
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Instituto de Química



Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES

Larissa Otubo

Química de Nanoestruturas: Funcionalização de Nanopartículas Metálicas e Nanotubos de Carbono

Tese apresentada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutora em Química (Área de concentração: Química Inorgânica)

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

**Campinas, SP
Fevereiro/2009**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Ot9q	<p>Otubo, Larissa. Química de nanoestruturas: funcionalização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono / Larissa Otubo. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Oswaldo Luiz Alves.</p> <p style="text-align: center;">Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Nanopartículas de ouro. 2. Nanotubos de carbono de paredes simples. 3. Tiol. 4. Amina. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	--

Título em inglês: Chemistry of nanostructures: functionalization of metallic nanoparticles and carbon nanotubes

Palavras-chaves em inglês: Gold nanoparticles, Single-walled carbon nanotubes, Thiol, Amine

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Oswaldo Luiz Alves (orientador), Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Adley Forti Rubira (IQ-UEM), Paulo Sergio Santos (IQ-USP)

Data de defesa: 19/02/2009

Dedico esta Tese
aos meu pais, Lúcia e Jorge,
e ao meu irmão, Fabio,
pelo apoio, amor e carinho.

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alves, pelo apoio e orientação.

Ao querido amigo Odair por tudo!

Aos meus colegas do LQES: Carolina, Natália, Luciana, José Matheus, Flávio, Diego, Felipe, Vitor, Artur, Raphael, Rafaella e Paulo, pelo companheirismo, amizade e discussões; em especial à Carolina, pelos DRX feitos com muito esmero.

Aos amigos feitos ao longo do tempo de pós-graduação: Odair, Leila, Amadeu, Bugiu (Ricardo), Simone, Carla, Iara, Célia, Ítalo, Zaine, que além da amizade também contribuíram muito cientificamente.

À Carla Veríssimo e Carlos Leite pelas imagens HRTEM e TEM feitas, respectivamente.

A todos os meus amigos, em especial, às minhas amigas de graduação: Gisele, Greice, Lais, Luciana, Telma, Fabiana, Osana e Cassiana, que ainda se fizeram presentes durante esses anos de doutorado; e ao Marcio, pelo companheirismo por todos esses anos.

A todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Claudia, Rachel, e Daniel, pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, pelo treinamento e utilização do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

Ao Laboratório do prof. Nelson Duran pela utilização do equipamento de espalhamento de luz dinâmico, e em especial às amigas Zaine, Ana Paula e Priscila pela amizade e colaboração.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial às professoras Dra. Dalva Lúcia A. de Faria e Dra Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

À Capes, pela bolsa concedida.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais:

Nome: Larissa Otubo

Filiação: Lucia Nakamura Otubo e Jorge Otubo

Nascimento: 07/09/1979 Naturalidade: São Paulo – SP Nacionalidade: Brasileira

Formação acadêmica:

- **Mestrado em Química** (2001 – 2003)

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

Título do projeto: “Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Organo-Inorgânicos: Materiais Poliméricos / Matrizes Porosas de Óxido de Manganês”

- **Bacharelado em Química Tecnológica** (mar/1997 - dez/2003)

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

- **Bacharelado em Química** (mar/1997 - dez/2000)

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

- **Colégio Técnico - Bioquímica** (fev/1994 - dez/1996)

Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” - ETECAP - Campinas - SP.

Produção Científica

- J. S. Macedo, L. Otubo, O. P. Ferreira, I. F. Gimenez, I. O. Mazali and L. S. Barreto, “Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 107 (3), 276-285 (2008).
- O.P. Ferreira, L. Otubo, R. Romano and O.L. Alves “One-dimensional nanostructures from layered manganese oxide”, *Crystal Growth & Design*, Vol. 6 (2), 601-606 (2006).
- Otubo, L., Alves, O.L., “Preparação e Caracterização de Compósitos de Matrizes Porosas de óxido de Manganês e PEO”, trabalho completo publicado em anal do XVI congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Porto Alegre, RS

Participações em congressos:

- Otubo, L., Ferreira, O.P., Alves, O.L., “Interação de Nanopartículas de Au e SWNT funcionalizados com moléculas de *ditiol*”, apresentação oral no II Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008, Curitiba-PR.
 - Otubo, L., Ferreira, O.P., Alves, O.L., “Anchoring of gold nanoparticles on functionalized single-walled carbon nanotubes with dithiol molecules”, in European Materials Research Society Spring Meeting 2008, Estrasburgo, França.
 - Ferreira, O.P, Otubo, L., Aguiar, A.L., Filho, J.M., Filho, A.G.S., Fagan, S., Alves, O.L., “Non-covalent interaction of benzonitrile with single-walled carbon nanotubes”, In: 8th
-

International Conference on the Science and Application of Nanotubes – NT07, 2007, Ouro Preto – MG, Brasil.

- Otubo, L., Alves, O.L., “Study of aggregates of gold nanoparticles passivated by thiol and dithiol molecules”, In: 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry – BMIC, 2006, Fortaleza – CE.
- Otubo, L., Alves, O.L., “Blocos Tridimensionais de Nanopartículas de Ouro espaçadas com 4,4’-tiobisbenzenoditiol – Síntese e Caracterização”, 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2005, Poços de Caldas – MG.
- Otubo, L., Alves, O.L., “Preparação e Caracterização de Compósitos de Matrizes Porosas de óxido de Manganês e PEO”, XVI congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Porto Alegre, RS.
- Ferreira, O.P., Otubo, L., Alves, O.L., “Manganese Oxides nanorods from Na-Birnessite”, 3rd Brazil MRS Meeting, 2004, Foz do Iguaçu – PR.
- Otubo, L., Alves, O. L., “Reações de Intercalação e Troca Iônica de PEO/M ($M=Mg^{2+}$, K^+) na Matriz Lamelar Birnessita seguida de Tratamento Hidrotérmico”, XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2004, Salvador – BA.
- Otubo, L., Alves, O. L., “Preparação e Caracterização do Compósito PEO/Criptomelano”, 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2003, Poços de Caldas – MG.
- Otubo, L., Alves, O. L., “Estudo de Diferentes Preparações de matrizes Porosas de Óxido de manganês”, 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2002, Poços de Caldas – MG.
- Otubo, L., Moran, P. J. S., “Síntese de 3-Bromo- e 3-cloro-1fenil-1,2-propanodiona”, VII Congresso Interno de Iniciação Científica, State University of Campinas – UNICAMP, 2000, Campinas – SP, Brazil.

Outras atividades desenvolvidas

- Participação no Curso de Nanomateriais e Nanotecnologia, USP, São Paulo, 11 a 15 de fevereiro de 2008.
- Participação na Escola de Nanopartículas do Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia, Buenos Aires, Argentina, 29 de maio a 7 de junho de 2006.
- Participação no Programa de Estágio Docente no curso de graduação “Laboratório de Química Geral”, 1^o semestre de 2007, UNICAMP.
- Participação no Curso Teórico e Prático de MALDI-TOF, UNICAMP, Campinas, SP, 16 h de duração, de 12 a 16 de dezembro de 2005.
- Participação no Programa de Estágio Docente no curso de graduação “Laboratório de Química Inorgânica”, 2^o semestre de 2005, UNICAMP.
- Participação no Programa de Estágio Docente no curso de graduação “Química de Sólidos”, 2^o semestre de 2004, UNICAMP.

Resumo

Neste trabalho foram feitas preparações de nanopartículas de ouro passivadas com diferentes moléculas orgânicas (4,4'-tiobisbenzenotiol, benzenotiol, aminotiofenol e tiocolesterol). Tais moléculas possuem cadeias aromáticas mono ou difuncionalizadas, tendo tióis e aminas como grupamentos terminais. Foram estudados parâmetros como tamanho, estabilidade frente à agregação e coalescência, formação de blocos de agregados de nanopartículas conectadas por moléculas bifuncionais, variações das absorções no UV-Vis frente à sua formação e agregação, mostrando a importância das moléculas passivadoras nas propriedades das nanopartículas. Foram estudados também os efeitos causados pelo tratamento hidrotérmico sobre os agregados de nanopartículas passivadas com mono e ditióis. Tal estudo reforçou a importância das moléculas passivadoras na estabilidade das nanopartículas, sendo que o ditiol utilizado foi capaz de impedir o crescimento e coalescência das nanopartículas.

Na segunda parte desta Tese, foram feitas as purificação e modificação química de nanotubos de carbono de parede simples com grupamentos oxigenados, tióis e aminas, visando a sua interação com nanopartículas de ouro. Foram abordados dois métodos de interação dos nanotubos com as nanopartículas de ouro: o *in situ* e o *ex situ*. Tais métodos estão relacionados com a redução do ouro e formação das nanopartículas em presença ou não dos nanotubos modificados, respectivamente. Foi observado que o tipo de grupamento na superfície dos nanotubos e o método de interação influenciaram tanto na quantidade de nanopartículas aderidas aos nanotubos, dado as diferenças de afinidade, quanto na distribuição de tamanho.

Abstract

In this Thesis, passivated gold nanoparticles were prepared with different types of organic molecules (4,4'-thiobisbenzenethiol, benzenethiol, aminethiophenol e thiocolesterol). These molecules have aromatic chains, mono or difunctionalized, with thiols and amines as terminal groups. Some aspects were studied: size, stability against aggregation and coalescence, formation of blocks of nanoparticles, connected through bifunctional molecules, variations of UV-Vis absorption during aggregation, which showed the importance of the passivating molecules on the final properties of the nanoparticles. Hydrothermal treatments were also carried out on the nanoparticles aggregates. Such study reinforced the importance of the passivating molecules on the nanoparticles' stabilization, once the dithiol showed to be capable of preventing the growing and coalescence of the nanoparticles.

