

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
CAMPUS A. C. SIMÕES  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

SHAYDY SILVA SANTOS

**PRINCIPAIS TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Maceió/AL

2023

SHAYDY SILVA SANTOS

**PRINCIPAIS TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Tec. e Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti.

Coorientadora: Dra. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta.

Maceió/AL

2023

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Livia Silva dos Santos - CRB 1670

S237p Santos, Shaydy Silva.  
Principais técnicas empregadas para a caracterização de nanopartículas de ouro /  
Shaydy Silva Santos. – 2023.  
61 f.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.  
Coorientador: Rayssa Jossanea Brasileiro Motta.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnologia e Industrial)  
– Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió,  
2023.

Bibliografia: f. 57-61

1. Nanopartículas de ouro. 2. Espectroscopia Raman. 3. Técnica de caracterização -  
Nanopartículas. I. Título.

CDU: 54

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

SHAYDY SILVA SANTOS

### **PRINCIPAIS TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à banca examinadora do curso de Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 13 de Setembro de 2023.

#### **Banca examinadora:**

---

Orientador - Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
IQB/UFAL

---

Coorientadora - Dra. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta  
IQB/UFAL

---

Examinador Externo - Dr. Abner Magalhães Nunes  
Biological Sciences Department/Auburn University

---

Examinadora Interna - Dra. Monique Gabriella Angelo da Silva  
IQB/UFAL

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Andréia e Nivaldo, que me permitiram ter todo o suporte necessário para realização de uma graduação da melhor forma possível, sempre acreditando em mim e em meus estudos, meu maior sonho é poder retribuir o que fizeram e fazem por mim.

Aos amigos e colegas que tornaram a árdua caminhada um pouco mais leve, transformando difíceis momentos dessa jornada em boas experiências e boas risadas. Em especial aos meus caros parceiros de disciplinas de curso, Matheus Verçosa e Wemerson Silva, aos bons amigos presentes em meus ciclos na Usina Ciência, Quimitec e estágios, especificamente José Gomes, Delma Gama e Eduardo Marculino, que me proporcionaram inestimáveis companhias em cada uma dessas etapas. Ao Caio, pelas resenhas e conselhos de amigo mais velho.

Ao meu professor de química do IFAL - Satuba, Cícero Costa, que lecionou os conteúdos desta grande área com tamanha maestria, despertando não só em mim como também em vários alunos o desejo por aprender e estudar mais sobre esse campo.

Aos professores e pesquisadores do GCaR, grupo de pesquisa que me possibilitou adentrar nessa trajetória acadêmica. Ao meu orientador, Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, que sempre forneceu suporte, auxílio, apresentando-se presente e disponível a de fato orientar e o fez com destreza, acendendo meu ímpeto pela pesquisa científica. A Dra. Rayssa Motta, que agiu como uma coorientadora e mentora durante toda minha iniciação científica, com sua ajuda e ensinamentos técnicos, até de fato o ser oficialmente neste trabalho.

À Universidade, e às agências de fomento à pesquisa que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para esse momento, amigos, professores e familiares, meu muito obrigado!

## RESUMO

As técnicas de caracterização de nanopartículas desempenham um papel fundamental na compreensão das propriedades e aplicações dessas estruturas em escala nanométrica. Em particular, para a caracterização de nanopartículas de ouro, destacam-se a Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), a espectroscopia Raman, o espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Essas técnicas permitem obter informações valiosas sobre a estrutura, composição, tamanho, forma e propriedades ópticas das nanopartículas. Através da espectroscopia UV-Vis, pode-se monitorar o padrão característico de absorção das partículas por meio da ressonância plasmônica; a partir da espectroscopia Raman obter informações sobre a composição química por meio de análises vibracionais; por meio da técnica de DLS determinar o tamanho e distribuição de frequência dos diâmetros encontrados das partículas em suspensão, além do potencial zeta por meio do mesmo instrumento; e por TEM, visualização do material mediante imagens em nanoescala. Neste cenário, buscou-se apresentar uma visão geral, bem como o potencial de tais técnicas para a caracterização de nanopartículas (NPs) de ouro de diferentes formas, tamanhos e naturezas de funcionalização de superfície. Neste estudo foram obtidas NPs nas formas esféricas e abastoadas, com diâmetro médio de 13 nm e dimensões de 45x15 nm, além de um potencial zeta de -55,7 mV e 79,4 mV respectivamente. As respectivas soluções coloidais obtidas foram bastante estáveis, o que foi comprovado pelos valores obtidos dos respectivos potenciais zetas, cujos sinais de carga superficial dependeram da natureza de sua superfície. A modificação da superfície das NPs ocorreu através da adição de moléculas contendo grupos funcionais com grande afinidade à superfície de ouro, como o tiol (-SH), utilizando-se ácido mercaptoacético e cisteamina para esferas e bastões respectivamente, onde se avaliou as interações em distintas concentrações molares de ouro e conector, no qual a concentração 1/1 apresentou maior preservação de tamanho e estabilidade de partícula. Ademais, as técnicas de caracterização, demonstraram-se imprescindíveis na investigação e avaliação de estudos com nanopartículas, sendo fundamental a continuidade de estudos que viabilizem a modificação de superfície de nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos, para potenciais aplicações, como em biossensores, fotônica e automontagem, por exemplo.

**Palavras-chave:** caracterização; nanopartículas; ouro.

## ABSTRACT

Nanoparticle characterization techniques play a fundamental role in understanding the properties and applications of these nanoscale structures. In particular, for the characterization of gold nanoparticles, molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-Vis), Raman spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). These techniques allow us to obtain valuable information about the structure, composition, size, shape and optical properties of nanoparticles. Using UV-Vis spectroscopy, the characteristic absorption pattern of particles can be monitored through plasmonic resonance; from Raman spectroscopy obtain information about the chemical composition through vibrational analysis; using the DLS technique, determine the size and frequency distribution of the diameters found of suspended particles, in addition to the zeta potential using the same instrument; and by TEM, visualization of the material through nanoscale images. In this scenario, we sought to present an overview, as well as the potential of such techniques for the characterization of gold nanoparticles (NPs) of different shapes, sizes and nature of surface functionalization. In this study, NPs were obtained in spherical and rod shapes, with an average diameter of 13 nm and dimensions of 45x15 nm, in addition to a zeta potential of -55.7 mV and 79.4 mV respectively. The respective colloidal solutions obtained were quite stable, which was proven by the values obtained for the respective zeta potentials, whose surface charge signs depended on the nature of their surface. The modification of the NPs surface occurred through the addition of molecules containing functional groups with great affinity to the gold surface, such as thiol (-SH), using mercaptoacetic acid and cysteamine for spheres and rods respectively, where the interactions in different molar concentrations of gold and connector, in which the 1/1 concentration showed greater preservation of particle size and stability. Furthermore, characterization techniques have proven to be essential in the investigation and evaluation of studies with nanoparticles, and it is essential to continue studies that enable the surface modification of gold nanoparticles of different shapes and sizes, for potential applications, such as in biosensors, photonics and self-assembly, for example.

**Keywords:** characterization; nanoparticles; gold.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Escala comparativa de tamanhos de milímetros a nanômetros.....	13
Figura 2 - Taça de Licurgus.....	14
Figura 3 - Abordagens top-down e bottom-up.....	18
Figura 4 - Solução de nanoesferas de ouro.....	19
Figura 5 - Solução de nanobastões de ouro.....	20
Figura 6 - Espectro eletromagnético.....	23
Figura 7 - Dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora.....	26
Figura 8 - Diminuição da potência de uma radiação monocromática após atravessar uma cubeta de largura $l$ contendo a solução com uma concentração $c$ e um coeficiente de absorção molar característica $\epsilon$ .....	27
Figura 9 - Espectroscopia UV de MWCNTs com diferentes comprimentos.....	29
Figura 10 - Espectro de extinção de nanopartículas de Prata de diferentes formas.....	29
Figura 11 - Esquema do mecanismo de espalhamento, onde $\nu_0$ (radiação excitante), $\nu_s$ (radiação espalhada) e $\nu_v$ (transição vibracional).....	33
Figura 12 - Espectro Raman obtido de diferentes formas de ZnS.....	35
Figura 13 - Esquema das diferenças entre espalhamento de Mie e Rayleigh.....	37
Figura 14 - Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	39
Figura 15 - Interação dos elétrons com a matéria.....	43
Figura 16 - Esquema geral do TEM.....	44
Figura 17 - Nanopartículas de Ouro caracterizadas por TEM.....	45
Figura 18 - Espectros de absorção no UV-Vis de (a) esferas e (b) bastões.....	46
Figura 19 - Espectro Raman para nanoesfera.....	47
Figura 20 - Histogramas de distribuição de frequência para (a) AuNS e (b) AuNR.....	48
Figura 21 - AuNR's antes e após centrifugação e ressuspensão em água, onde (a) antes da centrifugação e (b) após.....	50
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (A) AuNS e (B) AuNR.....	51
Figura 23 - Esquema de funcionalização em nanopartículas.....	52
Figura 24 - Testes de modificação de superfície em AuNS. (Mols Au/AMA): (a) 1/10, (b) 1/1	

e (c) 1/0.1.....	53
Figura 25 - Testes de modificação de superfície em AuNR. (Mols Au/CYS): (a) 1/10, (b) 1/1 e (c) 1/0.1.....	53
Figura 26 - Automontagem de partículas.....	54

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Reagentes utilizados.....	17
Tabela 2: Regiões espectrais e suas origens.....	31

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AFM</b>	<i>Atomic Force Microscopy</i>
<b>AMA</b>	Ácido Mercaptoacético
<b>AuNR</b>	Nanobastão de ouro
<b>AuNS</b>	Nanoesfera de ouro
<b>CTAB</b>	Brometo de cetiltrimetilamônio
<b>CYS</b>	Cisteamina
<b>DLS</b>	<i>Dynamic Light Scattering</i>
<b>ESR</b>	<i>Electron Spin Resonance</i>
<b>FPP</b>	Fibras de Polipropileno
<b>IR</b>	<i>Infrared</i>
<b>LSPR</b>	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
<b>MWCNT</b>	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i>
<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<b>NP</b>	Nanopartícula
<b>SAS</b>	<i>Synthetic Amorphous Silica</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>SERS</b>	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
<b>TEM</b>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
<b>UV-Vis</b>	<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>
<b>XRD</b>	<i>X-Ray Diffraction</i>
<b>ZP</b>	<i>Zeta Potential</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Materiais utilizados.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Síntese das nanopartículas de ouro.....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Síntese de nanoesferas de ouro (AuNS'S).....	18
3.2.2 Síntese de nanobastões de ouro (AuNR's).....	19
<b>3.3 Funcionalização da superfície das partículas.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4 Caracterização.....</b>	<b>21</b>
3.4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível.....	21
3.4.2 Espectroscopia Raman.....	21
3.4.3 Espalhamento Dinâmico de Luz.....	21
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	22
<b>4 ASPECTOS TEÓRICO-PRÁTICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....</b>	<b>23</b>
4.1.1 Conceitos fundamentais.....	23
4.1.1.1 Espectro eletromagnético.....	23
4.1.1.2 Radiação Ultravioleta e Visível.....	24
4.1.1.3 Transição Eletrônica.....	25
4.1.1.4 Ressonância Plasmônica de Superfície.....	25
4.1.2 Princípio teórico.....	26
4.1.3 Instrumentação.....	28
4.1.4 Aplicações.....	28
<b>4.2 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>30</b>

4.2.1	Conceitos fundamentais.....	30
4.2.1.1	Espalhamento da radiação.....	30
4.2.1.2	Vibrações moleculares.....	30
4.2.2	Princípio teórico.....	32
4.2.3	Instrumentação.....	34
4.2.4	Aplicações.....	34
<b>4.3</b>	<b>Espalhamento Dinâmico de Luz.....</b>	<b>36</b>
4.3.1	Conceitos fundamentais.....	36
4.3.1.1	Movimento Browniano.....	36
4.3.2	Princípio teórico.....	36
4.3.3	Instrumentação.....	39
4.3.4	Aplicações.....	40
<b>4.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</b>	<b>41</b>
4.4.1	Conceitos fundamentais.....	41
4.4.1.1	Microscopia.....	41
4.4.1.2	Propriedades da luz.....	41
4.4.2	Princípio teórico.....	42
4.4.3	Instrumentação.....	43
4.4.4	Aplicações.....	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das nanopartículas sintetizadas.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização das partículas funcionalizadas.....</b>	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>

## 1. INTRODUÇÃO

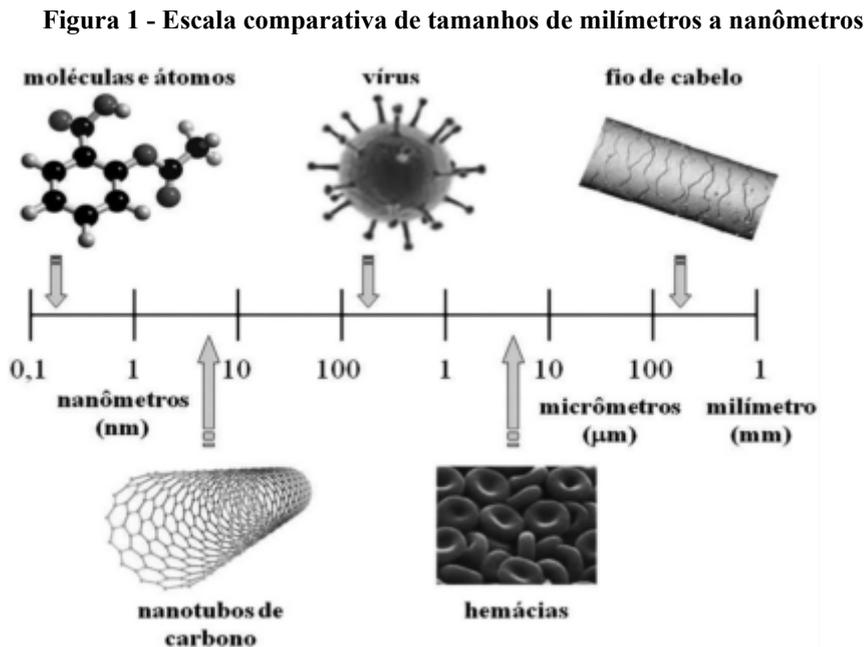
As técnicas de caracterização de materiais dispõem da utilização de métodos instrumentais, que começaram a ser explorados no início do século XX e podem ser definidos como formas modernas de determinação de compostos químicos, que usufruem das características e propriedades químicas do material, tais como, absorção ou emissão de radiação eletromagnética, fluorescência, tamanho de partícula, condutividade, dentre outros fenômenos, para obter informações e conhecimento acerca do objeto de estudo, o qual possa levar ao desenvolvimento de possíveis aplicações (MATOS, 2015).

Deste modo, um instrumento de análise consegue transformar os dados obtidos a partir de propriedades físico-químicas de um analito em informações que podem ser compreendidas e manipuladas pelo ser humano. Dessa maneira, age como um meio de comunicação entre o sistema em estudo e o pesquisador, demonstrando ser uma evolução em relação aos métodos clássicos, que objetiva tratamentos experimentais (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A química de materiais, definida por Zarbin et al (2007, p. 1469, grifo nosso) como “ramo da Química que se dedica à síntese (preparação), **caracterização**, compreensão de propriedades e estudo de aplicações de compostos que possuem alguma função (ou que têm função em potencial)”, é uma área interdisciplinar que abrange grandes campos de interesse como Física, Química, Engenharias, dentre outras; todavia se segmenta em uma gama de esferas como a nanociência e a nanotecnologia. Nesse ínterim, utiliza-se da caracterização de nanopartículas (NPs) para o entendimento de sua composição, estrutura, tamanho, morfologia e interações entre si, no qual infere diretamente no estudo de aplicações e possibilidades de utilização (SALAME; PAWADE; BHANVASE, 2018). Para tanto, é de extrema importância adquirir uma ampla concepção acerca da elaboração e alta extensão do estudo de nanopartículas, e desta forma, envolver suas técnicas de caracterização. Deste modo, serão abordados a seguir, conceitos, histórico e propriedades das partículas em escala nanométrica.

