**. v. 255, n. 5, p. 2485–2489, 2008.

OTHONOS, A. Fiber Bragg gratings. **Review of Scientific Instruments**.v. 68, p. 4309-4341, 1997.

PARIDA, U. K.; BINDHANI, B. K.; NAYAK P. Green Synthesis and Characterization of Gold Nanoparticles Using Onion (*Allium cepa*) Extract. **World Journal of Nano Science and Engineering**, p. 93-98, 2011.

PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; KIM, K. S.; CHUNG, D. C.; BAE, D. J.; AN, K. H.; High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing, **Carbon**, v. 39, p.655-661, 2001.

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

POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering**, p. 61–102, 2004.

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

RAU, U., ABOU-RAS D., KIRCHARTZ T., **Advanced characterization techniques for thin film solar cells**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.

RODRIGUES, K. L. **Índice de Miller**. Disponível em: <http://www.wikiwand.com/pt/%C3%8Dndice_de_Miller>. Acesso em: 01 de outubro de 2016.

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

SALVETAT, J. P., BONARD J.-L., THOMSON, N. H., KULIK, A. J., FORRÓ, L., BENOIT, W., ZUPPIROLI, L., Mechanical properties of carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, p. 255-260, 1999.

ROSALES, P. C; GONZÁLEZ, M; ANSÓN, A; MARTÍNEZ, M. T; YÁNEZ, C; BOLLO, S. Electrochemical characterization of oligonucleotide-carbon nanotube functionalized using different strategies. **Electrochimica Acta**. v. 140, p. 489–496, 2014.

SATTLER, K, D. **Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics**. CRC Press, 2010.

SCHERRER, P.; GÖTTINGEN, N.G.W. **Math-Phys**. 2, p. 96-100, 1918.

SCHNITZLER, M.C. **Síntese e Caracterização de Nanotubos de carbono utilizando precursores Organometálicos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. Pearson Practice Hall, 6ed, 2008.

SHI, S; CHE, W; LIANG, K; XIA, C; ZHANG, D. Phase transitions of carbon-encapsulated iron oxide nanoparticles during the carbonization of cellulose at various pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 115, p. 1–6, 2015.

SIREGAR, M. Z.; ALFIAN, Z.; AGUSNAR, H.; MARPAUNG, H. Preparation and Characterization Carbon Nanotubes-Chitosan Nanocomposite by Using Oil Palm Shell and Horseshoe Crab Shell. **International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)**. v. 2, n. 1, p. 6-13, 2015.

STRACCI, D. **Comunicação em fibras ópticas**, 2011. Disponível em: <http://www.alessandrobianchini.com.br/artigos/fibra_optica.pdf> . Acesso em: 01 de setembro de 2016.

SPADAVECCHIA, J; MOVIA, D; MOORE, C; MAGUIRE, CM; MOUSTAOU, H; CASALE, S; VOLKOV, Y; PRINA-MELLO, A. Targeted polyethylene glycol gold nanoparticles for the treatment of pancreatic cancer: from synthesis to proof-of-concept in vitro studies. **DOVE Medical Press**. v.11, p. 791-822, 2016.

STAROS, James V.; WRIGHT, Rick W.; SWINGLE, Deborah M. Enhancement by Nhydroxysulfosuccinimide of Water Soluble Carbodiimide-mediated Coupling Reactions. **Analytical Biochemistry**, v. 156, p. 220-222, 1986.

SUBHANI, T.; SHAFFER, M. S. P.; BOCCACCINI, A. R. Ceramic nanocomposites. **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**, p. 208-256, 2013.

SUMANASEKERA, G. U., ADU, C. K. W., FANG, S., EKLUND, P. C. Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** v.85, p. 1096 – 1099, 2000.

SUN, Y; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**. v.298. p.2176 – 2179. 2002.

TANG, J-L; CHENG, S-F; HSU, W-T; CHIANG, T-Y; CHAU, L-K. Fiber-optic biochemical sensing with a colloidal gold-modified long period fiber grating. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 119, n. 1, p. 105–109, 2006.

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

ULBRICHT, H.; MOOS, G.; HERTEL, T. Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. **Physical Review B**, v. 66, n. 7, 2002.

United States National Nanotechnology Initiative. 2014. **The National Nanotechnology initiative . Supplement to the President's 2015 Budget**. Disponível em: <http://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/nni_fy15_budget_supplement.pdf> Acesso em: 10 de maio de 2015.

USHA, S. P.; MISHRA, S. K.; GUPTA, B. D. Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 218, p. 196-204, 2015.

What-when-how. Disponível em: <<http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/nanostructured-silica-and-silica-derived-materials-nanotechnology/>>. Acesso em: 01 de setembro de 2016.

WHITEHEAD, L; MOSSMAN, M; KUSHNIR, A. Observations of total internal reflection at a natural super-hydrophobic surface. **La physique au Canada**. v. 64, p. 7-12, 2008.

WU, You-Lin; LIN, Jing-Jenn; HSU, Po-Yen; HSU, Chung-Ping. Highly sensitive polysilicon wire sensor for DNA detection using sílica nanoparticles/ γ -APTES

nanocomposite for surface modification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.155, p. 709-715, 2011.

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

ZRIBI, A; FORTIN, J.B., Functional thin films and nanostructures for sensors: synthesis, physics and applications. **Integrated analytical systems**. New York: Springer, 2009.