In the second part of this work, single-walled carbon nanotubes were purified and chemically modified. The chemical modification on the surface of the carbon nanotubes were done resulting in oxygenated, thiol and amine groups, aiming their interaction with gold nanoparticles. Two methods of interaction of the carbon nanotubes with gold nanoparticles were used: *in situ* and *ex situ*. Such methods are related with the reduction of gold and formation of the nanoparticles in presence or not of the modified nanotubes, respectively. It was observed that the type of surface modification of the nanotubes and the method of interaction influenced not only in the amount of nanoparticles on the surface of the nanotubes, due to different affinity, but also the size distribution.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xxi
Lista de Tabelas.....	xxvii
Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xxix
I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1 ESTUDO DE MATERIAIS EM NANOESCALA.....	1
I.2 NANOPARTÍCULAS DE METÁLICAS.....	4
I.2.1 <i>Um pouco de História</i>	5
I.2.2 <i>Nanopartículas de ouro</i>	6
I.2.3 <i>Síntese de Nanopartículas Metálicas</i>	8
I.2.3.1 Síntese na fase gasosa.....	8
I.2.3.2 Síntese Química.....	9
I.2.4 <i>Formação de monocamadas auto-organizadas</i>	12
I.3 NANOTUBOS DE CARBONO.....	15
I.3.1 <i>Estrutura dos Nanotubos de Carbono</i>	16
I.3.2 <i>Métodos de preparação de nanotubos de carbono</i>	19
I.3.2.1 Descarga por arco.....	19
I.3.2.2 Ablação a laser.....	19
I.3.2.3 Deposição química de vapor.....	20
I.3.3 <i>Funcionalização dos Nanotubos de Carbono</i>	20
I.4 INTERAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	23
II - OBJETIVOS.....	25
III - PARTE EXPERIMENTAL.....	27
III.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	27
III.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS (NPS) DE AU.....	28
III.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS AU MONITORADA POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis.....	29
III.3.1 <i>Reação em duas etapas</i>	29
III.3.2 <i>Formação das Nanopartículas passivadas com TIOB e BZT</i>	30
III.4 EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE AU.....	30
III.4.1 <i>Preparo das Nanopartículas de Au</i>	30
III.4.2 <i>Tratamento Hidrotérmico</i>	31

III.5	MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS SWNT	31
III.5.1	<i>Purificação e Oxidação dos SWNT</i>	31
III.5.2	<i>Reação de tioação dos Nanotubos de Carbono: SWNT-SH</i>	32
III.5.3	<i>Reação dos nanotubos de carbono com 4,4'-diaminodifenilmetano: SWNT-NH₂</i>	32
III.6	INTERAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE AU COM OS NANOTUBOS DE CARBONO.....	33
III.6.1	<i>Interação das Nanopartículas de Au com os Nanotubos de Carbono modificados</i>	33
III.6.1.1	Síntese das nanopartículas de ouro <i>ex situ</i> – sistema bifásico	34
III.6.1.2	Síntese das nanopartículas de ouro <i>in situ</i> – sistema bifásico	35
III.6.1.3	Síntese das nanopartículas de ouro <i>in situ</i> – solução aquosa.....	35
III.7	NOMENCLATURA UTILIZADA NAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DA INTERAÇÃO DE NPS DE AU COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	36
III.8	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	37
III.8.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	37
III.8.2	<i>Difratometria de Raios X</i>	37
III.8.3	<i>Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	38
III.8.4	<i>Análises Térmicas</i>	38
III.8.5	<i>Espectroscopia Raman com Resolução Espacial</i>	39
III.8.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	39
III.8.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	39
III.8.8	<i>Espalhamento de Luz Dinâmico</i>	40
IV	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
IV.1	NANOPARTÍCULAS DE AU	41
IV.1.1	<i>Nanopartículas estabilizadas com 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB)</i>	41
IV.1.1.1	Cinética de Formação das Nanopartículas de Ouro monitorada por UV-Vis.....	45
IV.1.1.2	Espectroscopias Infravermelho e Raman	48
IV.1.1.3	Difratometria de Raios X.....	52
IV.1.1.4	Microscopias Eletrônicas	57
IV.1.1.5	Análise termogravimétrica.....	62
IV.1.1.6	Cinética de formação das Nanopartículas de Au por espectroscopia UV-Vis: Reação em duas etapas	65
IV.1.1.6.1	Sistema AuCl ₄ ⁻ TOA ⁺ → AuNP_TOAB.....	65
IV.1.1.6.2	Sistema AuNP_TOAB + TIOB → AuNP_TIOB	66
IV.1.2	<i>Nanopartículas estabilizadas com Benzenotiol (BZT)</i>	67
IV.1.2.1	Espectroscopia UV-Vis.....	67
IV.1.2.2	UV-Vis <i>in situ</i> da formação de Au-BZT	68
IV.1.2.3	Espectroscopia Raman	72
IV.1.2.4	Difratometria de Raios X.....	73
IV.1.2.5	Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico	75

IV.1.2.6	Microscopias Eletrônicas	76
<i>IV.1.3</i>	<i>Tratamento em Autoclave das Nanopartículas de Au</i>	<i>80</i>
<i>IV.1.4</i>	<i>Nanopartículas estabilizadas com Aminotiofenol (ATF)</i>	<i>86</i>
IV.1.4.1	Espectroscopias FTIR e Raman	87
IV.1.4.2	Difratometria de Raios X	90
IV.1.4.3	Microscopias Eletrônicas	91
<i>IV.1.5</i>	<i>Nanopartículas estabilizadas com Tiocolesterol (TIOC)</i>	<i>94</i>
IV.1.5.1	Espectroscopia UV-Vis	95
IV.1.5.2	Espectroscopias Infravermelho e Raman	96
IV.1.5.3	Difratogramas de Raios X	98
IV.1.5.4	Microscopias Eletrônicas	99
IV.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO E SUA INTERAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE OURO	103
<i>IV.2.1</i>	<i>Purificação e Oxidação dos Nanotubos de Carbono</i>	<i>103</i>
IV.2.1.1	Análise Termogravimétrica e EDS	104
IV.2.1.2	Microscopias Eletrônicas	108
IV.2.1.3	Espectroscopias Raman	110
IV.2.1.4	Espectroscopia Infravermelho	114
<i>IV.2.2</i>	<i>Interação dos Nanotubos de Carbono Oxidados com Ácido Nítrico com Nanopartículas de Ouro</i>	<i>116</i>
IV.2.2.1	Espectroscopia Raman	117
IV.2.2.2	Microscopias Eletrônicas	118
<i>IV.2.3</i>	<i>Modificação Química dos Nanotubos de Carbono: funcionalização com grupamentos amina</i>	<i>120</i>
IV.2.3.1	Espectroscopias Infravermelho e Raman	120
IV.2.3.2	Microscopias Eletrônicas	122
<i>IV.2.4</i>	<i>Interação dos Nanotubos de Carbono modificados com amina com Nanopartículas de Ouro</i>	<i>123</i>
IV.2.4.1	Espectroscopia UV-Vis	124
IV.2.4.2	Espectroscopia Raman	126
IV.2.4.3	Microscopias Eletrônicas	128
<i>IV.2.5</i>	<i>Modificação Química dos nanotubos de carbono: funcionalização com grupamentos tiol</i>	<i>133</i>
IV.2.5.1	Espectroscopias Infravermelho e Raman	133
IV.2.5.2	Microscopias Eletrônicas e EDS acoplado	136
<i>IV.2.6</i>	<i>Interação dos Nanotubos de Carbono modificados com Tiol com Nanopartículas de Ouro</i>	<i>138</i>
IV.2.6.1	Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Espalhamento de Luz Dinâmico	139
IV.2.6.2	Espectroscopia Raman	142
IV.2.6.3	Microscopias Eletrônicas	146
IV.2.6.4	Microscopias Eletrônica de Transmissão	151

V - CONCLUSÕES.....	154
VI - TRABALHOS FUTUROS	159
VII - BIBLIOGRAFIA	160

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA DE BANDAS (A) DO ESTADO MOLECULAR, (B) DE UMA PARTÍCULA DE TAMANHO NANOMÉTRICO COM ESTADOS DE ENERGIA LARGOS, E (C) DE UMA ESTRUTURA DE BANDAS COMPLETAMENTE DESENVOLVIDA CONSISTINDO DE BANDAS S E D (E_F = NÍVEL DE FERMI). ^[4]	3
FIGURA 2: FOTO DE VITRAL DA CATEDRAL DE NOTRE DAME DE ESTRASBOURGO (FRANÇA).	6
FIGURA 3: ESQUEMA DA SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE OURO USANDO A TÉCNICA DE REDUÇÃO EM DUAS FASES DESENVOLVIDA POR BRUST E COL. ^[10]	10
FIGURA 4: ESQUEMA DE (A) UMA NANOPARTÍCULA DE OURO RECOBERTA POR UMA MONOCAMADA DE MOLÉCULAS ESTABILIZADORAS (TIOLADAS) E (B) DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS ESPAÇADA PELAS MOLÉCULAS DE TIOL.	11
FIGURA 5: ESTRUTURA DE OLIGO(FENILETINIL)BENZENOTIÓIS (N=0, 1, 2).	13
FIGURA 6: MODELOS PROPOSTOS PARA O ARRANJO DAS MOLÉCULAS DE (A) BIFENILDITIOI E (B) TERFENILDIMETILDITIOI SOBRE SUBSTRATO PLANO DE AU ^[34]	14
FIGURA 7: FIGURA DOS NANOTUBOS (A) SWNT [□] E (B) MWNT [□]	15
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CAMADA DE GRAFITE (GRAFENO) QUE ORIGINA UM NANOTUBO. [□]	17
FIGURA 9: (A) CAMADA DE GRAFENO MOSTRANDO VETOR QUIRAL C_H E ÂNGULO QUIRAL θ ^[40] . MODELOS DE SWNT: (B) ZIGZAG, (C) <i>ARMCHAIR</i> E (D) QUIRAL [□]	18
FIGURA 10: DEFEITOS TÍPICOS EM UM SWNT: (A) ANÉIS DE 5 OU 6 MEMBROS NA ESTRUTURA DE CARBONO, AO INVEST DE ANÉIS DE 6, LEVANDO À CURVATURA DO TUBO. (B) DEFEITOS DE HIBRIDIZAÇÃO sp^3 (R=H E OH). (C) ESTRUTURA DE CARBONO DANIFICADA POR CONDIÇÕES OXIDATIVAS, RESULTANDO EM LACUNA COM GRUPAMENTOS -COOH. (D) PONTA ABERTA DO SWNT, COM GRUPAMENTOS -COOH TERMINAIS. ^[46]	22
FIGURA 11: ESTRUTURA MOLECULAR DOS TIÓIS UTILIZADOS COMO PASSIVADORES DAS NANOPARTÍCULAS DE AU: (A) BENZENOTIOI, (B) 4,4'-TIOBISBENZENOTIOI, (C) 4-AMINOTIOFENOL, (D) TIIOLESTEROL.	29
FIGURA 12: ESQUEMA DOS TRATAMENTOS E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO E SUAS INTERAÇÕES COM AS NANOPARTÍCULAS DE OURO.	37
FIGURA 13: (A) ESQUEMA DA INTERAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM UM METAL NA FORMA DE ESFERA. O DIPOLO É INDUZIDO E OSCILA EM FASE COM O CAMPO ELÉTRICO DA LUZ INCIDENTE. (B) OSCILAÇÃO TRANSVERSAL E LONGITUDINAL DOS ELÉTRONS EM UM NANOBASTÃO. ^[72]	42
FIGURA 14: ESPECTRO UV-VIS DAS NPs OBTIDAS COM AS RAZÕES AU:TIOB (A) 1:2, (B)1:1 (570 NM), (C) 2:1 (655 NM), (D) 3:1 (573 NM), E (E) 4:1 (620 NM).	44
FIGURA 15: ESPECTROS UV-VIS OBTIDOS NOS PRIMEIROS 5 MIN DE REAÇÃO DE REDUÇÃO DO TETRACLORO AURATO III PARA AS DIFERENTES RAZÕES AU:TIOB E NO <i>INSET</i> , GRÁFICOS DE INTENSIDADE DE ABSORÇÃO EM 550 NM EM FUNÇÃO TEMPO.	46