O termo “nano” advém do grego e significa “anão”, uma alusão ao tamanho extremamente pequeno a que se refere partículas nanométricas, onde um nanômetro equivale a 1 bilionésimo de 1 metro ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9}$  metros). Para efeitos de comparação entre diferentes materiais, um fio de cabelo contém 1 mm, enquanto alguns tipos de vírus e nanotubos de carbono contém respectivamente 45 nm e menos que 10 nm (Figura 1) (SIMÕES; TAKEDA, 2015). A primeira abordagem em nanociência se deu em 1959, pelo físico vencedor do Nobel, Richard Feynman, em sua palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo”, onde Feynman apresentava seu ponto de vista e questionamentos sobre

miniaturização, manipulação em pequena escala e o controle desses tratamentos, o que poria em xeque as leis físicas conhecidas e impulsionou a criação de grupos de trabalho e pesquisa em nanociência (BHUSHAN, 2004). A partir daí, em 1974, a palavra Nanotecnologia foi introduzida, por Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio, que relacionava a manipulação e criação de materiais em escala nanométrica (SIMÕES; TAKEDA, 2015).



Fonte: SIMÕES; TAKEDA (2015)

Por conseguinte, com o avanço dos trabalhos e pesquisas nesse âmbito, muitos termos têm surgido com suas próprias definições e distinções entre eles. A nanociência pode ser conceituada como:

O estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas (isto é, diferenças perceptíveis), em uma escala espacial conhecida como nano ( $10^{-9}$  m = 1 nm) com limites críticos que não excedam 100 nm em comprimento em pelo menos uma direção (USKOKOVIĆ, 2007, p. 44, tradução nossa).

Tais informações significativas ou diferenças perceptíveis, podem ainda ser consideradas propriedades, efeitos ou características resultantes, que até então não eram expressadas. A definição de nanotecnologia não se prende apenas ao estudo científico, indo além do controle e manuseio, focando no projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala, ou seja, o estudo de nanopartículas através da nanociência, nem sempre implica em nanotecnologia. Outro conceito bastante abordado na literatura e na indústria é o de Nanomateriais, que se enquadra em um material que apresenta,

pelo menos, uma de suas dimensões em tamanho nanométrico (USKOKOVIC, 2007; FERREIRA; RANGEL, 2009).

Apesar de o estudo e atenção às nanopartículas serem relativamente recentes, sua utilização pela humanidade se dá há milhares de anos, em vários períodos da história. Nanopartículas metálicas, especificamente nanopartículas de ouro, eram utilizadas como “elixir da longa vida”, nos anos 4000 a.C. pelos egípcios, com o intuito de rejuvenescer e restaurar a mente, quando de fato, eram partículas em suspensão de cerca de 1-100 nm. Milênios depois, no século IV d.C., a famosa taça de Licurgus (Figura 2), fabricada na Roma Antiga, apresentava diferentes colorações quando exposta à luz refletida ou transmitida, tal fato se dava às nanopartículas de ouro e Prata presentes na constituição do cálice. Já num período recente, no século XIX, Michael Faraday realizara experimentos onde a relação entre a absorção da luz e o tamanho das nanopartículas de ouro eram abordadas, demonstrando efetivamente que o ouro pode assumir diversas cores, resultantes da alteração do tamanho assumido (FERREIRA; RANGEL, 2009).

**Figura 2 - Taça de Licurgus**



Fonte: Elaborado pelo autor<sup>1</sup>.

Além de propriedades ópticas, a gama de particularidades que esses materiais em nanoescala podem assumir são os principais motivos pelo qual se vale a pena obtê-los e estudá-los, onde seu comportamento difere do visualizado em sua forma mássica (SIMÕES; TAKEDA, 2015). Materiais isolantes podem se tornar condutores ou semi-condutoras,

<sup>1</sup> Montagem a partir de imagens coletadas do Website The British Museum.

insolúveis tornam-se solúveis, onde o Ouro apresenta um bom exemplo disto, chegando a passar de um elemento não reativo e inerte, para um eficaz catalisador (WILSDON, 2004).

Nessa conjuntura, técnicas de caracterização vêm ganhando espaço na análise de nanopartículas, pois relacionar suas informações obtidas com uma utilidade potencialmente aplicável em dispositivos funcionais, reflete diretamente num conhecimento adequado acerca das principais técnicas para caracterizar nanomateriais que se tem conhecimento, tornando o estudo da caracterização imprescindível. Atualmente, existem uma variedade ampla de métodos e técnicas utilizadas para elucidar nanoestruturas, essas análises se baseiam em decifrar características morfológicas e estruturais, como também carga de superfície e tamanho de partícula (SALAME; PAWADE; BHANVASE, 2018).

Para isso, tem-se o emprego de técnicas espectroscópicas (espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis - *Ultraviolet-visible spectroscopy*) e no infravermelho (IR - *Infrared*), espalhamento Raman e espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS – *Surface-Enhanced Raman Scattering*)), microscópicas (Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*), Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*)), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*), Potencial Zeta (ZP - *Zeta Potential*), Difração de Raios X (XRD - *X-Ray Diffraction*), que podem proporcionar uma avaliação detalhada em nanoestruturas, apresentando uma complementaridade entre si (SALAME; PAWADE; BHANVASE, 2018).

Pode-se observar com clareza a dimensão da importância que as técnicas de caracterização ocupam na conjectura de nanomateriais. Sua evolução com o desenvolvimento da microscopia nos anos 1980, possibilitou avanços e prosseguimento no campo da nanotecnologia, impulsionando-a (BERTI; PORTO, 2016). À vista disso, o domínio e conhecimento de boa parte da instrumentação necessária por parte do pesquisador, reflete diretamente numa obtenção de dados confiáveis acerca de informações estruturais, morfológicas e eletrônicas da partícula, proporcionando maior prestígio e relevância para estudos científicos, além de ser uma etapa primordial para a possibilidade de potenciais aplicações. Neste trabalho, serão aprofundadas algumas das principais técnicas aqui citadas, sendo elas: UV-Vis, Espectroscopia Raman, DLS e TEM, e suas aplicações em nanopartículas de ouro, enfatizando as informações que se pode obter através dessas análises.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Realizar um estudo teórico e exploratório da literatura sobre técnicas de caracterização de nanopartículas, enfatizando princípios, instrumentação e aplicações, na prática, em nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Abordar as principais características das técnicas UV-Vis, Espectroscopia Raman, Espalhamento Dinâmico de Luz e Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Apresentar aplicabilidade das técnicas de caracterização citadas;
- Sintetizar nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos;
- Modificar a superfície das nanopartículas de ouro, permitindo a utilização da caracterização para estudos de comparação.

### 3 METODOLOGIA

Esse trabalho foi realizado no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), do Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, e consiste das seguintes etapas:

- Pesquisa bibliográfica acerca dos princípios, instrumentação e aplicações das técnicas de caracterização, sendo elas UV-Vis, Espectroscopia Raman, Espalhamento Dinâmico de Luz e Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Síntese de nanopartículas de ouro com diferentes formas e tamanhos e sua funcionalização;
- Caracterização das soluções coloidais.

#### 3.1 Materiais utilizados

Reagentes utilizados para a realização das etapas experimentais listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados

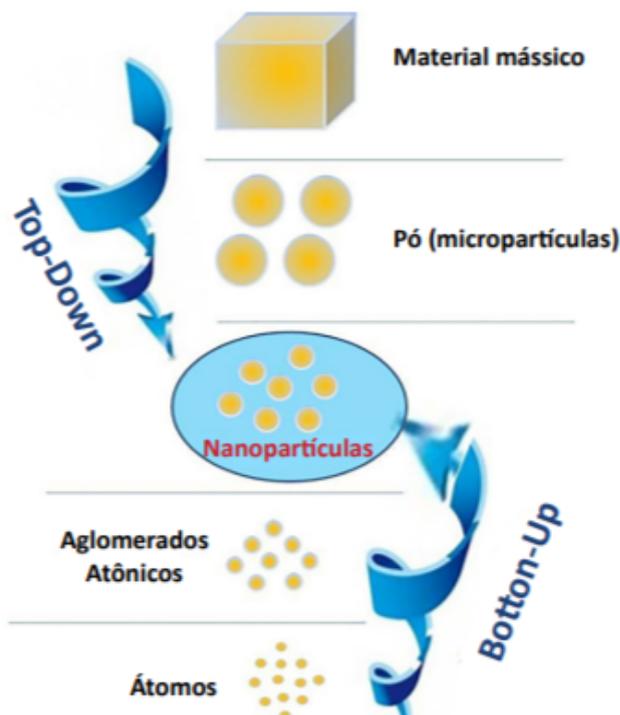
Reagentes	Fórmula
Ácido Tetracloroáurico	$\text{HAuCl}_4$
Brometo de cetiltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$
Borohidreto de Sódio	$\text{NaBH}_4$
Nitrato de Prata	$\text{AgNO}_3$
Ácido Ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
Citrato de Sódio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
Ácido Mercaptoacético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$
Cisteamina	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$
Água deionizada	$\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autor (2023)

### 3.2 Síntese das nanopartículas de ouro

Nanopartículas podem ser obtidas de várias formas, porém as abordagens *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima), são as mais utilizadas (Figura 3).

Figura 3 - Abordagens *top-down* e *bottom-up*



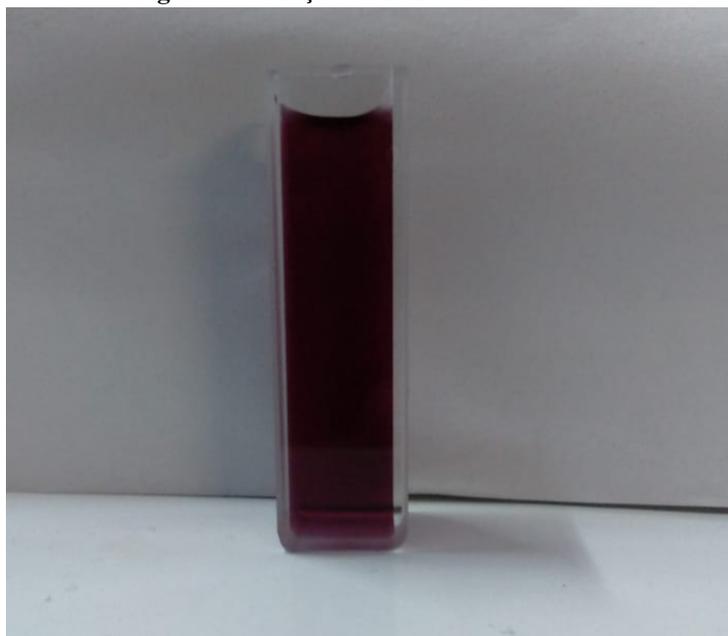
Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2020)

A abordagem de cima para baixo ocorre através da fragmentação de grandes estruturas, empregando métodos físicos para alcançar este objetivo. Já no modo de baixo para cima, adquire-se nanopartículas por meio de aglomerações controladas átomo a átomo, até a obtenção de uma estrutura em nanoescala, realizada por métodos químicos (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Neste trabalho, foram efetuadas sínteses de nanopartículas com a utilização de métodos a partir da abordagem *bottom-up*.

#### 3.2.1 Síntese de nanoesferas de ouro (AuNS's)

As nanoesferas de ouro foram obtidas pelo método de Turkevich, Stevenson e Hillier (1951), conforme observadas na Figura 4.

**Figura 4 - Solução de nanoesferas de ouro**



Fonte: AUTOR (2023)

Em um balão de três bocas de 250 mL adicionou-se uma solução de  $\text{HAuCl}_4$  (2,0 mL - 1% m/v) em água deionizada (95 mL). O sistema foi colocado sob refluxo e uma solução de citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) foi adicionada (3,0 mL - 1% m/v). Após 30 minutos, forma-se uma solução coloidal de coloração vermelha escura, contendo nanoesferas de ouro com cerca de 10-15 nm de diâmetro.

### **3.2.2 Síntese de nanobastões de ouro (AuNR'S)**

Os nanobastões de ouro foram obtidos por método de semeadura desenvolvido por Nikoobakht e El-Sayed (2003). Inicialmente prepara-se a solução semente, onde, em um frasco de 20 mL, é preparada uma mistura de soluções aquosas de ácido tetracloreáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (100  $\mu\text{L}$  - 1%), do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ) (7,4 mL - 68 mM), seguido da adição de uma solução de treta-hidrobórato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (600  $\mu\text{L}$  - 10 mM), sendo que este último age como agente redutor do precursor metálico, reduzindo os íons  $\text{Au}^{3+}$  para  $\text{Au}^0$ . Após 2 minutos de agitação, a solução foi mantida em repouso durante duas horas para a formação das nanopartículas sementes de ouro de cerca de 5 nm de diâmetro.

Uma segunda solução é preparada (solução de crescimento) em um béquer de 200 mL a partir da mistura de uma solução de CTAB (73 mL - 68 mM), ácido tetracloreáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) (2,0 mL - 1% m/v) e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (1,5 mL - 4 mM). Sob esta mistura,

em agitação, é adicionada, de uma só vez, uma solução de ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) (600  $\mu$ L – 80 mM). Observa-se imediatamente a alteração da coloração da solução do amarelo para incolor, indicando a redução dos íons  $Au^{3+}$  para  $Au^+$ .

Por fim, foi adicionada parte da solução semente preparada anteriormente (600  $\mu$ L), que catalisa a continuidade da redução do  $Au^+$  para  $Au^0$ , formando nanopartículas na forma de bastões. A cor da solução coloidal obtida é de coloração castanho arroxeadado neste caso (Figura 5).

**Figura 5 - Solução de nanobastões de ouro**



Fonte: AUTOR (2023)

Após a adição das sementes, a solução foi agitada por somente 10 segundos. Aguardado um intervalo de 4 h, a solução contendo os nanobastões de ouro foi centrifugada a 13.500 rpm (rotações por minuto) por 15 minutos, o sobrenadante foi retirado e o precipitado redispersado até o volume anterior de água deionizada.

### **3.3 Funcionalização da superfície das partículas**

A funcionalização foi realizada com adição dos conectores Ácido Mercaptoacético (AMA) e Cisteamina (CYS) à nanoesferas e nanobastões respectivamente:

- Funcionalização das nanoesferas (AuNS) com Ácido Mercaptoacético (AMA) - AuNS +AMA

Em um frasco de 20 mL, contendo 5mL de uma solução de nanoesferas preparadas anteriormente, adicionou-se AMA (50  $\mu$ L - 50,8 mM). Nesta condição, obtém-se a proporção molar de 1:1 de Au:AMA.

- Funcionalização dos nanobastões (AuNR) com Cisteamina (CYS - Cysteamine) - AuNR + CYS

Em um frasco de 20 mL, contendo 5 mL de uma solução de nanobastões preparadas anteriormente, adicionou-se CYS (50  $\mu$ L - 13 mM). Nesta condição, obtém-se a proporção molar de 1:1 de Au:CYS.

### **3.4 Caracterização**

#### **3.4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível**

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível foram analisadas em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV - 2600, configurado para correção de baseline de água deionizada e faixa de absorção de 400 a 1000 nm, utilizando cubetas de sílica com caminho óptico de 1,0 cm.

#### **3.4.2 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente, em um espectrômetro LabRAM HR Evolution equipado com detector Synapse da Horiba, usando um laser de 785 nm como fonte de excitação.

#### **3.4.3 Espalhamento Dinâmico de Luz**

As medições através da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz, foram realizadas no equipamento Microtrac Zetatrac, modelo NPA152, que atua na medição de tamanho de partícula e potencial zeta, com um total de 10 corridas por amostra e tempo de corrida de 30 segundos.

#### **3.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As análises de TEM foram realizadas com TECNAI G<sup>2</sup> Spirit TWIN, operando a 120 kV. As amostras em via úmida foram depositadas sobre uma grade de cobre e secas em dessecador por cerca de 24h. Os dados e imagens obtidas foram analisados utilizando o software de análise de imagens, ImageJ.