FIGURA 16: ESPECTROS FTIR OBTIDO POR ATR DO (A) TOAB, (B) 4,4'-TIOBISBENZENOTIOL, E DAS NPs DE AU ESTABILIZADAS COM TIOB NAS DIFERENTES RAZÕES AU:TIOB: (C) 4:1, (D) 3:1, (E) 2:1, (F) 1:1 E (G) 1:2.....	49
FIGURA 17: ESPECTROS RAMAN DO (A) TIOB E DAS NPs OBTIDAS NAS DIFERENTES RAZÕES: (B) 4:1, (C) 3:1, (D) 2:1, (E) 1:1 E (F) 1:2 (SENDO QUE B,C,D,E E F ESTÃO NA MESMA ESCALA).....	51
FIGURA 18: ESTRUTURAS (A) CUBOCTAEDRO, (B) OCTAEDRO TRUNCADO, (C) ICOSAÉDRICA E (D) DECAÉDRICA.....	53
FIGURA 19: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X (A) DE BAIXO ÂNGULO DAS NPs AU:TIOB E (B) NA REGIÃO DE 5 A 90 ° EM 2 θ DO (A) PADRÃO DO AU BULK (FCC – JCPDS: 04-0784), DAS NPs OBTIDAS NAS RAZÕES AU:TIOB: (B)4:1, (C) 3:1, (D)2:1 E (E) 1:1.....	55
FIGURA 20: SEM DAS NPs AU:TIOB: (A) 1:2 (150 NM- 1 μ M), (B) 1:1 (220-330 NM), (C) 2:1 (300-500 NM), (D) 2:1 INCLINAÇÃO DE 50°, (E) 3:1 (200-350 NM) E (F) 4:1 (200-350NM).....	58
FIGURA 21: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DAS NPs NAS DIFERENTES RAZÕES AU:TIOB. D1:1 = 2,5 \pm 0,35 NM.....	60
FIGURA 22: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (EIXO ESQUERDO) E TERMO-DIFERENCIAL (EIXO DIREITO) DAS NPs AU:TIOB = 3:1.....	63
FIGURA 23: IMAGEM SEM DO FILME POROSO OBTIDO DO AQUECIMENTO DAS NPs DE AU:TIOB = 3:1 A 800 °C.....	64
FIGURA 24: (A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA A CINÉTICA DE FORMAÇÃO DAS AuNP_TOAB; (B) GRÁFICO DE ABS (EM 520 NM) VERSUS TEMPO (EM MINUTOS).....	66
FIGURA 25: (A) ESPECTROS UV-VIS DAS AuNP_TOAB EM TOLUENO APÓS ADIÇÃO DE SOLUÇÃO DE TIOB; (B) ILUSTRAÇÃO DA MUDANÇA DE COLORAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NPs DE AU APÓS A ADIÇÃO DE TIOB.....	67
FIGURA 26: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS NPs PASSIVADAS COM BENZENOTIOL NAS RAZÕES AU:BZT (A)1:2, (B) 1:1, (C) 2:1, (D) 3:1 E (E) 4:1.....	68
FIGURA 27: (A) GRÁFICO DA ABSORÇÃO (EM 520 NM) VERSUS TEMPO (MIN) PARA AS RAZÕES AU:BZT (A) 1:2, (B) 2:1 E (C) 4:1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS ADQUIRIDOS A CADA 5 MINUTOS APÓS O INÍCIO DA REDUÇÃO DO Au ³⁺ NA FORMAÇÃO DAS NPs NAS DIFERENTES RAZÕES AU:BZT UTILIZADAS: (B) 1:2, (C) 2:1 E (D) 4:1.....	69
FIGURA 28: ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DE SOLUÇÕES DE BZT EM TOLUENO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	71
FIGURA 29: ESPECTROS RAMAN DO (A) BZT, E DAS NPs NAS RAZÕES AU:BZT (B)1:2, (C) 1:1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1.....	73
FIGURA 30: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS NPs PASSIVADAS COM BZT (A) NA REGIÃO DE 1,4 A 10 ° EM 2 θ , E (B) NA REGIÃO DE 5 A 90 ° EM 2 θ NAS RAZÕES AU:BZT, (A)1:2, (B) 1:1, (C) 2:1, (D) 3:1, (E) 4:1 E (F) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO AU FCC.....	74

FIGURA 31: IMAGENS SEM DAS NPs PASSIVADAS COM BZT NAS DIFERENTES RAZÕES AU:BZT (A) 1:2, (B) 1:1 (C) 2:1, (D) 3:1, (E) 4:1.....	77
FIGURA 32: TEM DA NP AU:BZT 1:2 (A) EM H ₂ O E (B) EM ETANOL; (C) 2:1 EM H ₂ O; (D) 4:1 EM H ₂ O E (E) 4:1 EM H ₂ O APÓS EFEITO DO FEIXE DE ELÉTRONS	78
FIGURA 33: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS NANOPARTÍCULAS DE AU PASSIVADAS COM BZT (—) ANTES E (---) DEPOIS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS RAZÕES AU:TIOB (A) 2:1 E (B) 4:1.....	80
FIGURA 34: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS NANOPARTÍCULAS DE AU PASSIVADAS COM BZT (—) ANTES E (---) DEPOIS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS RAZÕES AU:TIOB (A) 2:1 E (B) 4:1.....	81
FIGURA 35: (A) ESPECTROS UV-VIS E (B) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS NANOPARTÍCULAS DE AU PASSIVADAS COM TIOB (—) ANTES E (---) DEPOIS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.	82
FIGURA 36: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DA AU:TIOB 4:1 (A) ANTES E (B) APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO (MESMO AUMENTO); (C) E (D) AU:TIOB 4:1 APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM MAIOR MAGNIFICAÇÃO (HR-TEM).	83
FIGURA 37: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DAS NPs PASSIVADAS COM BZT AU:TIOB 2:1 (A) ANTES E (B) APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E AU:TIOB 4:1 (C) ANTES E (D) APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO; NPs PASSIVADAS COM TIOB AU:TIOB 2:1 (E) ANTES E (F) APÓS TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	84
FIGURA 38: GRÁFICOS DA RAZÃO ATÔMICA AU/S PARA AS DIFERENTES AMOSTRAS NANOPARTÍCULAS DE AU PASSIVADAS COM BZT NAS RAZÕES (A) 2:1E (B) 4:1E (C) TIOB NA RAZÃO 4:1, (—) ANTES E (---) DEPOIS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO.....	85
FIGURA 39: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS NPs PASSIVADAS COM ATF.....	87
FIGURA 40: ESPECTROS FTIR DO (A) ATF PURO, E DAS NANOPARTÍCULAS DE AU OBTIDAS NAS RAZÕES AU:ATF (B) 1:2, (C) 1;1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1.	88
FIGURA 41: ESPECTROS RAMAN DO (A) ATF E DAS NPs PASSIVADAS COM ATF NAS RAZÕES AU:ATF (B)1:2, (C) 1:1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1.	89
FIGURA 42: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NPs PASSIVADAS COM ATF NAS RAZÕES AU:ATF (A) 1:1 (BAIXO ÂNGULO) E (B) 3:1 (BAIXO ÂNGULO) (C)1:2, (D) 1:1, (E) 2:1, (F) 3:1 E (G) 4:1 (H) PADRÃO DO AU BULK (FCC – JCPDS: 04-0784).	90
FIGURA 43: IMAGENS DE SEM DAS NPs AU:ATF NAS DIFERENTES RAZÕES (A) 1:2, (B) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS DA AMOSTRA 1:2, (C) 1:1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1 (G) 4:1.....	93
FIGURA 44: MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS AU:ATF (A) 1:2, (B) 1:2 (IMAGEM DE ELÉTRONS DE 25 eV), (C) 2:1 E (D) 4:1.	94
FIGURA 45: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA SUSPENSÃO DAS NPs DE AU: TIOB (A) 1:2, (B) 1:1, (C) 2:1, (D) 3:1 E (E) 4:1, NA REGIÃO DE 290 A 800 NM.	96
FIGURA 46: ESPECTROS RAMAN (REGIÃO DE 200 A 3500 cm ⁻¹) DO (A) TIOB, E DAS NPs NAS RAZÕES AU:TIOB (B) 1:2, (C) 1:1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1, COM $\lambda_{\text{LASER}} = 632 \text{ NM}$; E ESPECTRO DO (G) TIOB PURO E (H) AU:TIOB 1:2, COM $\lambda_{\text{LASER}} = 514 \text{ NM}$	97

FIGURA 47: ESPECTROS FTIR (REGIÃO DE 800 A 3400 cm^{-1}) (A) DO TIOC E DAS NPs ESTABILIZADAS COM TIOC NAS RAZÕES Au:TIOC (B)1:2, (C) 1:1, (D) 2:1, (E) 3:1 E (F) 4:1.....	98
FIGURA 48: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS NPs ESTABILIZADAS COM TIOC NAS RAZÕES Au:TIOC: (A)1:2, (B) 1:1, (C) 2:1, (D) 3:1 E (E) 4:1.....	99
FIGURA 49: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS DE NPs NAS RAZÕES Au:TIOC (A) 1:2 (x10K), (B) 1:1 (x20K) (C) 2:1 (x25K) E (D) 3:1 (x10K).....	100
FIGURA 50: MICROGRAFIAS TEM DAS NPs SINTETIZADAS NAS RAZÕES Au:TIOC (A) 1:2, (B)1:2 ALTA RESOLUÇÃO (C) 2:1, (D) 2:1 (IMAGEM DE ELÉTRONS DE 25 eV) (E) 4:1 EM ÁLCOOL ISOPROPÍLICO, (F) E (G) 4:1 ALTA RESOLUÇÃO, EM TOLUENO.....	102
FIGURA 51: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES.	104
FIGURA 52: (A) TGA DOS NANOTUBOS “COMO RECEBIDOS” (A) CURVA TG E (B) CURVA DTG; (B) TGA DOS NANOTUBOS (C) “COMO RECEBIDOS”, (D) APÓS DO TRATAMENTO TÉRMICO A 350 °C POR 90 MIN, (E) APÓS DO TRATAMENTO TÉRMICO A 360 °C POR 90 MIN, (----) APÓS TRATAMENTO EM ÁCIDO NÍTRICO E (—) APÓS TRATAMENTO EM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	105
FIGURA 53: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (A) SWNT “COMO RECEBIDOS” (FLECHAS INDICAM FEIXES DE NANOTUBOS); (B) TRATADOS TERMICAMENTE, (C) TRATADO COM HNO_3 E (D) TRATADO COM HCL.....	109
FIGURA 54: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS NANOTUBOS (A) “COMO RECEBIDOS” E (B) TRATADOS TERMICAMENTE.....	110
FIGURA 55: ILUSTRAÇÃO DOS MODOS DE VIBRAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO: (A) MODO DE RESPIRAÇÃO RADIAL E (B) ESTIRAMENTO TANGENCIAL. [□]	111
FIGURA 56: ESPECTROS RAMAN NORMALIZADOS DOS NANOTUBOS UTILIZANDO LASER COM $\lambda_{\text{LASER}} = 633 \text{ nm}$ (A) “COMO RECEBIDOS”, (B) TRATADOS TERMICAMENTE E (C) TRATADOS COM HNO_3 ; E UTILIZANDO LASER COM $\lambda_{\text{LASER}} = 514 \text{ nm}$ (D) “COMO RECEBIDOS”, (E) TRATADOS TERMICAMENTE E (F) TRATADOS COM HNO_3	112
FIGURA 57: ESPECTROS FTIR (REGIÃO DE 700-3800 cm^{-1}) COM A LINHA BASE CORRIGIDA DOS NANOTUBOS DE PAREDE SIMPLES (A) COMO RECEBIDO, (B) TRATADO TERMICAMENTE, (C) TRATADO COM HNO_3	116
FIGURA 58: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA REAÇÃO DE INTERAÇÃO <i>IN SITU</i> DOS NANOTUBOS DE CARBONO TRATADOS COM ÁCIDO NÍTRICO E NANOPARTÍCULAS DE AU.....	116
FIGURA 59: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (A) SWNT- HNO_3 , (B) Au-SWNT- HNO_3 -I-61 E (C) Au-SWNT- HNO_3 -I-61- H_2O . ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$).....	118
FIGURA 60: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS Au-SWNT- HNO_3 -I-61- H_2O OBTIDA POR (A) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E (B) ELÉTRONS RETROESPALHADOS, E Au-SWNT- HNO_3 -I-61 OBTIDA POR (C) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E (D) ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	119
FIGURA 61: IMAGENS TEM DA AMOSTRA Au-SWNT- HNO_3 -I-61 EM DIFERENTES REGIÕES.....	119
FIGURA 62: ESQUEMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA A MODIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO COM A DIANI.....	120