## 4 ASPECTOS TEÓRICO-PRÁTICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

### 4.1 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

#### 4.1.1 Conceitos fundamentais

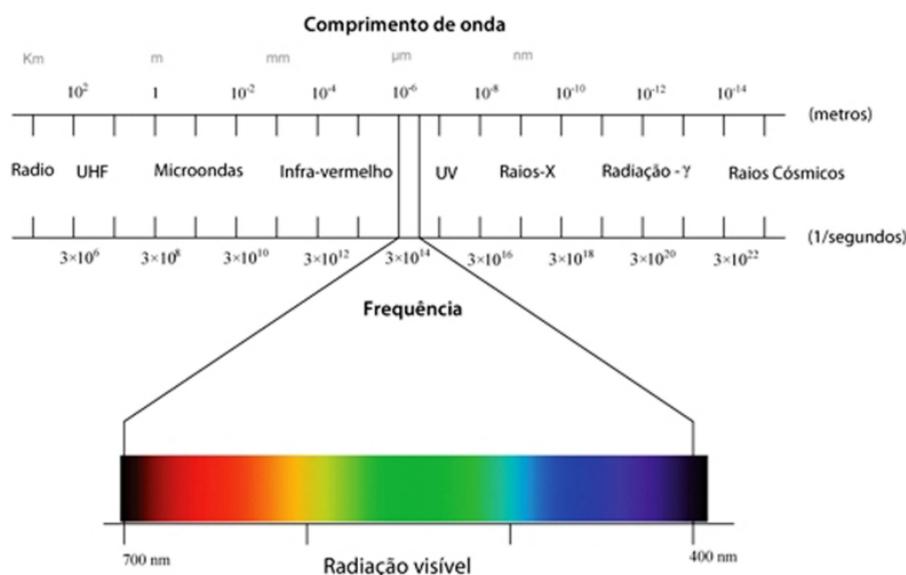
Para uma melhor assimilação da técnica de UV-Vis, faz-se necessário uma compreensão adequada de alguns conceitos, assim como fenômenos interligados ao tema.

##### 4.1.1.1 Espectro eletromagnético

As técnicas espectroscópicas consistem na interação da amostra (matéria) com diferentes tipos de energia radiante, ou seja, a radiação eletromagnética, que se constitui basicamente de pacotes de energia (fótons), recebe esse nome por sua propagação oscilar senoidalmente entre um campo elétrico e um magnético paralelamente (HARRIS, 2010).

A radiação incidente faz parte de um espectro eletromagnético (Figura 6), convenientemente dividido em várias regiões, denominadas regiões espectrais. Logo, o espectro eletromagnético compreende uma vasta gama de comprimentos de ondas e frequências, o que implica em uma ampla variação de energias (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Figura 6 - Espectro eletromagnético



Fonte: RODRIGUES; BRIZOLA (2019)

Conforme observado na figura, tais energias são subdivididas nas seguintes principais regiões espectrais: raios gama, raios-X, ultravioleta (afastado e próximo), visível, infravermelho (próximo, médio e afastado), micro-ondas e ondas de rádio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

#### **4.1.1.2 Radiação Ultravioleta e Visível**

A região espectral que corresponde a radiação UV-Vis se encontra em torno de 100 - 800 nm, sendo o espaço entre 100 – 400 nm e 400 – 800 nm pertencentes aos raios ultravioleta e visível respectivamente. Essa região é importante, pois abrange parte do espectro visível ao olho humano, além da radiação UV, ambas contendo vasta aplicação em pesquisas científicas e na indústria, sendo utilizadas na espectrofotometria (AGILENT, 2023).

O Comitê Internacional de Iluminação ("Commission Internationale de l'Eclairage"), subdivide a região do espectro UV em três partes: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280) e UV-C (280-100 nm), também denominadas de UV próximo, distante e extremo respectivamente (CIE, 2020). Sua exposição pode causar efeitos carcinogênicos, envelhecimento precoce, dentre outras degenerações. Todavia, a radiação UV tem valor essencial em processos fotoquímicos e de decomposição, bem como o desenvolvimento e utilização de lâmpadas de deutério, xenônio e mercúrio, aproveitadas em laboratórios e indústrias (BALOGH *et al.*, 2011; CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003). Já a região do espectro eletromagnético que pode ser detectada pelo olho humano, é chamada de região visível, sendo composta por uma série de cores que variam em frequência, indo do vermelho ao violeta. Por convenção, existem sete cores nessa região: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil e violeta. Cada uma destas cores é associada a uma faixa de comprimentos de onda com frequências equivalentes. A região visível do espectro é amplamente utilizada em diversas áreas, como na iluminação de ambientes, na produção de displays e telas de computador, televisores e outros dispositivos eletrônicos (DIAS; OLIVEIRA, 2022; NEVES NETO *et al.*, 2021).

Desta forma, a região espectral UV-Vis é extremamente importante para o estudo científico e desenvolvimento tecnológico, aplicada principalmente em técnicas analíticas e consequentemente com emprego em caracterização e identificação de compostos através da espectroscopia de absorção no UV-Vis, promovendo transições eletrônicas a partir da interação com a matéria.

#### **4.1.1.3 Transição Eletrônica**

Transição eletrônica é um fenômeno que ocorre com átomos ou moléculas em seu estado fundamental, ou seja, de menor energia. Neste processo, um fóton gerado por alguma forma de energia externa, pode ser absorvido (aumenta a energia do átomo ou molécula) ou emitido (diminui a energia do átomo ou molécula). Na técnica de UV-Vis, isto ocorre em moléculas e a absorção é o efeito de estudo, sendo essencial para identificar e determinar a concentração de substâncias em soluções (HARRIS, 2010).

De forma específica à ocorrência da absorção molecular, este tipo de transição se dá de forma quantizada e envolve os orbitais moleculares HOMO (maior energia) e LUMO (menor energia) e ocorre quando uma radiação contínua é incidida sobre uma amostra e parte da radiação é absorvida, ou seja, determinados comprimentos de onda, enquanto os comprimentos não absorvidos são detectados pelo olho humano (HARRIS, 2010; VAZ *et al.*, 2015). Além disso, a transição eletrônica é fundamental para a compreensão da química da vida, uma vez que os processos bioquímicos envolvem a absorção e emissão de luz por moléculas orgânicas. A fotossíntese é um exemplo disso, pois envolve a absorção de luz pelos pigmentos das plantas para a produção de energia (KLUGE; TEZOTTO-ULIANA; SILVA, 2015;).

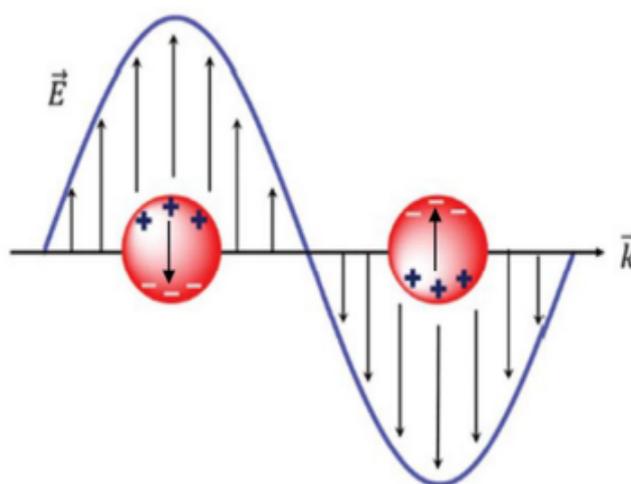
Em suma, cada transição ocorre devido à parte da molécula responsável por essa operação, chamada de cromóforo, gerando um espectro de absorção no UV-Vis, que fornece informações importantes para análise e caracterização do analito. Já em nanopartículas metálicas, o resultado da interação entre a luz e os elétrons se dá pela ressonância de plásmons de superfície localizado (LSPR - *Localized Surface Plasmon Resonance*), sendo um fenômeno essencial para sua caracterização através do UV-Vis (VAZ *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2016).

#### **4.1.1.4 Ressonância Plasmônica de Superfície**

A ação de nanopartículas metálicas em contato com a luz, fascina pesquisadores em todo o mundo, explicado pela ressonância plasmônica de elétrons de superfície localizados, o qual é um reflexo de seu comportamento óptico e permite a identificação e caracterização desses materiais por meio da interação com a radiação UV-Vis, sendo aplicado em espectroscopia (SANTOS *et al.*, 2016).

O campo elétrico incidente sob a partícula metálica, através da radiação eletromagnética, proporciona um deslocamento dos elétrons num sentido contrário ao campo elétrico exercido sob si, o que provoca um dipolo elétrico induzido na partícula, de tal forma que possibilita a aparição de um campo elétrico restaurador, cuja função é restabelecer o equilíbrio violado pela locomoção das cargas, o que gera então, a ressonância plasmônica, uma junção da força restauradora e o dipolo elétrico formado (Figura 7) (SANTOS *et al.*, 2016).

**Figura 7 - Dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora**



Fonte: SANTOS *et al.* (2016)

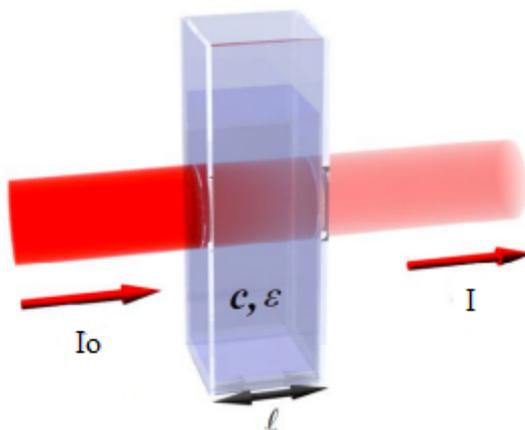
Este processo apresenta bandas características de absorção, e explica as diferentes cores observadas por partículas nanométricas em diferentes tamanhos (SANTOS *et al.*, 2016). O cientista Michael Faraday demonstrou por meio de experimentos a relação entre coloração, tamanho e concentração de nanopartículas, o que contribuiu para pesquisas posteriores que elucidaram essa dependência pelo fenômeno LSPR (FARADAY, 1857).

#### **4.1.2 Princípio teórico**

A espectrometria de absorção UV-Vis, tem como princípio a absorção de radiação eletromagnética por determinada amostra, onde através disto, identificação e caracterização de compostos químicos podem ser efetuadas, pois com este fenômeno, a radiação emergente será menos intensa que a incidente, gerando assim um espectro característico para cada composto, seja via transições eletrônicas, ações de sistema conjugados como os cromóforos,

etc. Dessa forma, um princípio geral que trata quantitativamente as propriedades observadas no espectro de absorção, é a teoria matemática conhecida como Lei de Beer (Figura 8), que contribui significativamente para relacionar concentração e absorvância de substâncias em solução, permitindo sua determinação e construção de métodos analíticos (EWING, 1972).

**Figura 8 - Diminuição da potência de uma radiação monocromática após atravessar uma cubeta de largura  $l$  contendo a solução com uma concentração  $c$  e um coeficiente de absorção molar característica  $\epsilon$ .**



Fonte: Adaptado de LIMA (2013)

A expressão empírica da Lei de Lambert-Beer, pode ser formulada da seguinte forma:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (1)$$

Onde se têm que, a razão entre os termos intensidade de luz incidindo na cela de amostra ( $I_0$ ) e intensidade de luz saindo da cela de amostra ( $I$ ) e seu logaritmo, definem a absorvância ( $A$ ), em igualdade com o produto do comprimento da cela de amostra ou caminho óptico ( $l$ ), concentração molar ( $c$ ) e absorvância molar ( $\epsilon$ ) também conhecido como coeficiente de extinção molar, que no que lhe concerne, se trata de uma propriedade da molécula que atingiu a transição eletrônica, não dependendo, portanto, de parâmetros variáveis. De forma geral, esta lei é respeitada, quando se encontram apenas uma única espécie em absorção, o que não acontece em soluções com diferentes formas de moléculas absorventes em equilíbrio, formação de complexos, transições proibidas, compostos fluorescentes, dentre outros (PAIVA *et al.*, 2010).

### 4.1.3 Instrumentação

O instrumento que aplica os conceitos e definições para medidas de absorção molecular, é o espectrofotômetro UV-Vis, que contém em sua versão típica, uma fonte de luz, um monocromador, célula de amostra e um detector (PAIVA *et al.*, 2010).

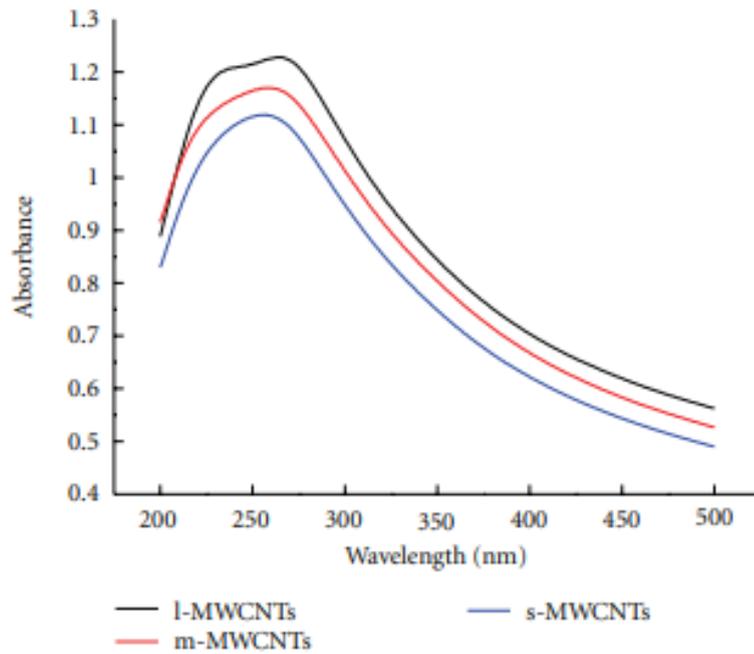
Cada um destes componentes detém uma função característica, onde a fonte de luz é uma lâmpada que incide radiação na faixa espectral desejada, sendo utilizadas lâmpadas de deutério para luz UV e tungstênio para luz visível. O monocromador, tem o trabalho de separar o feixe de luz em seus componentes de comprimento de onda selecionados, chegando à célula de amostra e, enfim, ao detector, que registra a intensidade da luz. Versões modernas do equipamento ainda podem englobar duplo feixe, para células de amostra e referência, como também o espectrofotômetro de matriz de diodos, que realizam uma varredura completa em toda a faixa espectral (PAIVA *et al.*, 2010).

### 4.1.4 Aplicações

No âmbito da nanotecnologia, a absorção no UV-Vis, pode ser utilizada de diferentes formas, para caracterizar sínteses de novos materiais, monitorar o crescimento de filmes nanoestruturados, avaliação de atividade de catalisadores, assim como também aplicar na utilização de nanoestruturas como sensores colorimétricos. À vista disso, pode-se observar a vasta gama de finalidades que a técnica pode alcançar, mostrando-se uma ferramenta versátil (ALESSIO *et al.*, 2015).

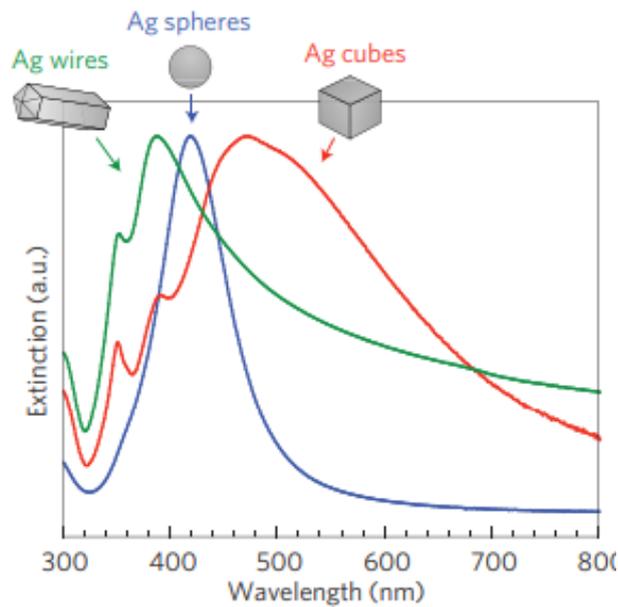
No ramo da síntese de novos materiais, há um grande interesse em nanomateriais baseados em nanotubos de carbono, com ampla investigação em suas potenciais aplicações biomédicas. Nesse ínterim, Cheng e colaboradores (2011), sintetizaram nanotubos de carbono multicamadas (MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes) e observaram seus respectivos espectros de absorção (Figura 9), além de Linic, Christopher e Ingram (2011), com nanopartículas de prata esféricas, cúbicas e em forma de fios (Figura 10).

Figura 9 - Espectroscopia UV de MWCNTs com diferentes comprimentos



Fonte: CHENG *et al.* (2011)

Figura 10 - Espectro de extinção de nanopartículas de Prata de diferentes formas



Fonte: LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM (2011)

Através da análise dos espectros, nota-se uma variação entre as bandas de acordo com diferentes tamanhos de partículas. Como pode-se observar na Figura 9, os máximos de absorção estão entre 240 – 265 nm, aumentam de acordo com seu tamanho (l = grande, m = médio e s = pequeno). Além do tamanho influenciar no espectro observado em nanopartículas, sua forma muda consideravelmente o modo como o LSPR característico

funciona, podendo ser uma forma prática de distinguir diferentes partículas com diferentes morfologias através do UV-Vis, como demonstrado na figura 10.

## **4.2 Espectroscopia Raman**

### **4.2.1 Conceitos fundamentais**

Muitos dos conceitos vistos em Espectroscopia de absorção no UV-Vis, se aplicam à Espectroscopia Raman, porém novos conteúdos necessitam ser elucidados para compreensão da técnica.

#### **4.2.1.1 Espalhamento da radiação**

A interação da radiação eletromagnética sob um meio, pode inferir numa série de fenômenos consequente de tal contato, dentre eles, pode-se citar o espalhamento, que decorre numa dispersão “desordenada” da luz, que envolve mecanismos dependentes do comprimento de onda da radiação, do tamanho e forma das partículas que interage em seu caminho, como também de seu arranjo espacial (EWING, 1972). Um exemplo comum de espalhamento de luz, é o acontecimento que torna o céu azul durante o dia e avermelhado durante o pôr-do-sol, onde a radiação incidente pelo sol é espalhada por partículas presentes na atmosfera (KRAPAS; SANTOS, 2002).

A princípio, o espalhamento pode ser classificado em dois tipos, no que diz respeito à perda de energia entre as colisões fóton/molécula, sendo denominados elásticos quando nenhuma energia é perdida (Rayleigh), e inelásticos, caso contrário, havendo também subdivisões para cada tipo de espalhamento. No que tange a Espectroscopia Raman, o espalhamento inelástico, mais especificamente o espalhamento Raman, é alvo de estudo para caracterização de compostos, sendo as transições de níveis vibracionais essenciais para este efeito (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

#### **4.2.1.2 Vibrações moleculares**

Como visto na absorção UV-Vis, as transições eletrônicas desempenham um papel fundamental no sistema em observação, porém cada tipo de espectroscopia, associado à sua respectiva região espectral, apresenta transições de origem particulares, como pode-se

observar na Tabela 2, onde as transições entre níveis vibracionais governam no Raman e Infravermelho.

**Tabela 2 - Regiões espectrais e suas origens**

<b>Espectroscopia</b>	<b>Região (<math>\nu</math>, <math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Origem</b>
Raio $\gamma$	$10^{10} - 10^8$	Rearranjo das partículas elementares no núcleo
Raio X	$10^8 - 10^6$	Transições de níveis de energia dos elétrons internos de átomos e moléculas
UV-Vísivel	$10^6 - 10^4$	Transições de níveis de energia dos elétrons de valência de átomos e moléculas
Raman e Infravermelho	$10^4 - 10^2$	Transições entre níveis vibracionais (mudança de configuração)
Micro-ondas	$10^2 - 1$	Transições entre níveis rotacionais (mudança de orientação)
Ressonância do Spin Eletrônico ( <i>ESR - Electron Spin Resonance</i> )	$1 - 10^{-2}$	Transições entre os níveis de spin eletrônico em um campo magnético
Ressonância Magnética Nuclear ( <i>NMR - Nuclear Magnetic Resonance</i> )	$10^{-2} - 10^{-4}$	Transições entre os níveis de spin nuclear em um campo magnético

Fonte: Adaptado de FERRARO; NAKAMOTO; BROWN (2003)

Há vários estados vibracionais em moléculas, que implicam em estados rotacionais, todos apresentando níveis de energia quantizados, assim como os níveis eletrônicos. As

vibrações ocorrem, pois as posições dos átomos em uma molécula não se encontram fixos, variando por meio de vibração e rotação, que por sua vez, são classificadas em estiramentos e deformações angulares. As vibrações de estiramento envolvem alteração do comprimento da ligação entre dois átomos, enquanto a deformação angular, promove uma mudança no ângulo entre duas ligações (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

#### 4.2.2 Princípio teórico

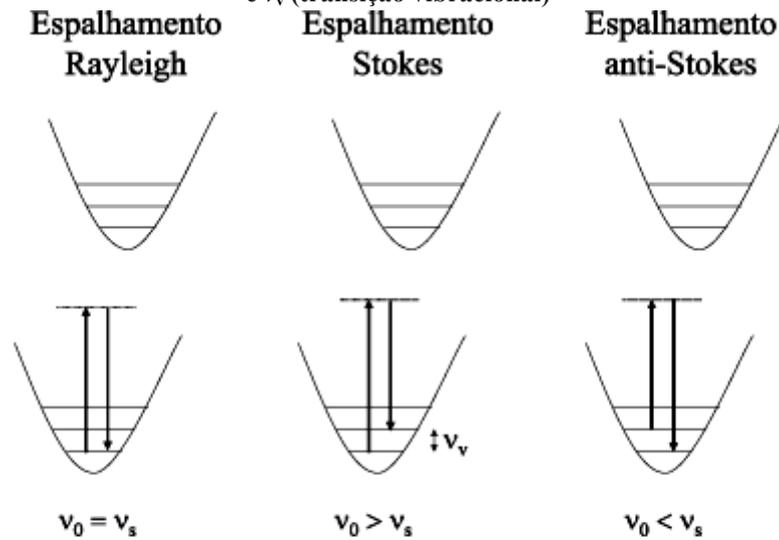
A espectroscopia Raman fundamenta-se na quantificação e identificação de estruturas químicas, a partir da difusão ou espalhamento de forma inelástica da luz incidente a partir de um laser, geralmente na região espectral do visível ou infravermelho próximo (SALA, 2008). No processo de interação com a amostra, os fótons da luz são espalhados, com uma frequência que pode ser deslocada para cima ou para baixo, quando equiparada a frequência monocromática original, este efeito recebe o nome de espalhamento Raman, dado em homenagem ao físico C.V. Raman que o descobriu experimentalmente em 1928, onde a partir deste efeito, informações sobre moléculas são obtidas devido à dependência da variação da frequência da radiação espalhada, com sua estrutura química, em razão desta ligeira modificação corresponder à diferença de energia entre dois estados vibracionais (BERTI; PORTO, 2016; SALA, 2008).

No processo de irradiação da luz na amostra, pode-se observar dois tipos de espalhamento: radiação espalhada com a mesma frequência da fonte (espalhamento elástico), ou seja, com frequência  $\nu_0$ , denominado de espalhamento Rayleigh, o que corresponde a maior parte do espalhamento, e em menor quantidade, espalhamentos Raman (inelásticos), onde a frequência do fóton espalhado perde parte da energia correspondente a um dos estados vibracionais da molécula ( $\nu_v$ ), desta forma, tem-se o espalhamento Raman Stokes, de frequência  $\nu_0 - \nu_v$  e o espalhamento Raman anti-Stokes de frequência  $\nu_0 + \nu_v$ . (PACHECO, 2012; SALA, 2008).

Em um espectro Raman, tem-se simetricamente à linha Rayleigh, as bandas Stokes ocupando as frequências mais baixas, e as bandas anti-Stokes no lado de altas frequências, que deveriam ter a mesma intensidade, porém a Stokes é mais intensa, o que pode ser explicado pelo modelo quântico. No espalhamento Stokes, o fóton incidente excita a molécula a um estado vibracional de maior energia, em seguida ela decai a um nível excitado, e a diferença entre a energia incidente e a espalhada configura a energia vibracional, já no anti-Stokes, a molécula já está em um nível vibracional excitado, provavelmente devido à

temperatura, e após a interação com o fóton, há o decaimento para o estado fundamental, sendo a diferença de energia cedida ao fóton. Desta forma, o modelo quântico aponta que poucas moléculas estão em seu estado vibracional excitado, levando o espalhamento Raman anti-Stokes apresentar menor intensidade que os outros, com o Stokes sendo beneficiado (PACHECO, 2012; SALA, 2008). A Figura 11 esquematiza os fenômenos descritos.

Figura 11 - Esquema do mecanismo de espalhamento, onde  $\nu_0$  (radiação excitante),  $\nu_s$  (radiação espalhada) e  $\nu_v$  (transição vibracional)



Fonte: MILLEN; FARIA; TEMPERINI (2005)

No efeito Raman, o modelo ondulatório também fornece compreensões essenciais a técnica, onde há a formação de um campo elétrico através da radiação eletromagnética incidente, isso causa um momento dipolo induzido na molécula, dependente da polarizabilidade da ligação, ou seja, a facilidade com que dipolos são formados sob ação de um campo externo na molécula. O campo elétrico ( $E$ ), pode ser relacionado com o momento dipolar formado ( $m$ ) e a polarizabilidade ( $\alpha$ ), pela seguinte equação:

$$m = \alpha E \quad (2)$$

Onde  $E$ , é dado por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2), tem-se que:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4)$$

A relação da polarizabilidade  $\alpha$ , e a separação internuclear  $r$  também obtém uma expressão com o momento dipolar induzido, após as devidas manipulações matemáticas, chegando a equação (5):

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{E_0}{2} r_m \frac{d\alpha}{dr} \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_\nu)t] + \frac{E_0}{2} r_m \frac{d\alpha}{dr} \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_\nu)t]$$

Portanto, pode-se observar neste modelo, que o primeiro termo se refere ao espalhamento Rayleigh, por ser apenas dependente da frequência incidente, já o segundo e terceiro termos correspondem ao espalhamento Stokes e anti-Stokes respectivamente. À vista disso, a polarizabilidade desempenha papel essencial para um composto ser ativo no Raman, ao contrário do Infravermelho, que juntas são técnicas semelhantes e complementares, onde é necessário um momento dipolo intrínseco (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os materiais nanométricos, podem apresentar propriedades vantajosas quando são analisados através do efeito Raman, apresentando o que pode ser chamado de Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (*SERS - Surface Enhanced Raman Scattering*), que permite uma intensificação do sinal Raman em moléculas adsorvidas em superfícies metálicas. Este efeito ocorre pelo aumento do campo eletromagnético gerado pelo LSPR, como também uma transferência de carga entre as nanoestruturas metálicas e as moléculas de interesse impregnadas (PEIXOTO; SANTOS; ANDRADE, 2019).

### 4.2.3 Instrumentação

Para aplicar os conceitos do espalhamento Raman através da espectroscopia, o instrumento necessário precisa de três componentes essenciais, sendo eles: a fonte de radiação, sistema de iluminação de amostra e um espectrômetro. Os lasers são os mais usados como fonte, dentre eles, pode-se citar o íon argônio e criptônio, hélio/neônio e laser de diodo. O sistema de iluminação da amostra, compreende a amostragem e coleta da luz, onde pode se ter amostras líquidas, sólidas ou gasosas, e pode apresentar materiais de vidro para cubetas, celas de amostra e placas, até mesmo sondas de fibra óptica. Os espectrômetros utilizados são em grande maioria instrumentos equipados com transformada de Fourier acoplado ou instrumentos multicanais, arrançados de tal forma que somente a porção Stokes do espectro é utilizada (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

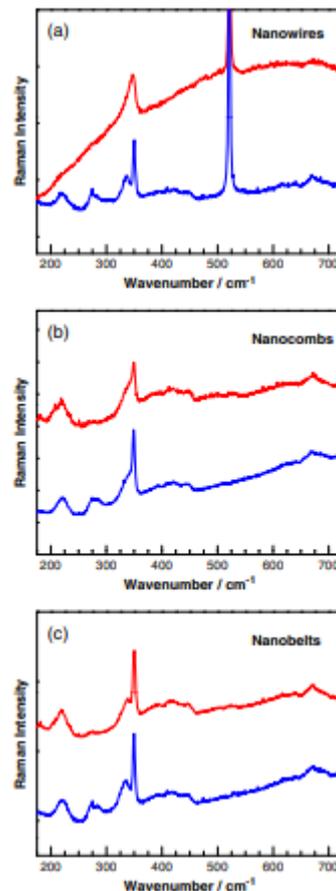
### 4.2.4 Aplicações

O espalhamento Raman, é determinante na caracterização de materiais em várias áreas, incluindo a nanotecnologia. Isso ocorre, pois, através dos espectros obtidos, pode-se

atribuir bandas específicas a formação de nanoestruturas, defeitos e desordem, além de avaliar parâmetros como temperatura, método de síntese, dentre outros, na formação do material (ALESSIO *et al.*, 2015). Pardo *et al.*, (2012), estudou grafites com propriedades ferromagnéticas através da espectroscopia Raman, onde houve a modificação do material, para obter grafite ferromagnético estável a temperatura ambiente, mediante introdução de defeitos e poros a estrutura, por meio da oxidação com Óxido de cobre (CuO), revelados pelo espectro Raman, onde os autores observaram o surgimento de uma banda em  $3480\text{ cm}^{-1}$ , após a análise com laser em  $514,5\text{ nm}$  no grafite modificado.

Diferentes nanoestruturas de um mesmo composto, podem ser analisadas, para avaliação das mudanças que ocorrem em razão de sua forma estrutural (Figura 12), Kim *et al.*, (2012), estudaram e caracterizaram nanofios, nanopentes e nanocintos de Sulfeto de Zinco (ZnS), através de espectroscopia Raman, com irradiação de laser  $632,8$  e  $457,9\text{ nm}$ .

Figura 12 - Espectro Raman obtido de diferentes formas de ZnS



Fonte: KIM *et al.* (2012)

Os resultados obtidos indicam menor razão sinal/ruído em medições com laser de  $457,9\text{ nm}$ , além de haver mais bandas entre  $200 - 300\text{ cm}^{-1}$  para nanofios. O denso

crescimento de nanopentes e nanocintos corrobora com o desaparecimento do pico em  $521 \text{ cm}^{-1}$ . SERS desempenha grande papel em caracterização de pinturas têxteis com valor histórico, onde diversos corantes presentes na amostra são identificados, sendo útil para avaliação da autenticidade da obra (ALESSIO *et al.*, 2015).

### **4.3 Espalhamento Dinâmico de Luz**

#### **4.3.1 Conceitos fundamentais**

Definições já apresentadas sobre o espalhamento de luz se aplicam aqui na técnica de DLS, em especial o espalhamento Rayleigh, porém se faz presente a adição de novas designações.

##### **4.3.1.1 Movimento Browniano**

O movimento Browniano, foi observado primeiramente por Robert Brown, um botânico inglês em 1828. Brown, notou que partículas em suspensão assumiam um movimento imprevisível e sem regularidade, fenômeno estudado posteriormente com o passar do tempo, onde se constatou uma intensificação do movimento com a diminuição do tamanho das partículas, viscosidade do meio, dentre outros parâmetros. A partir de 1860, levou-se em conta o ponto de vista que as colisões das partículas com as moléculas do fluido originavam sua trajetória, elucidada por Einstein décadas mais tarde, quando propôs um tratamento difusivo. Outras abordagens foram desenvolvidas para explicar tal ocorrência, como o procedimento estocástico ou de força flutuante proposto por Paul Langevin, a equação de Fokker-Planck, e as caminhadas aleatórias de Mark Kac, porém não estão na alçada deste trabalho (SILVA; LIMA, 2007).

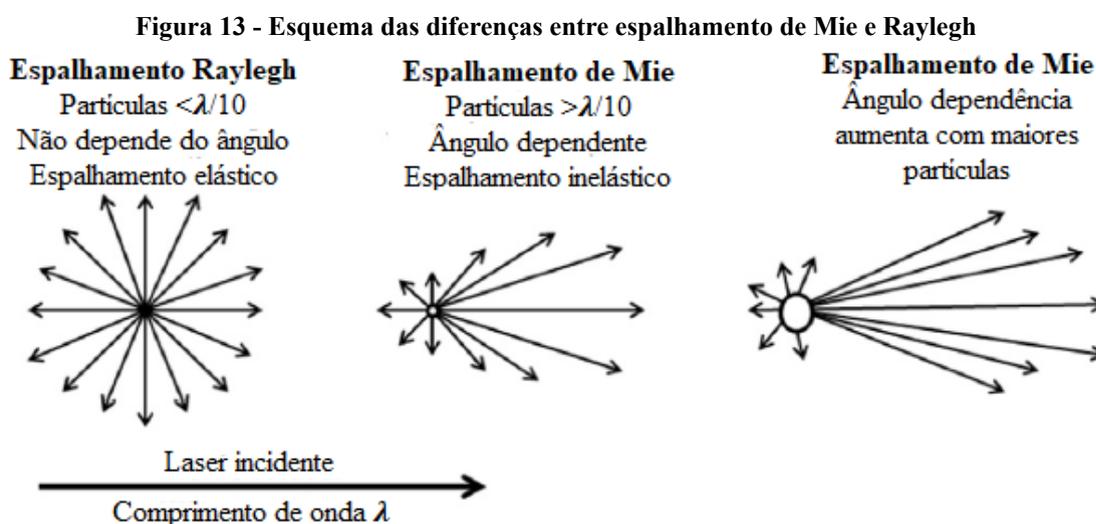
##### **4.3.2 Princípio teórico**

A caracterização de sistemas nanoestruturados, tem como um de seus principais acervos, a medição do diâmetro de tais partículas, propriedade imprescindível que reflete características essenciais do material a ser investigado, como reatividade, estabilidade e eficácia em sua aplicação. Diante disto, o Espalhamento Dinâmico de Luz, atua na

determinação do diâmetro de nanopartículas dispersas em meio líquido, compostas por diferentes tipos de materiais (RAMOS, 2015).