FIGURA 63: ESPECTRO FTIR NA REGIÃO (A) DE 2500 A 3800 cm^{-1} E (B) DE 800 A 200 cm^{-1} DO (A) 4,4'-DIAMINODIFENILMETANO (DIANI), (B) SWNT-NH ₂ E (C) SWNT-HNO ₃ .	121
FIGURA 64: ESPECTROS RAMAN NA REGIÃO DE (A) 100 A 1100 cm^{-1} E (B) 1100 A 1700 cm^{-1} DO (A) 4,4'-DIAMINODIFENILMETANO (DIANI), (B) SWNT-NH ₂ E (C) SWNT-HNO ₃ . ($\lambda_{\text{exc}}=632,8$ NM).	122
FIGURA 65: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DA AMOSTRA SWNT-DIANI EM DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES.	123
FIGURA 66: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DA SWNT-NH ₂ .	123
FIGURA 67: ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS REAÇÕES DE INTERAÇÃO (A) <i>IN SITU</i> E (B) <i>EX SITU</i> DAS NANOPARTÍCULAS DE Au COM OS NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM DIANI (SWNT-NH ₂).	124
FIGURA 68: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS SOLUÇÕES DE NPS: (A) ANTES E (B) DEPOIS DE INTERAGIREM COM OS SWNT-NH ₂ (MÉTODO <i>EX SITU</i>) (C) APÓS REAÇÕES <i>IN SITU</i> EM MEIO ORGÂNICO: (A) AU-SWNT-N-I-12, (B) AU-SWNT-N-I-41, (C) AU-SWNT-N-I-61 E (D) AU-SWNT-N-I-101; E (D) APÓS REAÇÃO DE INTERAÇÃO <i>IN SITU</i> EM MEIO AQUOSO.	126
FIGURA 69: ESPECTROS RAMAN NA REGIÃO DE (A) 100-1200 cm^{-1} E (B) 1200 A 1700 cm^{-1} DAS AMOSTRAS: (A) 4,4'-METILENODIANILINA, (B) SWNT-NH ₂ , (C) AU-SWNT-N-I-12, (D) AU-SWNT-N-I-41, (E) AU-SWNT-N-I-61, (F) AU-SWNT-N-I-101, (G) AU-SWNT-N-E-12, (H) AU-SWNT-N-E-41, (I) AU-SWNT-N-E-61, (J) AU-SWNT-N-E-101, (K) AU-SWNT-N-I-61-H ₂ O. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8$ NM).	128
FIGURA 70: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS (A) AU-SWNT-N-E-61, (B) AU-SWNT-N-E-41, (C) AU-SWNT-N-I-61, (D) AU-SWNT-N-I-41,	129
FIGURA 71: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS (A) E (B) AU-SWNT-N-I-241-H ₂ O E (C) E (D) AU-SWNT-N-I-61-H ₂ O.	130
FIGURA 72: IMAGENS TEM DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO MÉTODO <i>IN SITU</i> : (A) E (B) AU-SWNT-N-I-61, (C) E (D) AU-SWNT-N-I-41.	131
FIGURA 73: IMAGENS TEM DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO MÉTODO <i>EX SITU</i> : (A) E (B) AU-SWNT-N-E-61 E (C) E (D) AU-SWNT-N-E-41.	132
FIGURA 74: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA SEQÜÊNCIA DE REAÇÕES DE FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO COMO TIOL.	133
FIGURA 75: ESPECTROS FTIR NA REGIÃO DE 700 A 4000 cm^{-1} DO (A) SWNT-SH (FILME SOBRE JANELA DE ZnSe) E (B) 4,4'-TIOBISBENZENOTIOL (PASTILHA DE KBr).	134
FIGURA 76: ESPECTROS RAMAN DO (A) SWNT-HNO ₃ , (B) SWNT-SH E (C) 4,4'-TIOBISBENZENOTIOL ($\lambda_{\text{exc}}=632,8$ NM). NO <i>INSET</i> , REGIÃO DE 1200 A 1700 cm^{-1} .	135
FIGURA 77: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO SWNT-SH.	136
FIGURA 78: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO DO SWNT-SH. (A) FEIXE DE NANOTUBOS; (B) ÁREA CONTENDO FEIXES DE NANOTUBOS, PARTÍCULAS AMORFAS E PARTÍCULAS DE CATALISADORES INDICADA COM SETA.	137
FIGURA 79: ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) SOBRE (A) ÁREA DE FEIXE DE NANOTUBOS E (B) ÁREA CONTENDO FEIXES DE NANOTUBOS, PARTÍCULAS AMORFAS E PARTÍCULAS DE CATALISADORES.	138

FIGURA 80: ESQUEMA ILUSTRATIVO DOS MÉTODOS UTILIZADOS NA INTERAÇÃO DOS SWNT-SH COM NANOPARTÍCULAS DE OURO (A) <i>IN SITU</i> E (B) <i>EX SITU</i>	139
FIGURA 81: (A) HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DETERMINADO PELA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO, E (B) ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS NPs DE OURO ESTABILIZADAS COM TETRAOCTILAMÔNIO.	139
FIGURA 82: ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DAS SOLUÇÕES DE NPs (A) ANTES DE (B) DEPOIS DE INTERAGIREM COM OS SWNT-SH (MÉTODO <i>EX SITU</i>); ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS APÓS REAÇÃO DE INTERAÇÃO <i>IN SITU</i> (C) EM MEIO ORGÂNICO E (D) EM MEIO AQUOSO.	141
FIGURA 83: ESPECTROS RAMAN DE DIFERENTES REGIÕES DO ESPECTRO (A) 100 A 1200 cm^{-1} , (B) 1200 A 2600 cm^{-1} , REFERENTE ÀS AMOSTRAS: (A) 4,4'-TIOBISBENZENOTIOL, (B) SWNT-TIOB, AS AMOSTRAS OBTIDAS <i>EX SITU</i> : (C) AU-SWNT-S-E-12, (D) AU-SWNT-S-E-41, (E) AU-SWNT-S-E-61 E AS AMOSTRAS OBTIDAS <i>IN SITU</i> : (F) AU-SWNT-S-I-12, (G) AU-SWNT-S-I-41, (H) AU-SWNT-S-I-61 E (I) AU-SWNT-S-I-101. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8 \text{ nm}$).....	143
FIGURA 84: ESPECTROS RAMAN NA REGIÃO (A) 100 A 1200 cm^{-1} E (B) 1200 A 1700 cm^{-1} , DAS AMOSTRAS (A) AU-SWNT-S-I-12, (B) AU-SWNT-S-I-41, (C) AU-SWNT-S-I-101. ($\lambda_{\text{exc}}=514 \text{ nm}$).....	144
FIGURA 85: ESPECTROS RAMAN NA REGIÃO (A) 100 A 1200 cm^{-1} E (B) 1100 A 3250 cm^{-1} , DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELO MÉTODO <i>IN SITU</i> EM MEIO AQUOSO (A) AU-SWNT-S-I-61-H ₂ O E (B) E (C) AU-SWNT-S-I-61-H ₂ O EM DIFERENTES REGIÕES DA AMOSTRA. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8 \text{ nm}$).....	145
FIGURA 86: IMAGENS SEM DE (1) ELECTRONS SECUNDÁRIOS E (2) RETROESPALHADOS RESPECTIVAMENTE PARA AS AMOSTRAS: (A) AU-SWNT-S-I-12, (B) AU-SWNT-S-I-41 E (C) AU-SWNT-S-I-61. (D) DA AU-SWNT-S-E-41.	147
FIGURA 87: IMAGENS SEM DA AMOSTRA AU-SWNT-S-I-41-H ₂ O OBTIDA POR (A) ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E (B) RETROESPALHADOS.	149
FIGURA 88: (A) IMAGEM SEM DA AMOSTRA AU-SWNT-S-I-61-H ₂ O, (B) REGIÃO MAPEADA, MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS: (C) AU, (D) C E (E) S.....	151
FIGURA 89: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS (A) AU-SWNT-S-I-41 (B) AU-SWNT-S-I-61,	152
FIGURA 90: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS (A) E (B) AU-SWNT-S-E-41; (C) E (D) AU-SWNT-S-E-61. SETAS INDICAM FEIXES DE NANOTUBOS.	153

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO TOTAL DE ÁTOMOS EM UM CLUSTER E A PORCENTAGEM DE ÁTOMOS SUPERFICIAIS. ^[4]	4
TABELA 2: NÚMERO DE MOLS DE AU UTILIZADOS NAS REAÇÕES DOS NANOTUBOS MODIFICADOS COM TIOL E AMINA NAS DIFERENTES PROPORÇÕES UTILIZADAS.	34
TABELA 3: RESULTADOS OBTIDOS POR XRD E TEM DAS NPs ESTABILIZADAS COM TIOB.	62
TABELA 4: RAZÕES AU:TIOB E AU:S USADOS NA REAÇÃO E DETERMINADOS POR EDS.	64
TABELA 5: RESULTADOS OBTIDOS POR UV-VIS, XRD E TEM DAS NPs ESTABILIZADAS COM BZT.	79
TABELA 6: RESULTADOS DE EDS : RAZÃO AU/S MÉDIA CALCULADA.	86
TABELA 7: RESULTADOS OBTIDOS POR XRD E TEM PARA NPs ESTABILIZADAS COM ATF.	94
TABELA 8: RESULTADOS OBTIDOS POR XRD E TEM.	102
TABELA 9: RESULTADOS OBTIDOS POR EDS	107

Abreviaturas, siglas e símbolos

δ = deformação

v = estiramento

λ = comprimento de onda

2θ = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

ATF = 4-aminotiofenol

BZT = benzenotiol

D_{NN} = Distância inter-núcleos de nanopartículas vizinhas

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

HRTEM = High resolution transmission electron microscopy

JCPDS = joint committee on powder diffraction standards

v_g = volume do átomo de ouro

PA = para análise

SEM = scanning electron microscopy

TGA = análise termogravimétrica

TIOB = 4,4'-tiobisbenzenotiol

TIOC = tiocolesterol

TOAB = Brometo de Tetraoctilamônio

u.a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = Ultravioleta-visível

I - Introdução

I.1 Estudo de Materiais em Nanoescala

O interesse no estudo de materiais em nanoescala tem aumentado nas últimas décadas, à medida em que foi se percebendo a importância do tamanho, da topologia, dos defeitos, e da morfologia dos materiais frente às suas propriedades. Neste contexto, encontramos hoje grande interesse por materiais em escala nanométrica (1 nanômetro = 10^{-9} m), havendo um aumento significativo no número de publicações e investimentos feitos na área. A importância de se obter materiais nesta escala não é simplesmente a miniaturização dos materiais, mas sim, a possibilidade de se obter propriedades intermediárias aos regimes moleculares e macroscópicos como os sólidos estendidos ^[i,ii].

Quando uma partícula metálica possuindo propriedades de sólido estendido tem seu tamanho reduzido a algumas centenas de átomos, a densidade de estados na banda de condução muda drasticamente. A densidade de estados contínua na banda é substituída por um conjunto de níveis discretos de energia, que pode ter espaçamentos entre seus níveis energia maior que a energia térmica $k_B T$, e o *gap* aumenta, como ilustrado na Figura 1. Quando o tamanho dessas partículas chega a distâncias da ordem do comprimento de

onda dos elétrons, os níveis de energia podem ser modelados pelo tratamento da mecânica quântica da partícula na caixa. Isto é chamado de *efeito quântico de tamanho*. É interessante notar que o efeito quântico de tamanho ocorre em tamanhos maiores para semicondutores por causa do maior comprimento de onda de seus elétrons de condução e buracos, devida a sua maior massa efetiva.^[iii] Dessa maneira, em semicondutores, o comprimento de onda dos elétrons pode se aproximar de micrômetros, enquanto em um metal, é da ordem de 0,5 nm.^[iii,iv]

A maioria das propriedades que conhecemos para um metal *bulk* deriva da existência de bandas, como a condutividade elétrica, o calor específico, o brilho metálico e a ductilidade. A propriedade mais conhecida dos metais é a sua habilidade de transportar elétrons. A condutividade para a maioria dos metais de transição do tipo-*d* se dá devido às bandas semipreenchidas formadas por orbitais-*d*. Elementos d^{10} como o Au, Pd e Pt, possuem bandas *s* próximas, que podem ser usadas para o transporte de elétrons. Para que exista estrutura de bandas metálica, um número mínimo de níveis eletrônicos deve existir, com energias similares para que se permita o movimento de elétrons dentro da partícula apenas através de ativação térmica. Um fenômeno observado com a diminuição das dimensões da partícula ao tamanho nanométrico, e consequente diminuição na quantidade de átomos, é que ocorrem mudanças na estrutura de bandas e as bandas *s* e *d* começam a se separar sem que se formem níveis discretos. Na **Figura 1** podemos observar o modelo de orbitais moleculares, modelo de bandas de uma partícula nanométrica e o modelo de bandas para o material *bulk*. Para se ter idéia do tamanho das nanopartículas em questão, podemos considerar que uma partícula de ouro de $1 \mu\text{m}^3$ possui cerca de 10^{10} átomos, ainda suficientes para que se formem as estruturas de bandas. Assim, pode-se assumir que todas as

partículas visíveis a olho nu ou mesmo em microscópios ópticos podem ser consideradas *bulk*, sendo necessária uma diminuição bem maior para que sejam observadas mudanças nas propriedades eletrônicas. ^[iv]

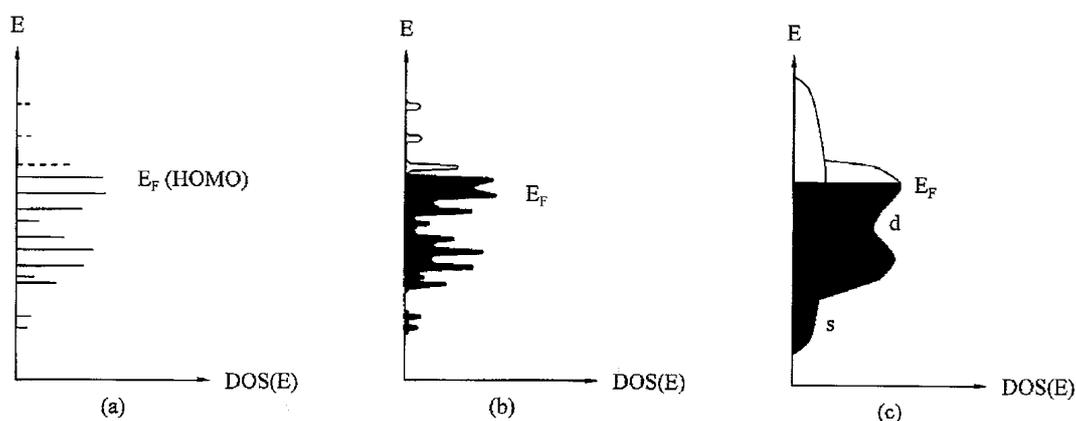


Figura 1: Formação de uma estrutura de bandas (a) do estado molecular, (b) de uma partícula de tamanho nanométrico com estados de energia largos, e (c) de uma estrutura de bandas completamente desenvolvida consistindo de bandas s e d (E_F = Nível de Fermi). ^[iv]

Outras propriedades como a cor dos materiais, ponto de fusão, assim como a sua reatividade também se mostraram dependentes do tamanho das partículas, uma vez que com a diminuição de seu tamanho, há um aumento significativo na quantidade de átomos superficiais em relação ao volume total da partícula, como pode ser observado na **Tabela 1**. O ponto de fusão de um sólido é atingido quando a ordem do retículo começa a ser destruída. Desse modo, com o aumento da área superficial específica, o número de coordenação dos átomos da superfície é menor e a energia necessária para ocorrer o rearranjo atômico também, começando o processo a uma temperatura menor. ^[iii,iv]

Tabela 1: Relação entre o número total de átomos em um cluster e a porcentagem de átomos superficiais.^[iv]

Tamanho do <i>cluster</i>		Número total de Átomos	Átomos Superficiais (%)
1 camada		13	92
2 camadas		55	76
3 camadas		147	63
4 camadas		309	52
5 camadas		561	45
7 camadas		1415	35

I.2 Nanopartículas de Metálicas

Alguns termos principais relacionados a este trabalho são definidos na literatura^[iv,v] como: **nanopartículas** e **partículas colóidais**, são utilizadas para denominar partículas sólidas de tamanho nanométrico (1 a 1000 nm) de estruturas diferentes, sendo que colóides se referem às partículas dispersas em um meio, por exemplo, um líquido; nanopartículas podem ser não-cristalinas, um agregado de cristalitos, ou um monocristalito. **Nanocristais** são partículas sólidas formadas por monocristal na faixa de tamanho nanométrico. São considerados *clusters* uma coleção de poucas unidades (átomos ou moléculas reativas), que possuem uma estequiometria definida.

1.2.1 Um pouco de História

Embora tenha despertado, recentemente, grande interesse em estudos de nanociência e nanotecnologia, é importante lembrar que atividades com partículas em escala nanométrica dispersas em matrizes sólidas ou líquidas, data de séculos atrás. Mesmo antes disso, o ouro já era usado na forma de soluções, pomadas ou em misturas com finalidades medicinais desde o Egito antigo. No início do século XVI, durante a Renascença, Paracelso, desenvolveu vários medicamentos, partindo de minerais metálicos incluindo ouro.^[vi] Em 1676, o físico Andreas Cassius reportou sua descoberta sobre a propriedade de coloração vermelha da solução de cloreto de ouro. O procedimento envolvia a dissolução do pó fino de ouro em água régia, adição de água e de pedaço de estanho puro. Depois de uma ou duas horas, um precipitado púrpura era formado, conhecido desde então como Púrpura de Cassius. O pigmento de ouro era utilizado em porcelanas e em vidros, de coloração vermelha (conhecidos como vidro-rubi).^[vii] A presença de ouro explica o custo extremamente alto desses vidros, todavia, o pigmento possui um poder de coloração extremamente grande, sendo utilizado até hoje em peças finas e de alta qualidade e a sua durabilidade pode ser vista ainda hoje nos vitrais de igrejas de séculos de existência, **Figura 2**. No século XVIII e XIX muitos químicos famosos tentaram entender a natureza da Púrpura de Cassius, mas foi o químico vienense, Richard Zsigmondy, quem descobriu que o ouro estava na forma coloidal, adsorvido na base hidróxido de estanho. Este trabalho rendeu a ele um Prêmio Nobel em 1925.^[viii] Após estudar os trabalhos de Paracelso, o renomado químico inglês Michel Faraday preparou o

ouro coloidal em estado puro, em 1857, e o método desenvolvido por ele é ainda hoje conveniente para se gerar ouro coloidal.^[i,vii]

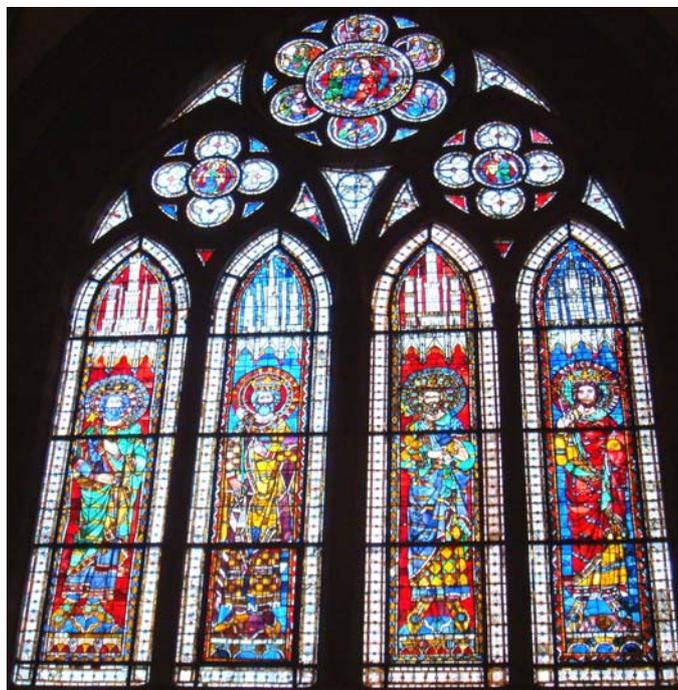


Figura 2: Foto de vitral da Catedral de Notre Dame de Strasbourg (França).