O espalhamento de luz, se faz necessário para apontar o diâmetro da amostra, dado que a flutuação da intensidade da luz espalhada pelas partículas é o princípio base para a análise ocorrer, assim como as informações acerca das dimensões do material serem obtidas. Partículas muito pequenas, precisamente menores que  $1/10$  do comprimento de onda incidente, ou seja,  $\lambda/10$ , espalham fortemente a luz conforme a energia incidente, sem depender do ângulo de incidência, o que caracteriza o espalhamento Rayleigh ou espalhamento elástico da luz. Quando esse limite é excedido, a partícula ultrapassa  $\lambda/10$ , há a predominância do espalhamento anisotrópico de Mie, um espalhamento inelástico, o qual é ângulo dependente e apresenta energia de radiação espalhada desigual em comparação a irradiada (BHATTACHARJEE, 2016).

Na Figura 13, pode-se observar uma ilustração dos tipos de espalhamento presentes, onde o ângulo do laser incidente proporciona influência em partículas maiores que  $\lambda/10$ , o que se intensifica com partículas ainda mais extensas.



Fonte: Adaptada de BHATTACHARJEE (2016)

É importante compreender que a técnica de DLS admite o movimento browniano de partículas dispersas em um meio líquido, como o movimento irregular de pequenas partículas para calcular o coeficiente de difusão, que diz respeito à velocidade com que os centros espalhadores entre as partículas se movimentam, ou seja, a distância entre elas. Partículas pequenas se movimentam de forma mais rápida que partículas maiores, logo, a medida que ocorre o espalhamento de luz, flutuações ocorrem em suas intensidades, com partículas

maiores causando uma menor taxa de flutuação, enquanto partículas menores (que se movem mais rapidamente) causam uma maior variação, o que gera interferências construtivas e destrutivas na energia da luz espalhada, que carrega consigo informações acerca do coeficiente de difusão (RAMOS, 2015).

Desta forma, uma função de autocorrelação se faz necessária, que realiza a correlação das variações de intensidade em função do tempo, expressida abaixo:

$$G(\tau) = 1 + b \cdot e^{-2D_t q^2 \tau} \quad (6)$$

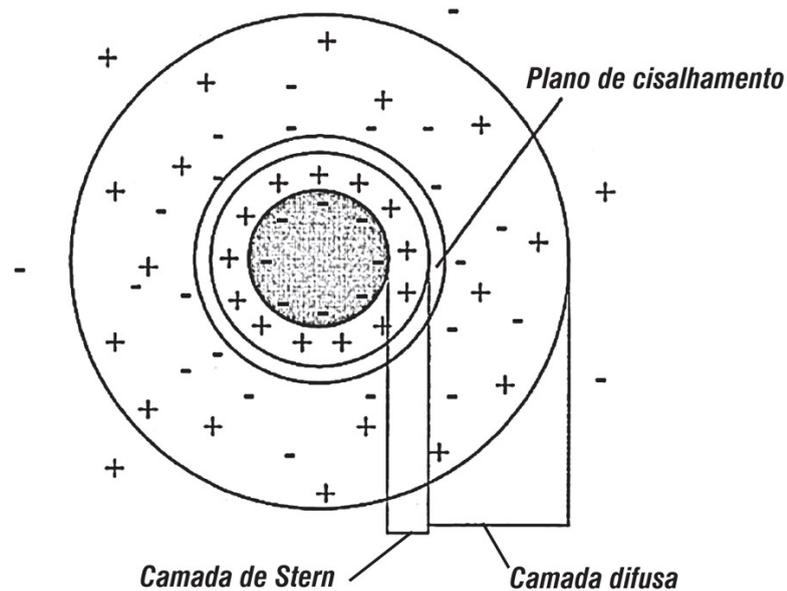
Onde  $b$  é uma constante dependente das configurações ópticas do instrumento,  $D_t$  o coeficiente de difusão translacional, e  $q$  o vetor de dispersão. O instrumento ainda pode calcular outras funções de campo e gerar correlogramas para um melhor resultado, todavia, com o coeficiente de difusão em mãos, pode-se aplicar a equação de Stokes-Einstein, que permite, de fato, o cálculo do raio hidrodinâmico da partícula e assim medir seu diâmetro (BHATTACHARJEE, 2016).

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (7)$$

Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\eta$ , viscosidade absoluta e  $R_H$ , o raio hidrodinâmico.

Um ponto que merece atenção é o potencial Zeta, medida que pode ser realizada juntamente com o diâmetro da partícula em alguns instrumentos para DLS. A teoria da dupla camada elétrica descreve a estrutura da carga superficial em sistemas coloidais, através dela, pode-se inferir que partículas eletroforicamente móveis contém duas regiões em sua estrutura de carga, devido à distribuição não homogênea de íons positivos e negativos próximo à superfície da partícula (ALMEIDA, 2018; LIU; NAIDU; MING, 2013). A Figura 14 ilustra a teoria descrita:

Figura 14 - Representação esquemática da dupla camada elétrica



Fonte: DALTIM (2011)

A primeira região é definida como camada de Stern, composta por contra-íons, ou seja, predominantemente íons com carga oposta a da partícula, logo após se tem a dupla camada difusa, que consiste em ânions e cátions difundidos livremente, havendo queda do potencial elétrico das cargas conforme a distância da superfície carregada aumenta. Presente na camada difusa, há o plano de cisalhamento, cujo potencial é denominado potencial Zeta, que exprime a magnitude das repulsões e atrações eletrostáticas presentes na partícula, além de ser um dos parâmetros essenciais no que concerne a estabilidade coloidal (ALMEIDA, 2018; LIU; NAIDU; MING, 2013), alguns fatores podem influenciar o potencial zeta, como a concentração, pH e força iônica (BHATTACHARJEE, 2016).

### 4.3.3 Instrumentação

Há uma grande variedade de instrumentos para dispersão de luz, que variam conforme a evolução do mercado, porém, em geral, os componentes em comum necessários para o espalhamento dinâmico de luz são: laser, célula de amostra e detector. Existem diversas fontes de laser disponíveis, incluindo as de He-Ne, que apresentam vários comprimentos de onda adequados para diferentes tipos de amostras. É importante que a amostra não absorva o comprimento de onda utilizado. As fontes de He-Ne podem variar de 530 a 830 nm. As cubetas de amostra também podem variar em termos de material e volume, podendo ser feitas

de vidro, plástico ou até mesmo serem descartáveis, com capacidade máxima de 1-2 mL. Por fim, os detectores são equipados com fotodiodos, e variam quanto ao ângulo para melhor eficiência e detecção de retroespalhamento, podendo ser de 90° ou 173°, de forma a apresentar suas respectivas vantagens e desvantagens (BHATTACHARJEE, 2016).

#### 4.3.4 Aplicações

Conhecer o tamanho das partículas que se tem em mãos, é de extrema importância no âmbito científico e também industrial, dado que uma gama de aplicações é atribuída a diferentes tipos de partículas na indústria. Dimensões granulométricas afetam propriedades como aparência e brilho no setor de tintas e pigmentos, além de refletir no sabor, quando se fala da produção de chocolate a partir do cacau, ademais, a determinação de tamanho de partícula tem emprego em materiais cerâmicos e indústria de cimento (ARAÚJO *et al.*, 2019).

A caracterização granulométrica de nanomateriais sintéticos de sílica amorfa (SAS - *Synthetic Amorphous Silica*), foi realizada por Marín *et al.* (2018), através da técnica de DLS, onde a distribuição de tamanho de partícula reflete diretamente no perigo à exposição e inalação, visto que o trato respiratório humano realiza um fracionamento de partículas, onde aglomerados maiores são depositados na região nasofaríngea (5–30  $\mu\text{m}$ ), pequenos aglomerados são parcialmente depositados na região traqueobrônquica (1–5  $\mu\text{m}$ ), e materiais pequenos (<1  $\mu\text{m}$ ) e nanométricos (1–100 nm) podem penetrar na região alveolar do pulmão.

A nanocelulose vem sendo obtida e estudada para diversas finalidades, dessa forma Basso; Vanderlei e Mendes (2023), utilizaram nano e micropartículas de celulose para fabricação de compósitos cimentícios reforçados com fibras de polipropileno (FPP), pois a utilização desses materiais, tem potencial para melhorar a hidratação de compostos cimentícios, assim como desempenho mecânico, resistência, etc. À vista disso, realizou-se uma investigação do processo de dispersão dessas suspensões aquosas, por meio de espalhamento dinâmico de luz, avaliando parâmetros como raio hidrodinâmico e potencial zeta, a fim de encontrar um teor ideal de surfactante adicionado, ressaltando a importância de análise de distribuição de partículas como critério de investigação por meio de DLS.

## **4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

### **4.4.1 Conceitos fundamentais**

#### **4.4.1.1 Microscopia**

A microscopia visa, principalmente, obter-se imagens de objetos, para revelar detalhes não visíveis a olho nu. A investigação de formação dessa imagem, permitiu avanços significativos na microscopia como um todo. Sucintamente, três parâmetros caracterizam a imagem microscópica: aumento, resolução e contraste. O aumento pode ser definido como a relação entre o tamanho da imagem e o objeto, a resolução em um dado sistema óptico, diz respeito à capacidade de separar individualmente detalhes adjacentes de uma imagem, sendo o limite de resolução a menor distância entre dois pontos, em que seja possível discerni-los. Por fim, para a formação da imagem, o contraste ocupa posição essencial, onde a percepção de detalhes está intimamente ligada ao contraste, além da distinção de traços característicos entre a amostra e o plano de fundo (MANNHEIMER, 2002).

#### **4.4.1.2 Propriedades da luz**

Modelos que explicam um grupo de propriedades da luz, são bastante aplicados em microscopia, dado que a luz e as compreensões de ótica, auxiliam no domínio da técnica. Dessa forma, três grandes divisões da óptica são levadas em consideração, sendo elas, óptica geométrica, ondulatória e quântica, que desempenham complementaridade entre si. A óptica ondulatória se destaca quando a microscopia eletrônica entra em pauta, através da compreensão ondulatória da luz, alguns fenômenos podem ser descritos, como reflexão, refração e difração, presentes em microscopia eletrônica (MANNHEIMER, 2002; SILVA, 2007).

Na reflexão, parte da luz é refletida ao encontrar uma superfície, semelhante a um ricochete, já a penetração ou passagem da luz pela interface é chamada de refração, deslocando a direção de propagação inicial. Por fim, na difração, tem-se a passagem da onda eletromagnética por uma fenda estreita ou um obstáculo, produzindo um alargamento ou uma figura de interferência (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

#### 4.4.2 Princípio teórico

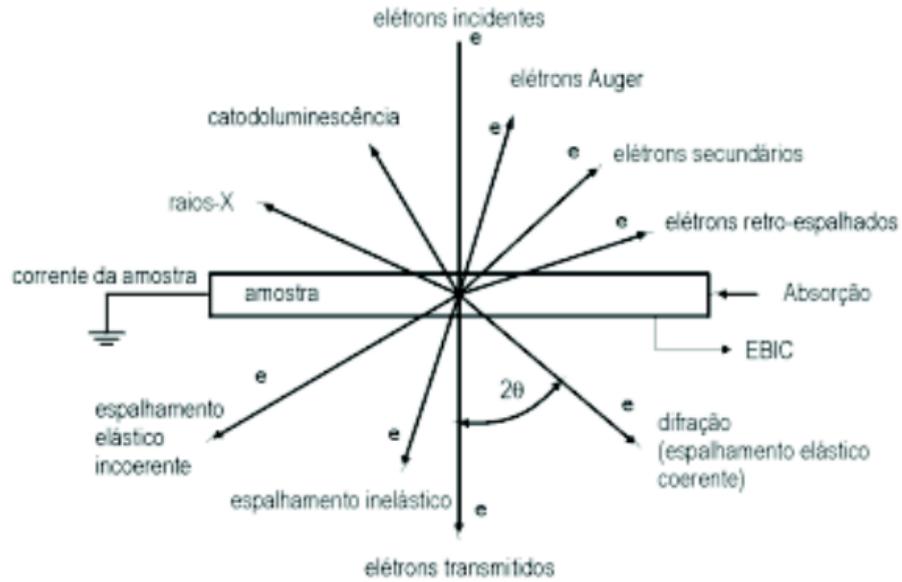
Em linhas gerais, a microscopia eletrônica surge como uma alternativa a microscopia óptica, que por sua vez apresenta limitações restritas à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz em sua resolução. Em um microscópio eletrônico, há a utilização de um feixe de elétrons sob o material, o que proporciona uma maior riqueza em detalhes e resolução, devido seu pequeno comprimento de onda da ordem de Ångstroms, observa-se então uma interação entre elétrons e a amostra, cujo comprimento de onda ( $\lambda$ ), pode ser obtido a partir da massa do elétron ( $m$ ), velocidade ( $v$ ) e a constante de Planck ( $h$ ), igual a  $6.626 \times 10^{-23}$  ergs/sec. (Equação 8). O microscópio eletrônico de transmissão faz parte da classe de microscópios eletrônicos, assim como o microscópio eletrônico de varredura (LEAL, 2000).

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (8)$$

No TEM, ocorre o processo de interação elétrons/amostra, formando a imagem obtida, onde os elétrons sob alta tensão, emitidos por um canhão de elétrons, passam através do material, que não podem ser visualizados diretamente, desta forma, a imagem no TEM é vista através de uma tela fosforescente (LEAL, 2000; RAMOS, 2013).

Com a incidência de elétrons sobre a matéria, haverá sobretudo uma resposta, que com o detector ou sensor apropriado produz sinais, que são utilizados pelas variadas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, com um objetivo de caracterização e obtenção de imagens do sistema em estudo. O feixe de elétrons, acelerados sob alta tensão, produz uma série de efeitos quando incididos sobre uma amostra (Figura 15), dentre eles, pode-se citar: efeitos primários, como espalhamento elástico e inelástico, raios-X, catodoluminescência, elétrons secundários e retroespalhados (emanam da superfície da amostra), elétrons Auger, absorção, etc (MANNHEIMER, 2002).

**Figura 15 - Interação dos elétrons com a matéria**



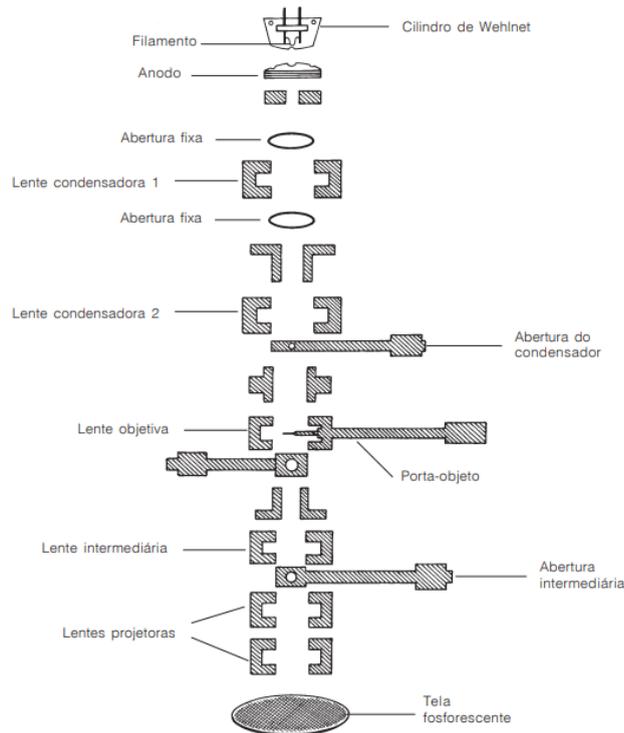
Fonte: MANNHEIMER (2002)

Apesar da vasta quantidade de fenômenos relacionados à interação elétron e amostra, de forma geral, no TEM, detectam-se apenas os sinais gerados através de elétrons transmitidos (MANNHEIMER, 2002).