É impossível negar a importância, ainda hoje, das nanopartículas, associada à tecnologia e ciência em nanoescala, haja visto a quantidade de estudos e publicações feitas nas últimas décadas. No século XX, vários métodos de preparação de ouro coloidal foram reportados e revisados e na última década, especialmente após os trabalhos de Schmid^[iv,ix] e Brust e col.^[x], houve um grande aumento no número de publicações a este respeito.^[xi]

1.2.2 Nanopartículas de ouro

Nanopartículas metálicas e semicondutoras possuem propriedades físicas e químicas dependentes do seu tamanho e forma. O interesse por nanopartículas metálicas (NP) data de tempos antigos, como mencionado

anteriormente. Mesmo sem se ter o conhecimento de suas dimensões na época, tal interesse se manifestava devido principalmente às suas cores e outras propriedades físico-químicas, muito diferentes quando em tamanho nanométrico daquelas do material *bulk* (sólido estendido). As nanopartículas de ouro são uma das mais estudadas dentre os materiais nanométricos como decorrência de sua estabilidade química e propriedades ópticas. Um dos interesses da química de materiais é o entendimento de como as propriedades variam com a redução do tamanho às dimensões nanométricas, uma vez que ocorrem mudanças nas propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas. A importância de se conhecer tais propriedades passa pela possibilidade de se “montar arranjos” de nanoestruturas na forma de sistemas integrados e funcionais combinando-se materiais com composição e tamanho ideais para o objetivo desejado.^[xii] Segundo o conceito *bottom-up*, considerado por Richard Feynman, no qual se imaginava a construção de dispositivos a partir de átomos ou moléculas ligados quimicamente, as nanopartículas podem ser versáteis “blocos de construção” para obtenção de dispositivos nanométricos, por exemplo, pela sua funcionalização com moléculas de propriedades e funções específicas, seguida de seu arranjo bi- ou tridimensional sobre um dado substrato. Avanços significativos têm sido alcançados nos últimos anos por alguns laboratórios, no “design” de tais nanomateriais, com aplicações em biologia, catálise e optoeletrônica, por exemplo.^[i,v,xii,xiii,xiv,xv,xvi,xvii,xviii,xix]

Desse modo, o controle do tamanho e da forma das nanopartículas torna-se uma questão de suma importância. Várias estratégias de síntese, adotando métodos químicos e físicos, têm sido descritos para a preparação de nanopartículas metálicas^[v,xii,xvii].

I.2.3 Síntese de Nanopartículas Metálicas

Existem dois processos gerais para a preparação de partículas metálicas nanométricas: a *top-down* e a *bottom-up*. Métodos *top-down* reduzem partículas macroscópicas à escala de tamanho nanométrico. Esta estratégia costuma ser inadequada para a preparação de partículas com uniformidade de forma, e de tamanhos muito pequenos. Procedimentos *bottom-up* são bem mais adequados para se gerar partículas uniformes em tamanho, forma e estrutura. Métodos *bottom-up* partem de átomos que se agregam em solução, ou mesmo na fase gasosa, para formar partículas de tamanho definido, se forem utilizadas condições experimentais adequadas.

I.2.3.1 Síntese na fase gasosa

A síntese de nanopartículas na fase gasosa se baseia no aquecimento de um alvo metálico, que é evaporado por aquecimento ou irradiação com laser e gerando o chamado feixe de cluster. Técnicas modernas usam unidades de espectrometria de massas para separar diferentes partículas de acordo com a massa, levando à frações de partículas bem uniformes. Uma desvantagem da geração de partículas por feixe de cluster é a ausência de uma camada protetora nos clusters. Partículas de metal sem recobrimento se agregam imediatamente após a sua formação, resultando num pó policristalino, devido à alta energia superficial das partículas e a preferência termodinâmica da ligação metal-metal. Para se solucionar este problema, pode-se depositar as nanopartículas sobre um suporte. Contudo, o método mais promissor, é a reação espontânea das partículas com moléculas ligantes em solução. A reação das partículas do feixe de clusters com moléculas, recobrando a sua superfície é mais rápida do que a combinação entre elas. Tal procedimento é similar ao

método químico (em meio líquido) para se preparar nanopartículas estabilizadas. As vias químicas para obtenção de metais nanométricos são, portanto, consideradas as alternativas mais adequadas.^[iv]

I.2.3.2 Síntese Química

Todas as rotas sintéticas químicas para a obtenção de partículas metálicas nanométricas partem da redução de íons metálicos carregados positivamente, tanto na forma de íons simples como complexos, em solução. Os solventes utilizados podem variar, dependendo da natureza do sal ou complexo utilizado, podendo ser polar ou apolar. O tipo de agente redutor também varia de acordo com a natureza do metal, como hidretos, hidrogênio gasoso e compostos orgânicos redutores. Uma questão importante é que se obtenha as partículas em presença de moléculas que recubram adequadamente a sua superfície. Estas moléculas, também chamadas de estabilizadores ou passivadores, são utilizadas para estabilizar termodinamicamente as nanopartículas metálicas, formando uma cobertura, geralmente uma monocamada, auto-organizada, diminuindo a sua energia superficial e impedindo que as mesmas coalesçam.^[v,x,xiii,xvii] Além de controlar o tamanho e forma das nanopartículas, tais estabilizadores podem funcionalizá-las, modificando o seu comportamento químico, como, por exemplo, alterando a sua solubilidade. A presença de tais moléculas é essencial para a estabilidade das partículas, mas influenciam também na sua etapa de formação. Se a redução for feita já em presença das moléculas ligantes, evita-se a obtenção de partículas grandes, impedindo, portanto, o seu crescimento. Se o ligante for adicionado depois, há maior dificuldade na determinação do momento certo de se interromper o crescimento do *cluster*.

A obtenção de partículas metálicas, usualmente chamadas de colóides, remete-nos a Faraday, mencionado anteriormente, que reportou a obtenção de ouro coloidal pela redução de uma solução aquosa de AuCl_4^- pelo fósforo em CS_2 , ou seja, num sistema bifásico. Em 1951, Turkevitch^[xx] introduziu o método de redução do HAuCl_4 por citrato em meio aquoso. As partículas obtidas por este método possuem aproximadamente 20 nm de diâmetro e a sua estabilização é resultante da repulsão eletrostática entre as partículas, que evita sua aglomeração. As partículas obtidas por este método são interessantes por possibilitarem a fácil troca das moléculas estabilizadoras, contudo a estabilização através da repulsão eletrostática não possibilita o isolamento dessas partículas na forma de um sólido sem que elas se aglomerem.^[v,xi]

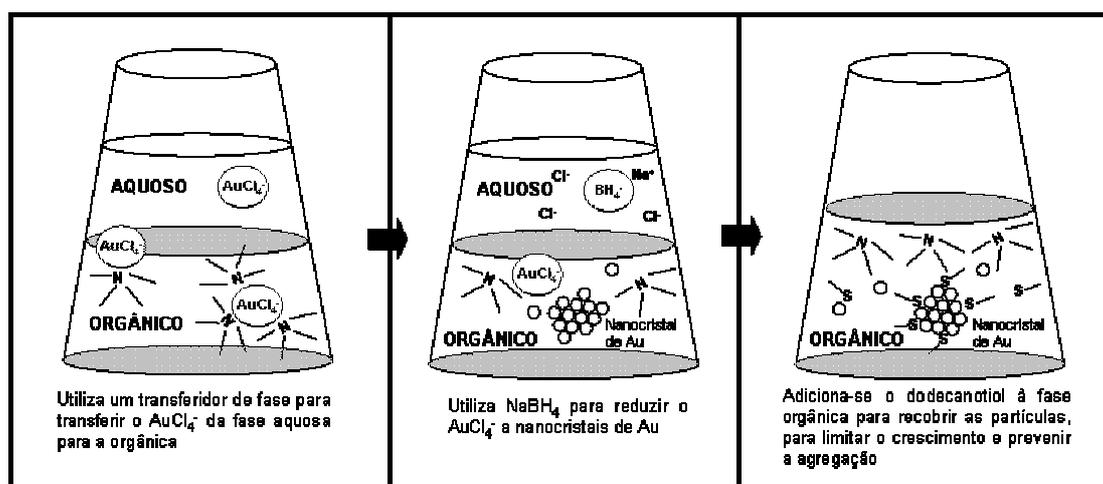


Figura 3: Esquema da síntese de nanocristais de ouro usando a técnica de redução em duas fases desenvolvida por Brust e col.^[x,xxi]

Schmid e col.^[xxii] reportaram a obtenção do cluster $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$, que a despeito da síntese delicada, levava a partículas nanométricas com estreita distribuição de tamanhos ($1,4 \pm 0,4$ nm). O método publicado por Brust e Schiffrin^[x], em 1994, teve um grande impacto nos estudos da área

porque permitiu a obtenção de nanopartículas de ouro estáveis termicamente e ao ar, de modo fácil, com bom controle de tamanho e estreita distribuição de tamanhos. O método se baseia no uso de um sistema bifásico (**Figura 3**), como o utilizado por Faraday, e usa ligantes tiolados que interagem fortemente com a superfície do ouro para a estabilização das nanopartículas, esquematizado na **Figura 4**.

Subseqüentemente, outros trabalhos foram realizados sobre a preparação de nanopartículas metálicas estáveis, recobertas com monocamadas de moléculas orgânicas possuindo grupos funcionais como amônia, aminas, isotiocianatos e tióis.^[xvii,xxiii,xxiv] Nanopartículas metálicas também podem ser obtidas em meio aquoso, por redução química, quando são geralmente recobertas por ânions de modo que a superfície negativa gera forças de repulsão entre as partículas, evitando, portanto, a sua aglomeração.^[v]

Um exemplo estudado no LQES foi o revestimento de nanopartículas de ouro com moléculas de ciclodextrina tiolada. A ciclodextrina é composta por cadeias de carboidratos, que formam uma estrutura oca, polar por fora e apolar no interior, podendo abrigar em seu espaço, moléculas apolares, como fármacos, permitindo a sua veiculação em meio aquoso, já que em seu exterior possui vários grupamentos $-OH$.^[xxv]

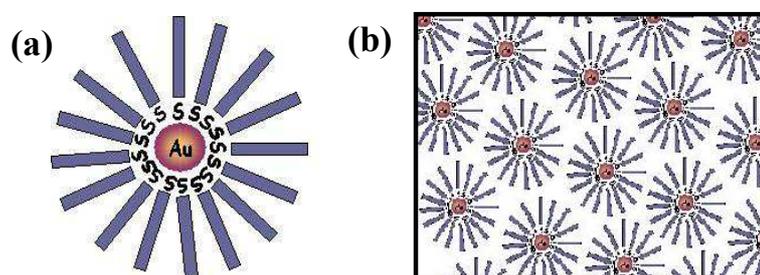


Figura 4: Esquema de (a) uma nanopartícula de ouro recoberta por uma monocamada de moléculas estabilizadoras (tioladas) e (b) dispersão de nanopartículas espaçada pelas moléculas de tiol.

I.2.4 *Formação de monocamadas auto-organizadas*

A habilidade de grupos funcionais como os tióis de se auto-organizarem sobre superfícies metálicas planas já é bem conhecida ^[xxvi,xxvii] e a sua aplicação na formação de nanopartículas metálicas é alvo de grande interesse, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas possíveis aplicações. Para aplicações optoeletrônicas, visando propriedades cromofóricas, ópticas, assim como eletroquímicas, é necessário se recobrir o “caroço” metálico com uma “casca” de moléculas foto/eletroativas.^[xvii] Desse modo, torna-se interessante a utilização de moléculas contendo cadeias aromáticas como os oligofeniltióis para a estabilização das nanopartículas de ouro, uma vez que associado ao sistema- π delocalizado, os oligofenóis possuem um *band gap* entre o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) variando entre 2 a 4 eV, podendo comportar-se como um semicondutor e permitir o transporte eletrônico.^[xxiv,xxviii,xxix]

Alguns estudos foram feitos sobre a auto-organização de organotióis aromáticos sobre superfícies planas de ouro ^[xxviii,xxx,xxxi,xxxii,xxxiii,xxxiv], constituindo uma base de comparação para a sua auto-organização sobre nanopartículas e a sua estabilização. Dhirani e col.^[xxxv] estudaram por microscopia de tunelamento (STM), a auto-organização de alguns oligo(feniletinil)benzenotióis, representados na Figura 5, sobre substrato de ouro. No caso do menor composto estudado ($n=0$), o tiofenol (C_6H_5-SH), não se observou periodicidade molecular sobre o substrato de ouro, mas a formação de pequenas ilhas espalhadas. Aumentando-se o comprimento da cadeia, $n=1$ e $n=2$, observou-se um aumento no ordenamento molecular sobre o substrato, atribuído às interações intermoleculares mais fortes. Tal ordenamento molecular também foi observado para bifeniltióis ($C_6H_5-C_6H_4-$

SH), que formaram monocamadas auto-organizadas sobre as superfícies de ouro. ^[xxviii, xxxvi,]

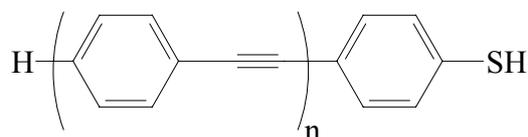


Figura 5: Estrutura de oligo(feniletinil)benzenotióis (n=0, 1, 2).

O estudo da auto-organização de monocamadas de oligofenilditióis é também interessante considerando que tais cadeias, possuindo um grupamento tiol em cada ponta, poderiam fazer a conexão como “fios moleculares” entre nanopartículas, formando, assim, uma rede tridimensional. No caso da auto-organização sobre substratos planos, há o interesse na obtenção de uma monocamada possuindo grupamentos –SH terminais, aptos a interagir com, por exemplo, nanopartículas. Estudos feitos por Weckenmann e col. ^[xxviii] e Azzam e col. ^[xxxiv] abordaram a auto-organização de alguns oligofeniltióis sobre superfícies de ouro e prata. Uma dificuldade ao se utilizar os ditióis, é que o grupamento –SH terminal, que não interagiu com a superfície de ouro, se oxida facilmente, pela presença de oxigênio ou umidade, formando cadeias conectadas por ligações S-S. ^[xxviii] Tal “oligomerização” causa um desordenamento no recobrimento do substrato, uma vez que as cadeias formadas se ligam através de ambas pontas SH ao substrato de ouro. ^[xxviii,xxxiv] No caso de ditióis com cadeia maior, como a terfenildimetilditiol (SH-CH₂-C₆H₄-C₆H₄-C₆H₄-CH₂-SH), observou-se a formação de monocamadas bem organizadas. O modelo proposto por Azzam e col. está esquematizado na Figura 6 para ambos os sistemas, sendo que os autores atribuem este alto ordenamento das moléculas de terfenildimetilditiol às interações intermoleculares mais fortes, no caso de cadeias maiores. ^[xxxiv] No caso da

aplicação deste tipo de molécula para o recobrimento de nanopartículas, a interação de ambas pontas das cadeias é esperada por ocorrer entre diferentes nanopartículas de ouro, conectando-as, e desse modo, diminuindo sua disponibilidade para oxidação.

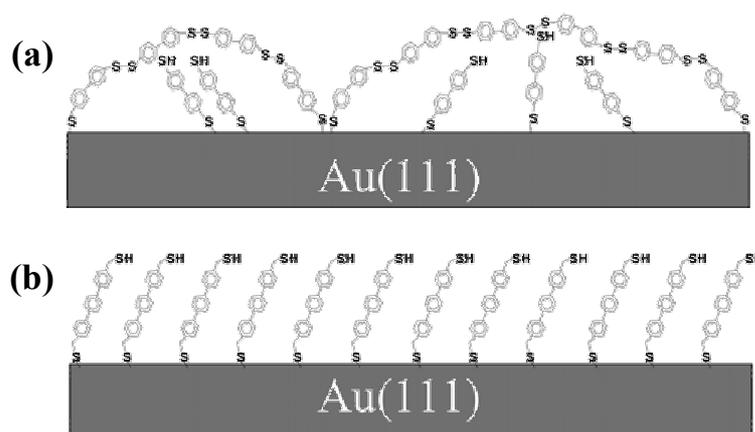


Figura 6: Modelos propostos para o arranjo das moléculas de (a) bifenilditiol e (b) terfenildimetilditiol sobre substrato plano de Au [xxxiv].

Por conseguinte, para o estudo da formação de nanopartículas de ouro na presença de oligofeniltióis, pode-se esperar a auto-organização destes sobre as nanopartículas, estabilizando-as. Quanto à utilização dos ditióis, espera-se a possibilidade de se construir redes conectadas por “fios moleculares” condutores, podendo haver o transporte de elétrons de uma partícula para outra, com vantagem sobre os sistemas descritos na literatura que utilizam cadeias alifáticas. As moléculas passivadoras podem também conferir interações coesivas dominantes, sustentando o super-retículo de nanopartículas e podem, desse modo, possibilitar a sua utilização como versáteis blocos de construção de dispositivos pela sua auto-montagem em uma, duas ou três dimensões, e sua interação com outras espécies. Desse modo, tanto o controle da estabilidade das nanopartículas quanto o controle de sua agregação em estruturas ordenadas é um tópico importante, sendo o agente

passivador o principal responsável por isso. A agregação das nanopartículas intermediada por moléculas bifuncionais preserva muitas das propriedades de seus componentes originalmente de tamanho nanométrico, porque as nanopartículas permanecerão sem coalescer, embora conectadas através das moléculas passivadoras.

Visando também a interação com as nanopartículas de ouro, outro tópico de interesse desta Tese é o estudo das reações de funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) para a obtenção de tubos com grupos $-SH$ ou $-NH_2$, desse modo, permitindo a obtenção de heteronanoestruturas de nanotubos de carbono com nanopartículas de ouro.

I.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são cilindros de grafite fechados em ambas extremidades devido à presença de anéis de 5 membros. Podem ser formados por paredes múltiplas (MWNT – *multi-walled nanotubes*) ou por parede simples (SWNT – *single-walled nanotubes*), **Figura 7**.

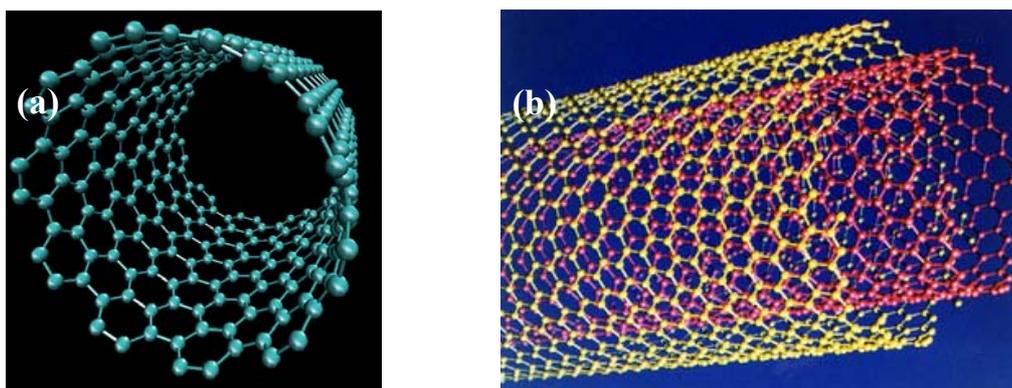


Figura 7: Figura dos nanotubos (a) SWNT ^[xxxvii] e (b) MWNT ^[xxxviii].

Os MWNT foram os primeiros nanotubos a serem divulgados por Ijima e col. ^[xxxix], sendo compostos por um tubo central de diâmetro nanométrico

fechado nas extremidades, envolto por camadas grafíticas separadas por $\sim 0,34$ nm. Esta distância é ligeiramente maior do que a distância interlamelar do grafite *bulk* ($\sim 0,334$ nm), onde a estrutura lamelar resulta de um empilhamento do tipo ABAB. Nos nanotubos, o número de átomos de carbono aumenta nas camadas mais externas, não sendo possível manter o empilhamento (ABAB), resultando em camadas rotacionalmente desordenadas entre si ^[xl,xli].

Os SWNT, descobertos 2 anos depois, são formados por uma parede simples, sem camadas grafíticas adicionais. Os SWNT, devido à sua alta energia superficial, se auto-organizam em feixes de dezenas de nanotubos, em arranjos unidimensionais triangulares com constante de rede de 1,7 nm e separação de 0,317 nm entre os tubos. ^[xl,xli]

1.3.1 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Nos nanotubos, o carbono possui hibridização nominal sp^2 como no caso do grafite lamelar, embora não faça ligações planares, mas levemente piramidizadas. Tal hidridização foi definida por Rao e col. ^[xli] como “uma presença de caráter sp^3 em carbonos essencialmente sp^2 ”.

Assim, podemos imaginar que o nanotubo se origina de uma folha de grafite de dimensões nanométricas, que para minimizar a alta energia das ligações erráticas (ligações periféricas), foi enrolada (**Figura 8**). Dependendo da direção com que se enrola, pode se gerar nanotubos com diferentes quiralidades.