#### **4.4.3 Instrumentação**

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por um sistema de iluminação, sistema de imagem e sistema de vácuo (LEAL, 2000). Na Figura 16, pode-se observar o esquema geral da coluna do TEM:

**Figura 16 - Esquema geral do TEM**



Fonte: LEAL (2000)

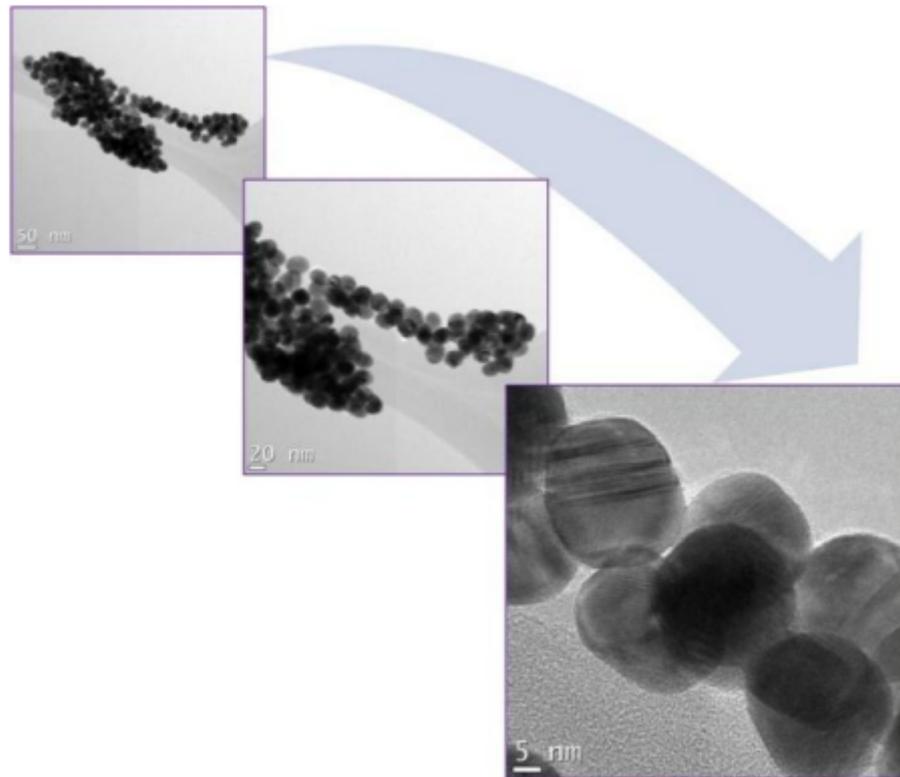
No sistema de iluminação, contém-se o canhão de elétrons e as lentes condensadoras, onde o feixe de elétrons é gerado (electron gun) e ocorre o controle da radiação que chega na amostra, com as lentes desempenhando a função de focar o feixe produzido no espécime, importante ressaltar a ocorrência de um sistema de vácuo, pois somente sob estas circunstâncias e condições, há o deslocamento dos elétrons de forma adequada. Já o sistema de imagem, é composto por lentes objetivas, intermediárias e projetoras, todas de natureza eletromagnética que projetam a imagem na tela de visualização, onde a lente objetiva ocupa papel crucial para posteriormente a imagem ser aumentada e projetada pelas lentes subsequentes. O sistema de porta amostra necessita conter baixa espessura, para que o feixe de elétrons incidente seja efetivo, normalmente isso ocorre em grades de até 3 mm (LEAL, 2000).

#### 4.4.4 Aplicações

Através da formação de imagens, o TEM pode ser aplicado em análise de uma infinidade de materiais, dentre elas pode-se citar os nanomateriais, onde na microscopia eletrônica, estruturas do interior da amostra em alta resolução podem ser visualizadas (SILVA;

FERRI, 2015). Vieira (2012), relatou a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro encapadas com Prata, onde se analisou a geometria e tamanho das partículas através do TEM, por meio das imagens (Figura 17), observam-se as resoluções obtidas de 50 nm, 20 nm e 5 nm, também é possível realizar um histograma com a distribuição de tamanho das partículas.

**Figura 17 - Nanopartículas de Ouro caracterizadas por TEM**



Fonte: VIEIRA (2012)

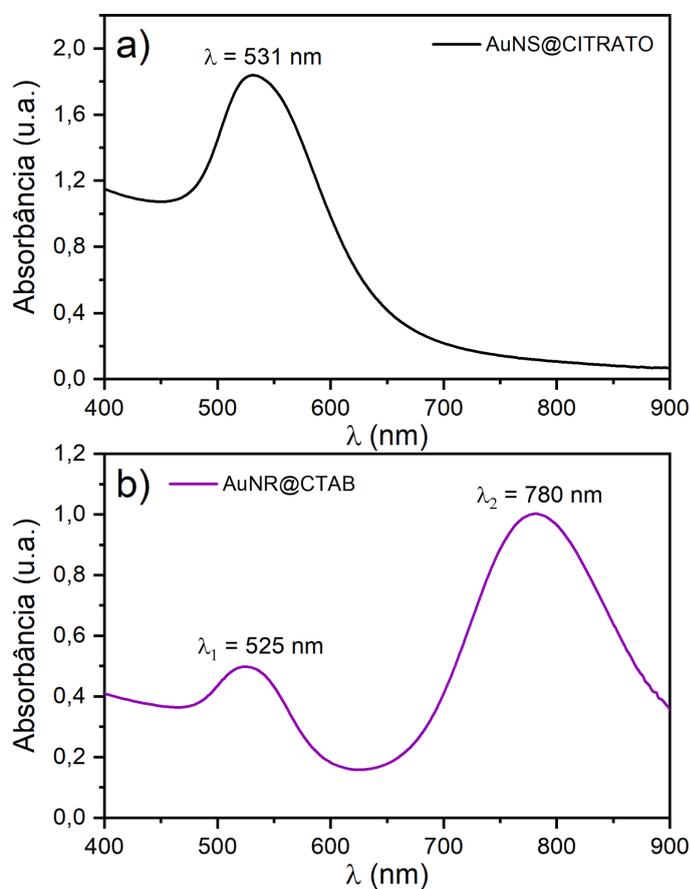
Sabe-se que a estrutura, tamanho e morfologia de nanopartículas influencia diretamente suas propriedades, como aspectos ópticos, eletrônicos e catalíticos, a partir disto, ressalta-se a importância da caracterização de nanomateriais por microscopia eletrônica de transmissão, visto que, através da técnica, permite-se a avaliação precisa das características morfológicas do material, além de análises estatísticas das imagens capturadas em alta resolução, com intuito de avaliar a distribuição de tamanho das partículas na amostra (LEE, *et al.*, 2020).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização das nanopartículas sintetizadas

As nanoesferas e nanobastões de ouro sintetizadas, foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, DLS, espectroscopia Raman e TEM, no intuito de se obter informações acerca do material formado e usufruir da capacidade de análise das técnicas instrumentais e posterior avaliação. Na Figura 18, encontra-se o espectro UV-Vis das nanoesferas e nanobastões de ouro. A partir da imagem, é possível observar que tais partículas apresentam bandas de absorção características na região espectral do UV ao visível, esferas contém uma banda em torno de 530 nm, enquanto bastões exibem bandas em  $\lambda = 525$  e 780 nm. Isso ocorre, pois, os elétrons das partículas esféricas e abastoadas oscilam em frequências diferentes como resposta à incidência eletromagnética, promovendo o fenômeno da ressonância plasmônica, dessa forma, esferas apresentam apenas uma superfície longitudinal, enquanto bastões, longitudinal e transversal (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

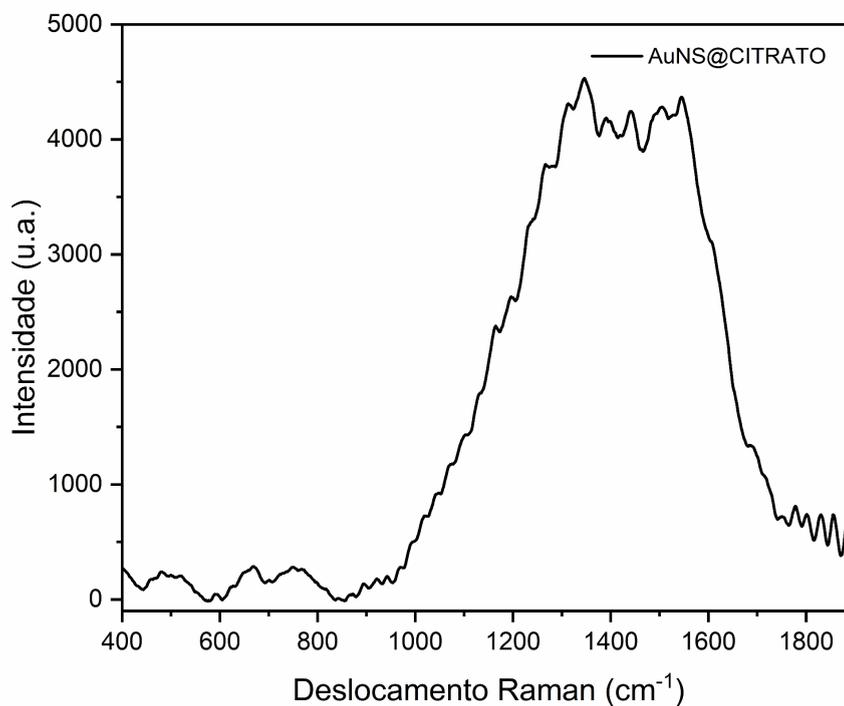
Figura 18 - Espectros de absorção no UV-Vis de (a) esferas e (b) bastões



Fonte: AUTOR (2023)

Outra evidência característica do material formado, pode ser observada através do espectro obtido pela espectroscopia Raman, por meio da identificação de grupos funcionais existentes na superfície da partícula. Na Figura 19, em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , pode-se notar bandas provavelmente particulares de citratos, especificamente do estiramento C-O e deformação O-H das ligações presentes na superfície da nanopartícula (MANDRILE *et al.*, 2020).

**Figura 19 - Espectro Raman para nanoesfera**

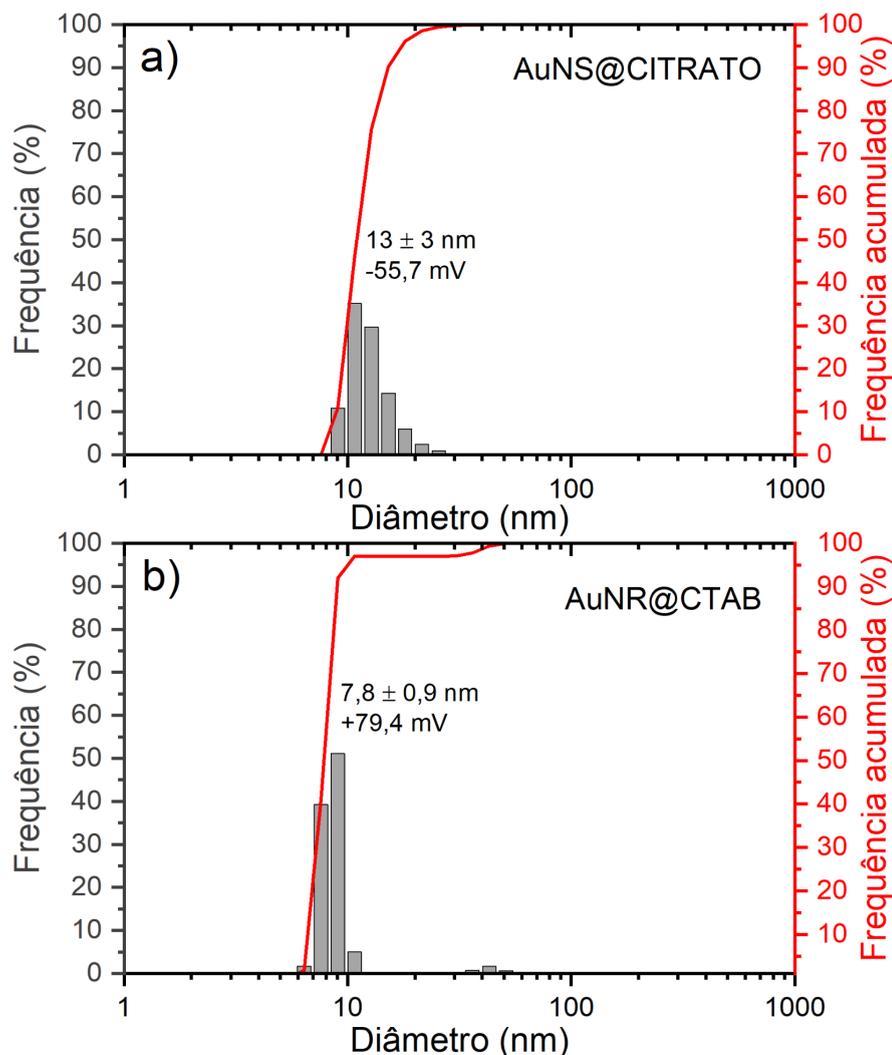


Fonte: AUTOR (2023)

O tamanho de partícula se mostra crucial quando se avalia a aplicabilidade do material, demonstrando ser uma propriedade que influencia em outras características (RAMOS, 2015). Nesse contexto, a técnica de DLS fornece dados fundamentais para o exame da amostra. Os AuNSs e AuNRs medidos por DLS, apresentaram respectivamente um diâmetro de  $13\pm 3\text{ nm}$  e  $7,8\pm 0,9\text{ nm}$ , além de um potencial zeta de  $-55,7\text{ mV}$  para AuNS e  $+79,4\text{ mV}$  para AuNR conforme os dados por DLS, indicando assim uma boa estabilidade, dado que, soluções mais estáveis geralmente apresentam um potencial zeta acima de  $30\text{ mV}$  em módulo (SOLER; PATERNO 2015). Como observado através do potencial zeta, nanopartículas estabilizadas eletronicamente por citrato de sódio, apresentarão carga superficial negativa, pois os íons citratos carregados negativamente, estão adsorvidos em sua superfície, enquanto os nanobastões contém moléculas de CTAB, carregadas positivamente

como estabilizante (CAO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2020). A Figura 20, ilustra os histogramas obtidos por DLS, que indicam a distribuição de frequência do diâmetro encontrado nas amostras analisadas.

Figura 20 - Histogramas de distribuição de frequência para (a) AuNS e (b) AuNR



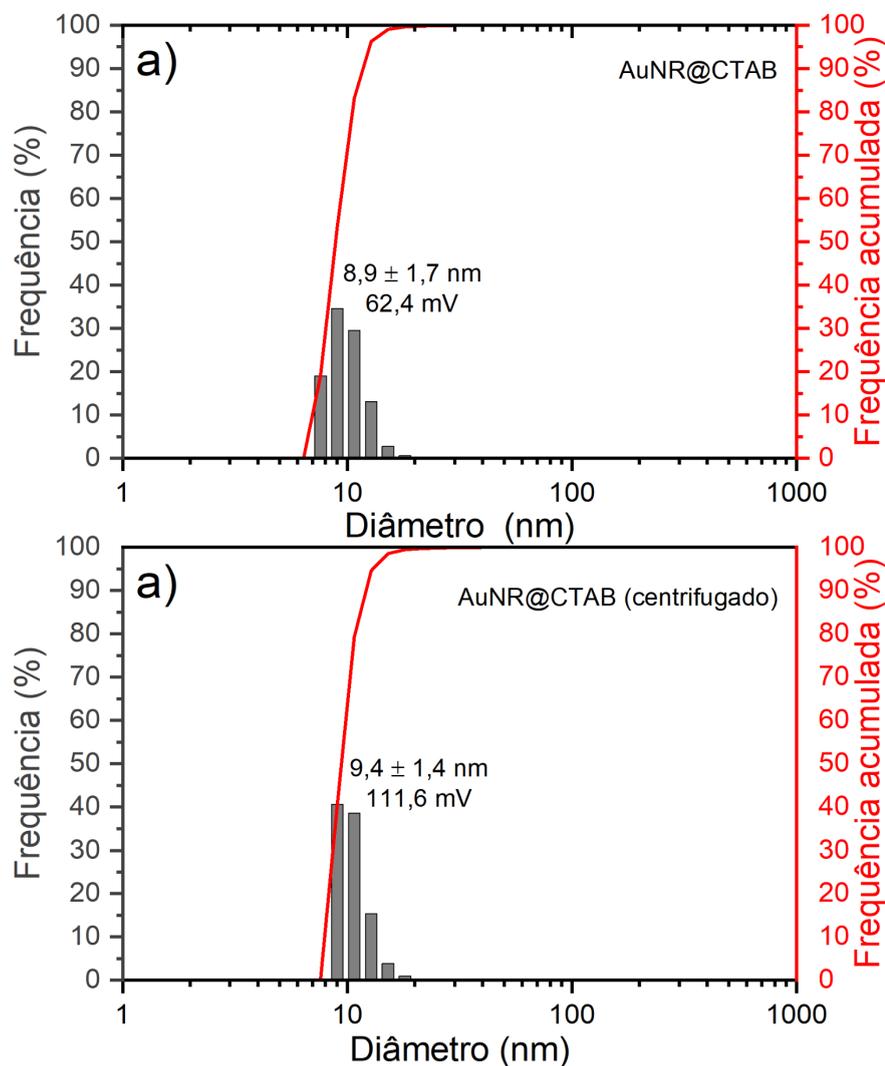
Fonte: AUTOR (2023)

É válido ressaltar que o tamanho relativamente pequeno observado por análises de DLS em bastões, apontando apenas um comprimento, normalmente não indica sua dimensão longitudinal e transversal nem seu diâmetro hidrodinâmico, ou seja, não é uma distribuição de tamanho de partícula real, e sim significa que o coeficiente de difusão rotacional dos nanobastões é equivalente ao coeficiente de difusão de translação de uma partícula esférica de mesmo diâmetro (LIU *et al.*, 2012).

Isso acontece, em razão de apenas o coeficiente de difusão translacional ser determinado pela técnica, enquanto o rotacional somente em algumas exceções, pois

partículas dispersas giram extremamente rápido. Dessa forma, no caso de nanobastões, picos intensos em tamanhos menores podem ser observados, atrelados ao coeficiente de difusão translacional de uma esfera com diâmetro equivalente (LIU *et al.*, 2012; BHATTACHARJEE, 2016), porém a análise se mantém interessante para comparações de distribuição de frequência antes e após lavagens, adições de conectores, centrifugações, modificações na superfície, carga de superfície, etc. Um bom exemplo disto, é a comparação realizada entre AuNRs antes e após sofrer centrifugação e ressuspensão em água, visando a retirada do excesso de CTAB, impurezas e outros íons livres que possam ter ficado em solução após a síntese, e conseqüentemente uma maior estabilidade. Na Figura 21, encontra-se o histograma obtido por DLS antes e após este recurso.

**Figura 21 - AuNR's antes e após centrifugação e ressuspensão em água, onde (a) antes da centrifugação e (b) após**



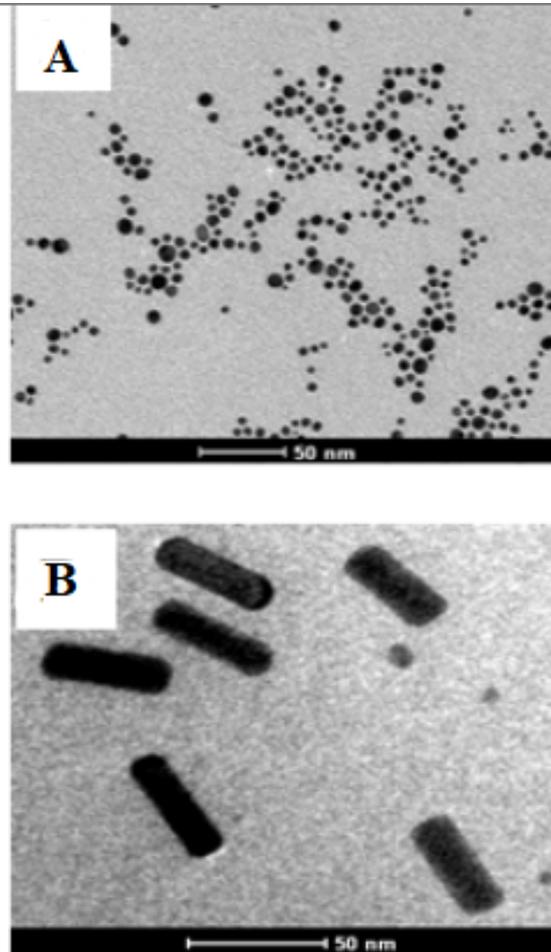
Fonte: AUTOR (2023)

Como indicado, o diâmetro obtido pouco variou, porém, o potencial zeta revelou um valor maior, ou seja, a estabilidade foi aumentada após a centrifugação e ressuspensão em água deionizada. Este fato, provavelmente se deve à variação da força iônica, medida de concentração que relaciona todas as cargas e íons presentes no sistema, dado que com a alteração do meio, a força iônica diminui, havendo uma descompressão da dupla camada elétrica das partículas, tem-se, portanto, uma menor densidade de cargas existentes, o que reflete um aumento no potencial zeta, que está relacionado com um alto potencial de repulsão entre as partículas, impedindo a aglomeração (BHATTACHARJEE, 2016; FAYAD *et al.*, 2014).

A elucidação da forma das partículas sintetizadas, pode ser realizada através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, como pode-se observar na Figura

22:

**Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (A) AuNS e (B) AuNR**



Fonte: Adaptado de ALVES (2020)

Através da imagem, constata-se os formatos esféricos e abastoados atrelados às partículas, que revelam um diâmetro em torno de 13 nm (AuNS) e 45x15 nm (AuNR). Ressalta-se a importância dos parâmetros inerentes a uma boa qualidade de imagem, sendo eles o aumento, resolução e contraste.

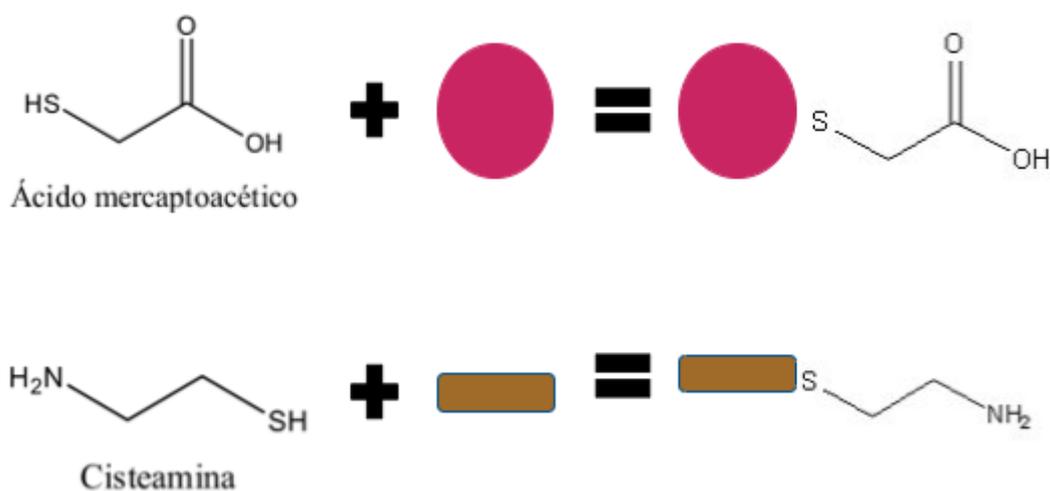
## **5.2 Caracterização das partículas funcionalizadas**

A funcionalização de nanopartículas, envolve a sua modificação de superfície, de tal forma que o processo viabilize propriedades úteis ao material em questão, exibindo grupos funcionais expostos (SANITÀ; CARRESE; LAMBERTI, 2020). Este método vem ganhando atenção em áreas como fotônica e biossensores, especificamente em nanopartículas de ouro, devido suas propriedades plasmônicas referentes ao fenômeno LSPR (ABBAS *et al.*, 2012).

Nesse ínterim, as técnicas de caracterização de absorção no UV-Vis e DLS, se mostraram profundamente úteis. Logo, foram aplicadas, através do monitoramento de dois importantes parâmetros que dão sinais de uma modificação de superfície: ressonância plasmônica e tamanho de partícula, no intuito de executar as técnicas em diferentes situações.

Os conectores utilizados, AMA e CYS, contém o grupo funcional tiól (-SH), suas estruturas e o esquema de ligação com as esferas e bastões podem ser visualizados na Figura 23.

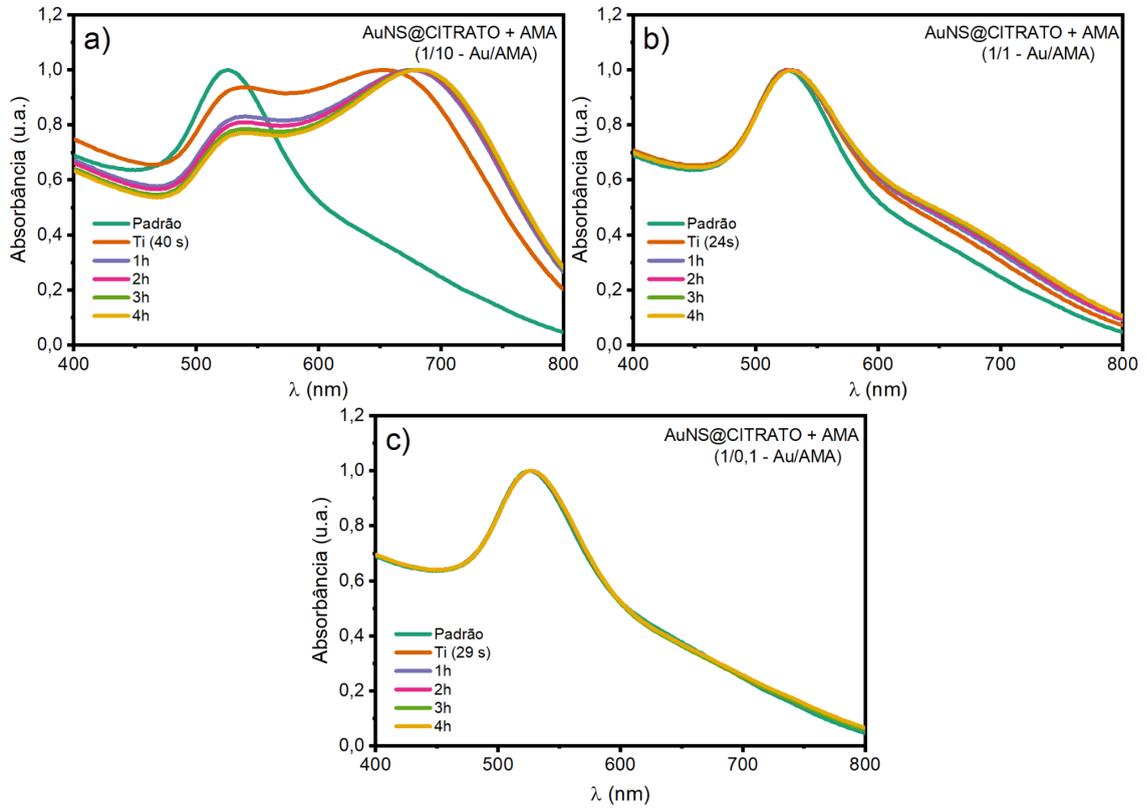
Figura 23 - Esquema de funcionalização em nanopartículas



Fonte: AUTOR (2023)

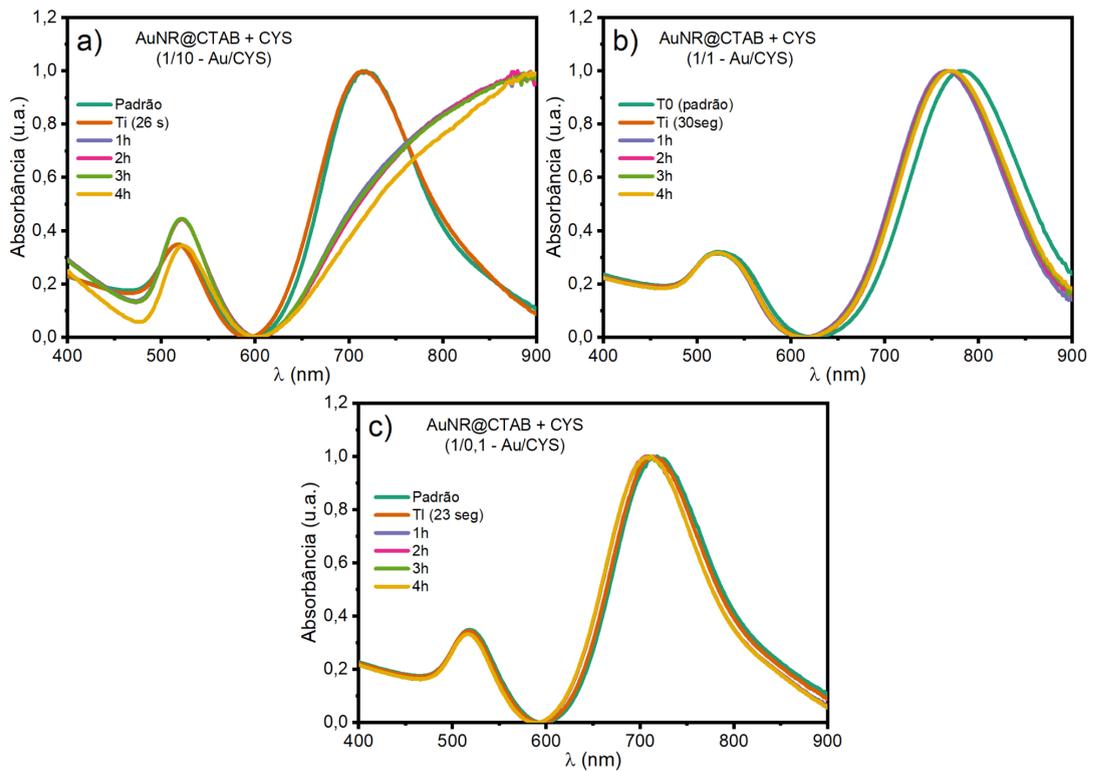
Nos testes de adição de conector monitorado por UV/Vis, três concentrações foram utilizadas, tanto para bastões, quanto esferas, em um período de 4h. Nas Figuras 24 e 25, pode-se observar os respectivos espectros de absorção nas concentrações molares 1/10, 1/1 e 1/0.1 (Au/conector), em uma análise minuciosa dos espectros, nota-se que a proporção 1/10 altera o formato das bandas características das partículas, isso se deve a interação NP e grupo tiol por meio de ligações de hidrogênio, gerando uma cadeia mais extensa na rede de nanopartículas, sugerindo picos com maiores ou menores comprimentos de onda LSPR, modificando o diâmetro da partícula (ABBAS et al., 2011), enquanto a proporção 1/0.1, por não ter quantidade considerável de AMA ou CYS, não apresenta mudanças consideráveis, desta forma, resta apenas a concentração 1/1, onde houve alterações na absorção das NPs, porém há uma preservação maior do estado padrão presente no tempo zero, ou seja, sem adição de composto algum.

**Figura 24 - Testes de modificação de superfície em AuNS. (Mols Au/AMA): (a) 1/10, (b) 1/1 e (c) 1/0.1**



Fonte: AUTOR (2023)

**Figura 25 - Testes de modificação de superfície em AuNR. (Mols Au/CYS): (a) 1/10, (b) 1/1 e (c) 1/0.1**

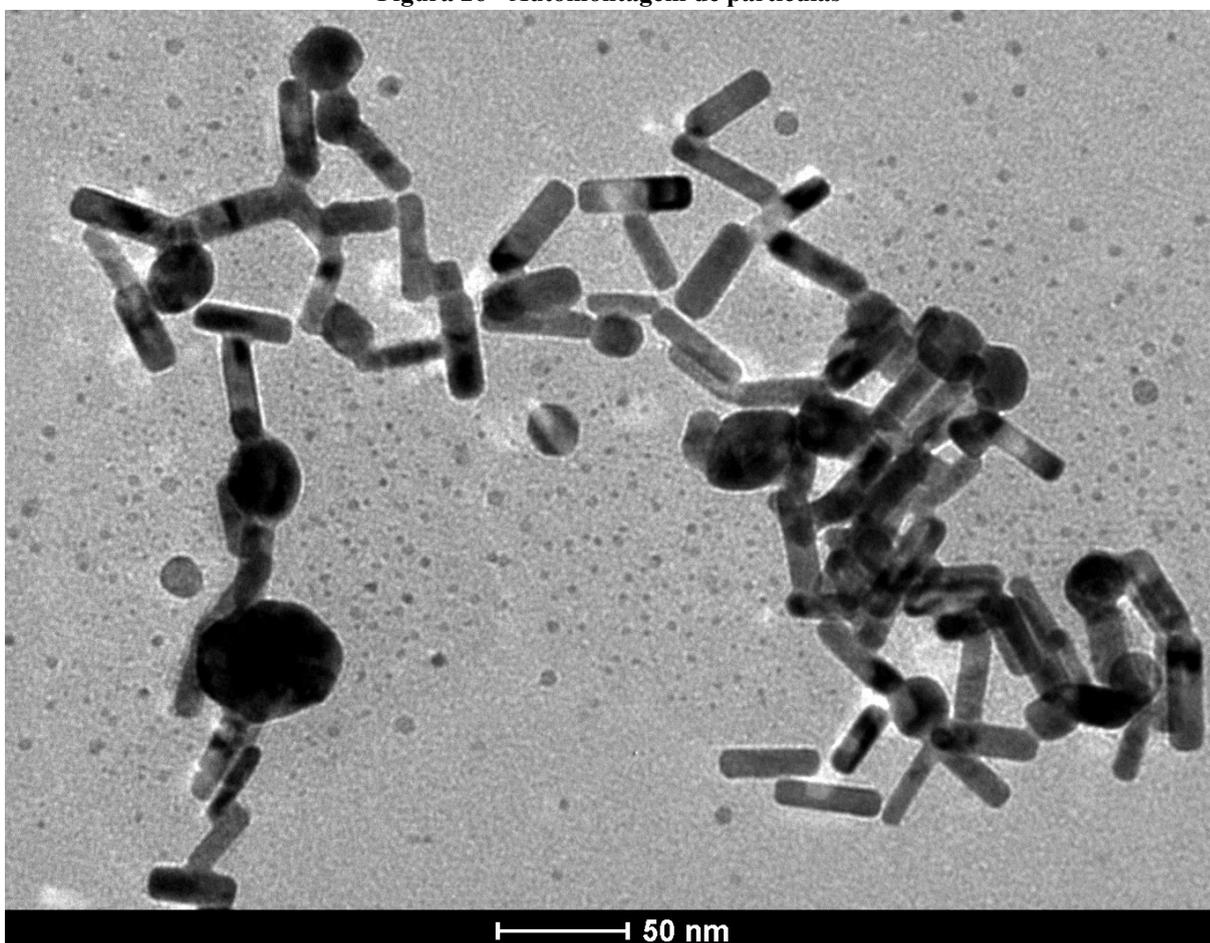


Fonte: AUTOR (2023)

Destaca-se nos testes e estudos realizados, a importância da técnica de caracterização presente numa etapa como a modificação de superfície. Mediante medições por DLS, na concentração 1/1, em até 1h de contato, houve pouca mudança no diâmetro da partícula, permanecendo nos limites do desvio padrão, além do potencial zeta indicar boa estabilidade, sendo de -40,1 mV para AuNS's e de +71,1 mV para AuNR's.

Nanopartículas funcionalizadas, acrescidas de demais etapas, podem apresentar um certo nível de organização, denominado automontagem (Figura 26) (OLIVEIRA, 2020), que não estão no escopo deste presente trabalho. Todavia, salienta-se a microscopia eletrônica de transmissão como peça fundamental na observação do nível organizacional dessas partículas.

**Figura 26 - Automontagem de partículas**



Fonte: AUTOR (2023)

Por meio da imagem, identifica-se através de TEM de um teste realizado que apresenta um certo estágio de arranjos automontados, onde pode-se observar níveis de interações preferenciais entre extremidade de bastões e esferas, apesar de também ser possível visualizar desordens no meio.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo das técnicas de caracterização propostas foi realizado com eficácia, promovendo um conhecimento agregado de conceitos, princípios e exercício de fundamentos relacionados à espectroscopia de absorção no UV e visível, espectroscopia Raman, espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica de transmissão, possibilitando a obtenção do emprego em nanopartículas de ouro, sintetizadas com êxito a partir do método de síntese adotado, através da abordagem bottom-up e adaptações realizadas em metodologias presentes na literatura. Testes de modificação de superfície foram efetuados, onde foi observado mudanças atreladas às partículas. Em todo o estudo, avaliaram-se parâmetros como: tamanho de partícula, mudança de absorção LSPR, estabilidade, presença de grupos funcionais e morfologia da partícula.

Ademais, nanotecnologia e nanociência, faz-se presente como alvo de discussão e estudos em todo o mundo. Embora o emprego de conectores que permitam a funcionalização de nanopartículas fora efetuado, faz-se necessário a continuidade de estudos que viabilizem de fato tal objetivo. Anseia-se que os conceitos e fundamentos elucidados neste presente trabalho acerca de variadas técnicas de caracterização prossigam na tomada de tal propósito, para que aplicações em linhas de pesquisa como catálise, automontagem dentre outras sejam alcançadas. Para isto, segue-se como sugestão, maiores investigações em espectroscopia Raman, outras técnicas complementares, como infravermelho, além de influências do meio, como o pH.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, A.; TIAN, L.; KATTUMENU, R.; HALIM, A.; SINGAMANENI, S. Freezing the self-assembly process of gold nanocrystals. **Chem. Commun.** p. 1677-1679. 2012.

AGILENT. UV-Vis & UV-Vis-NIR Spectroscopy. 2023. Disponível em: <https://www.agilent.com/en/support/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-spectroscopy-spectrophotometer-basics>. Acesso em: 23 maio 2023.

ALESSIO, P.; AOKI, P. H. B.; FURINI, L. N.; ALIAGA, A. E.; CONSTANTINO, C. J. L.. Técnicas espectroscópicas de caracterização de nanomateriais. In: RÓZ, Alessandra Luzia da. *et al* (org.). **Nanoestruturas: princípios e aplicações: técnicas de nanocaracterização**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. Cap. 3. p. 77-112.

ALMEIDA, M. R. B. de. ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE CARREGAMENTO ELÉTRICO DA INTERFACE SUPERFÍCIE-DISPERSÃO EM NANOCOLOIDES MAGNÉTICOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS CORESHELL DO TIPO CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Faculdade Unb Planaltina, Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

ALVES, Monyque da Silva. **Preparação de sistemas nanoestruturados por processos de automontagem, empregando nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos como blocos de construção**. 2022. 32 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

ARAÚJO, D. T.; VIEIRA, G. J. L.; FIGUEIREDO, A. C. C.; FARIAS, A. F. F. **Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula**. Anais IV CONAPESC... Campina Grande: Realize Editora, 2019.

BALOGH, T. S.; VELASCO, M. V. R.; PEDRIALI, C. A.; KANEKO, T. M.; BABY, A. R. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, [S.L.], v. 86, n. 4, p. 732-742, ago. 2011.

BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal Of Controlled Release**, [S.L.], v. 235, p. 337-351, ago. 2016.

BHUSHAN, B. **Handbook of Nanotechnology**. Nova Iorque: Springer, 2004. 1222 p.

BERTI, L. A.; PORTO, L. M.. **Nanossegurança: guia de boas práticas em nanotecnologia para fabricação e laboratórios**. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 240 p.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R.. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, [S.L.], v. 26, n. 6, p. 913-921, dez. 2003.

CAO, J.; GALBRAITH, E. K.; SUN, T.; GRATTAN, K. T.V.. Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 169, p. 360-367, jul. 2012.

COMMISSION INTERNACIONAL DE L'ECLAIRAGE (Viena). **CIE Position Statement on Ultraviolet (UV) Radiation to Manage the Risk of COVID-19 Transmission**. 2020. Disponível em:

<https://cie.co.at/files/CIE%20Position%20Statement%20-%20UV%20radiation%20%282020%29.pdf>. Acesso em: 10 maio 2023.

CHENG, X.; ZHONG, J.; MENG, J.; YANG, M.; JIA, F.; XU, Z.; KONG, H.; XU, H. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersing in Water and Association with Biological Effects. **Journal Of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2011, p. 1-12, 2011.

DALTIN, Decio. **Tensoativos**: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011. 330 p.

DIAS, R. da S.; OLIVEIRA, A. F. Uma análise das investigações históricas sobre a luz e o entendimento das cores. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 1-14, 17 abr. 2022.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. 296 p. Tradução de: Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos.

FARADAY, M.. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London**, [S.L.], v. 147, p. 145-181, 31 dez. 1857. The Royal Society.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W.. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2003. 434 p.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, R.. **Fundamentos de física**: óptica e física moderna. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012. 400 p. (vol 4). Tradução de: Ronaldo Sérgio de Biasi.

HARRIS, D. C.. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2010. 898 p. Tradução de: Júlio Carlos Afonso e Oswaldo Esteves Barcia.

KIM, J. H.; RHO, H.; KIM, J.; CHOI, Y-J.; PARK, J-G.. Raman spectroscopy of ZnS nanostructures. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 906-910, 20 mar. 2012.

KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V.; SILVA, P. P. M. da. Physiological and Environmental Aspects of Photosynthesis. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 56-73, nov. 2015.

KRAPAS, S.; SANTOS, P. A. M. dos. Modelagem do espalhamento rayleigh da luz com propósitos de ensino e de aprendizagem. **Cad. Brás. Ens. Fís.**, Niterói, v. 19, n. 3, p. 341-350, dez. 2002.

LEAL, L. H. M. Fundamentos da Microscopia. Rio de Janeiro: Eduerj, 2000. 128 p.

LEE, B.; YOON, S.; LEE, J. W.; KIM, Y.; CHANG, J.; YUN, J.; RO, J. C.; LEE, J.; LEE, J. H. Statistical Characterization of the Morphologies of Nanoparticles through Machine

Learning Based Electron Microscopy Image Analysis. **Acs Nano**, [S.L.], v. 14, n. 12, p. 17125-17133, 24 nov. 2020.

LIMA, L. S. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-2, 30 dez. 2013.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B.. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 911-921, 23 nov. 2011.

LIU, Helin; PIERRE-PIERRE, Nickisha; HUO, Qun. Dynamic light scattering for gold nanorod size characterization and study of nanorod–protein interactions. **Gold Bulletin**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 187-195, 20 set. 2012.

LIU, Yanju; NAIDU, Ravendra; MING, Hui. Surface electrochemical properties of red mud (bauxite residue): zeta potential and surface charge density. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 394, p. 451-457, mar. 2013.

MANDRILE, L.; CAGNASSO, I.; BERTA, L.; GIOVANNONZI, A. M.; PETROZZIELLO, M.; PELLEGRINO, F.; ASPROUDI, A.; DURBIANO, F.; ROSSI, A. M.. Direct quantification of sulfur dioxide in wine by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 326, p. 127009, out. 2020.

MANNHEIMER, W. A.. **Microscopia dos Materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002. 221 p.

MARÍN, R. R.; BABICK, F.; LINDNER, G.; WIEMANN, M.; STINTZ, M. Effects of Sample Preparation on Particle Size Distributions of Different Types of Silica in Suspensions. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 8, n. 7, p. 454, 21 jun. 2018.

MATOS, S.P. **Técnicas de análise química**: métodos clássicos e instrumentais. São Paulo: Érica, 2015. 144 p.

MENDES, A. R.; VANDERLEI, R. D.; BASSO, M. A. Análise do processo de dispersão da nanocelulose cristalina para a produção de compósitos cimentícios. **Ambiente Construído**, [S.L.], v. 23, n. 1, p. 183-196, jan. 2023.

MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A. de; TEMPERINI, M. L.A.. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 289-295, mar. 2005.

NEVES NETO, A. V.; DRUMOND, K. N.; LUBIANA, A.; SILVEIRA, A. L. S. da; SILVA, F. A. e; MOREIRA, G. N.; MOREIRA JÚNIOR, M. A.; BARROS, P. P. de; OLIVEIRA, M. F. de. Relação entre o uso de telas e o envelhecimento da pele: atualização clínica. **Revista Eletrônica Acervo Saúde**, [S.L.], v. 13, n. 5, p. 1-7, 19 maio 2021.

NIKOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **Chem. Mater.** p. 1957-1962. 2003.

OLIVEIRA, Ícaro Mota. **Estudos sobre interação entre nanopartículas de ouro para o desenvolvimento de nanoestruturas planejadas geradas por automontagem**. 2020. 126 f.

Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020. Cap. 3.

OLIVEIRA, Í. M.; BEZERRA, S. M.; SILVA, M. G. A. da; MENEGHETTI, M. R.. Self-Assembly of Metal Nanoparticles, an Important Process to the Development of New Nanostructured Materials and Devices. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 99-119, 2020.

PACHECO, Laís Henrique. **Estudo do potencial de aplicação de nanopartículas de ouro dispersas em material graxo para detecção de moléculas orgânicas via observação de efeito Raman Intensificado por Superfície (SERS)**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. N.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, K. J.; **Introdução à Espectroscopia**, 1a ed.; Cengage Learning, - Tradução da Quarta Edição Americana: São Paulo, SP, 2010. 700 p.

PARDO, H.; KHAN, N. D.; FACCIO, R.; ARAÚJO-MOREIRA, F.M.; FERNÁNDEZ-WERNER, L.; MAKAROVA, T.; MOMBRÚ, A. W.. Raman characterization of bulk ferromagnetic nanostructured graphite. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 407, n. 16, p. 3206-3209, ago. 2012.

PEIXOTO, L.; SANTOS, J.; ANDRADE, G.. BIOSSENSORES PLASMÔNICOS BASEADOS EM ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE UTILIZANDO NANOBASTÕES DE OURO. **Química Nova**, [S.L.], v. 42, n. 9, p. 1044-1049, out. 2019.

RAMOS, A. P. Espalhamento de luz dinâmico aplicado à caracterização de nanopartículas. In: RÓZ, Alessandra Luzia da. *et al* (org.). **Nanoestruturas: princípios e aplicações: técnicas de nanocaracterização**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. Cap. 4. p. 114-127.

RAMOS, T. M. Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas. 2013. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

RODRIGUES, F.G.F.; BRIZOLA, A.. Radiação de baixa frequência e possível influência nociva a sistemas biológicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. e20180289-1-e20180289-10, jan. 2019.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008. 280 p.

SALAME, P. H.; PAWADE, V. B.; BHANVASE, B. A.. Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials. **Nanomaterials For Green Energy**, [S.L.], p. 83-111, 2018.

SANITÀ, G.; CARRESE, B.; LAMBERTI, A. Nanoparticle Surface Functionalization: how to improve biocompatibility and cellular internalization. **Frontiers In Molecular Biosciences**, [S.L.], v. 7, n. 587012, p. 1-20, 26 nov. 2020.

SANTOS, J.; SANTOS, M.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, [S.L.], p. 1098-1111, 15 jul. 2016.

SILVA, F.W.O. da. A evolução da teoria ondulatória da luz e os livros didáticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 149-159, 2007.

SILVA, J.M.; LIMA, J.A.s.. Quatro abordagens para o movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S. L.], v. 29, n. 1, p. 25-35, 2007.

SILVA, M.A.P.; FERRI, F.A. Microscopia eletrônica de varredura. In: RÓZ, Alessandra Luzia da. *et al* (org.). **Nanoestruturas: princípios e aplicações: técnicas de nanocaracterização**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. Cap. 1. p. 02-42.

SIMÕES, F. R.; TAKEDA, H. H.. Conceitos e princípios básicos. In: RÓZ, Alessandra Luzia da *et al* (org.). **Nanoestruturas: princípios e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. p. 3-37.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução de Ignez Caracelli *et al*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOLER, M. A. G.; PATERNO, L. G. Nanomateriais magnéticos. In: RÓZ, Alessandra Luzia da *et al* (org.). **Nanoestruturas: princípios e aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. p. 174-221.

THE BRITISH MUSEUM. **The Lycurgus Cup**. Disponível em: [https://www.britishmuseum.org/collection/object/H\\_1958-1202-1](https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1). Acesso em: 05 fev. 2023.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J.. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Royal Society of Chemistry**. p. 55-75. 1951.

USKOKOVIĆ, V.. Nanotechnologies: what we do not know. **Technology In Society**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 43-61, jan. 2007.

VAZ, R.; VIEIRA, K. O.; MACHADO, C. E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.. PREPARATION OF CARBON DOTS AND THEIR OPTICAL CHARACTERIZATION: an experiment of nanoscience for undergraduate course. **Química Nova**, [S.L.], v. 38, n. 10, p. 1366-1373, set. 2015.

VIEIRA, Laís de Souza. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro encapadas com prata**. 2012. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Arquitetura e Urbanismo, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2012.

WILSDON, J.. The politics of small things: nanotechnology, risk, and uncertainty. **Ieee Technology And Society Magazine**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 16-21, 2004.

ZARBIN, A. J. G.. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 1469-1479, dez. 2007.