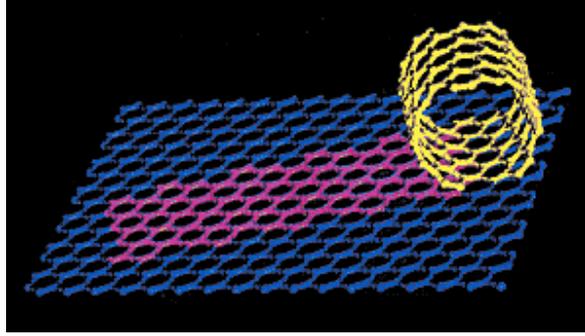


Figura 8: Representação esquemática de uma camada de grafite (grafeno) que origina um nanotubo. ^[xlii]

Desse modo, podemos definir um vetor e um ângulo quiral para cada nanotubo. O vetor quiral, \mathbf{C}_h , é dado pela equação 1, na qual \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores unitários em um retículo 2D de grafeno, e n e m são números inteiros: ^[xli]

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1)$$

O ângulo quiral é definido pela equação 2, na qual $0 \leq \theta \leq 30^\circ$: ^[xli]

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (2)$$

E o diâmetro de um nanotubo é definido pela equação 3, na qual $a = 1,42\sqrt{3}$ é dado por: ^[xli]

$$d = \frac{a\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (3)$$

O vetor \mathbf{C}_h conecta 2 sítios cristalograficamente equivalentes em uma folha de grafeno 2D e o ângulo quiral é o ângulo entre o vetor e a direção zigzag indicada na **Figura 9**. Desta maneira, o tubo é formado enrolando-se a folha de grafeno de modo que 2 pontos conectados pelo vetor quiral coincidam. ^[xli]

Cada par (n,m) define um modo diferente da folha de grafeno se enrolar, levando a um nanotubo de carbono com determinada quiralidade. Os tubos são

chamados zigzag quando $n \neq 0$ e $m=0$, e *armchair*, quando $n=m \neq 0$. As demais combinações de n e m resultam em tubos quirais, nos quais o vetor quiral difere dos eixos de simetria, sendo que os átomos equivalentes da cela unitária estão alinhados sobre uma espiral. [xl]

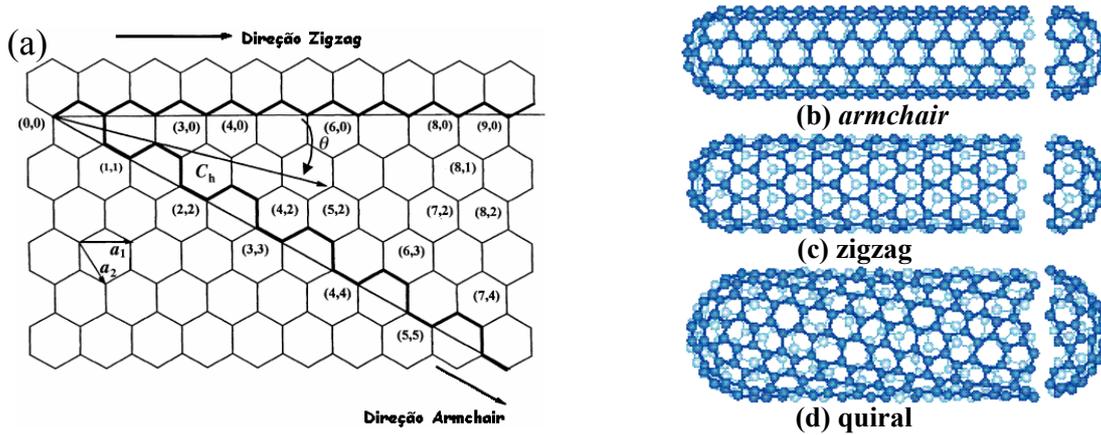


Figura 9: (a) Camada de grafeno mostrando vetor quiral C_h e ângulo quiral θ [xl]. Modelos de SWNT: (b) zigzag, (c) *armchair* e (d) quiral [xliii].

Os SWNT podem ser tanto metálicos como semicondutores (incluindo semi- ou quasi-metálicos) e seu caráter metálico é dependente da sua quiralidade. Se $n-m \neq 3q$ (q sendo um número inteiro), sua densidade de estados (DOS) exibe um *band gap* significativo perto do nível de Fermi, e o SWNT é semicondutor; se $n-m = 3q$, as bandas de condução e de valência se sobrepõem, e o nanotubo é metálico (semi-metálico quando $n \neq m$). Portanto, pequenas diferenças na quiralidade dos tubos resultam em propriedades muito diferentes, como por exemplo: os tubos SWNT (10,10) e (11,9) possuem diâmetros muito próximos (1,356 e 1,358 nm) e diferenças no ângulo quiral mínimas (30° e $26,7^\circ$), mas eles são metálicos (com DOS contínuo perto do nível de Fermi) e semicondutores (com *band gap* de -0,64 eV), respectivamente. [xliv]

I.3.2 Métodos de preparação de nanotubos de carbono

Brevemente, serão descritos a seguir os principais métodos empregados na preparação de nanotubos de carbono.^[xlv] Os métodos de descarga por arco e ablação a laser são os mais estudados para o crescimento de nanotubos nos últimos anos. Ambos envolvem a condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação de precursores de carbono sólidos. As temperaturas envolvidas nesses métodos são próximas da temperatura de fusão do grafite, entre 3000 e 4000 °C.

I.3.2.1 Descarga por arco

Neste método é gerado um plasma entre dois eletrodos de grafite cilíndricos em câmara de aço, geralmente sob atmosfera inerte, o grafite é sublimado do ânodo e é depositada no cátodo no interior da câmara. Na preparação de MWNT não se utiliza catalisadores metálicos, sendo que na presença destes, a formação de SWNT é induzida. MWNT crescem no cátodo durante a descarga por arco entre dois eletrodos grafiticos, a temperaturas entre 3000 a 4000 °C. Os SWNTs são crescidos pela co-evaporação de Fe ou Co (metais catalisadores) em atmosfera de metano (método utilizado por Ijima e colaboradores^[xxxix]).^[xlv]

I.3.2.2 Ablação a laser

O método utiliza de pulsos intensos de laser para vaporizar um alvo de grafite contendo pequenas quantidades de Co, Fe, Y e/ou Ni, na presença de gás inerte, havendo a condensação na forma de SWNT. Utilizando-se grafite puro, há a formação de MWNT. Durante a ablação a laser, um fluxo de gás

inerte passa através da câmara para carregar os nanotubos crescidos para serem coletados no “dedo frio”.^[xlv]

I.3.2.3 Deposição química de vapor

Neste método, utiliza-se uma fonte de carbono na fase gasosa (usualmente um hidrocarboneto (metano), monóxido de carbono ou acetileno) em temperaturas na faixa de 550-750 °C, na presença de um catalisador (metais de transição como Ni, Fe ou Co) em atmosfera inerte. A fonte de energia quebra as moléculas em carbono atômico e o carbono se difunde para o substrato, que é aquecido e recoberto com o catalisador. Os nanotubos de carbono são nucleados e crescidos. Os parâmetros que influenciam no crescimento dos nanotubos de carbono são a natureza dos hidrocarbonetos, catalisadores e temperatura de crescimento utilizados. Este método também pode ser utilizado para a obtenção de materiais com outras morfologias, como fibras e filamentos de carbono, além dos nanotubos de parede simples e múltiplas.^[xliv,xlv]

I.3.3 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono tiveram as suas propriedades físicas estudadas. Com isso, demonstrou-se possuir propriedades singulares como condutividade, estabilidade térmica, alta resistência mecânica, habilidade de absorção de moléculas gasosas (nanocapilaridade), solubilidade quando tratado com surfactantes, além de um grande potencial para funcionalizações químicas.^[xlvi] Para o emprego tecnológico de tais propriedades tão interessantes, seria necessária a manipulação e processabilidade dos nanotubos de carbono, de modo que, um objetivo importante tem sido funcionalizá-los quimicamente, permitindo, por exemplo,

a sua combinação com outros materiais, levando a formação de diferentes tipos de nanoestruturas, ou simplesmente, tornando-os solúveis, facilitando sua caracterização mais detalhada.

Os SWNTs são um tipo interessante de nanotubo de carbono para o estudo da funcionalização uma vez que possuem caráter monomolecular e uma estrutura mais simples. Entretanto, algumas dificuldades estão presentes na sua funcionalização, como a formação de feixes de nanotubos, resultante de fortes interações de van der Waals que causam sua agregação, o que contribui também para a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos.^[xlvii] Outro fator é que os nanotubos de carbono são inertes quimicamente, sendo necessário, primeiramente, ativar sua superfície para uma posterior funcionalização.^[xlviii,xlix]

Nos últimos anos têm-se desenvolvido diferentes processos de funcionalização de SWNT envolvendo conceitos da química molecular e supramolecular. Tais métodos incluem funcionalização de defeitos, funcionalização covalente das paredes dos nanotubos, funcionalizações não-covalentes exógenas, que envolvem interações com, por exemplo, polímeros enrolando os tubos ou espécies intercaladas nos interstícios (espaço entre os nanotubos num feixe). Ainda são descritas funcionalizações endógenas, que ocorreriam quando espécies, tais como fulerenos, entram no interior dos nanotubos, **Figura 10.**^[xliv,xlvi,l,li,lii,liii,lvii]

O tratamento químico de oxidação em meio aquoso com HNO_3 é o método mais comum para a purificação de nanotubos e ativação de sua superfície.^[liv] Tal tratamento pode gerar grupos como hidroxilas (-OH), carboxílicos (-COOH), carbonílicos ($>\text{C}=\text{O}$) sobre os nanotubos de carbono, necessários para se promover reações de funcionalização.^[lv,lvi] Alguns defeitos estruturais também podem ser gerados na superfície ou na

extremidade dos tubos com o tratamento químico, mas também podem ser provenientes da própria formação dos tubos, como a presença de anéis de 5 ou 7 membros, no lugar de anéis de 6, na rede de carbono, ou a presença de partículas do catalisador nas extremidades, **Figura 10**. A presença de tais defeitos, dentro de um limite onde não se perca as propriedades eletrônicas e mecânicas dos nanotubos, também pode conferir uma maior reatividade a eles, servindo como ponto de partida para as reações de funcionalização.

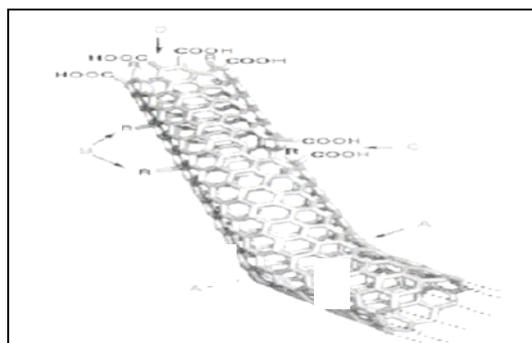


Figura 10: Defeitos típicos em um SWNT: (A) Anéis de 5 ou 6 membros na estrutura de carbono, ao invés de anéis de 6, levando à curvatura do tubo. (B) defeitos de hibridização sp^3 ($R=H$ e OH). (C) Estrutura de carbono danificada por condições oxidativas, resultando em lacuna com grupamentos $-COOH$. (D) Ponta aberta do SWNT, com grupamentos $-COOH$ terminais.^[xlvi]

Desse modo, após a obtenção de tubos funcionalizados com grupamentos ácidos, pode-se fazer uma série de reações para se obter os grupos desejados, como por exemplo, $-SH$ ou $-NH_2$.^[lvi,lvii] A presença desse tipo de grupamento pode ser utilizada para posterior interação com nanopartículas metálicas, de interesse desta Tese.

I.4 Interação de Nanotubos de Carbono e Nanopartículas Metálicas

Dentro da idéia de se interagir nanopartículas de ouro com os nanotubos, por exemplo, muitas vezes visando suas propriedades de sensoriamento ou catálise, dado a modificação da condutividade dos nanotubos após a interação, algumas estratégias têm sido estudadas.

Estes estudos podem ser divididos em duas principais estratégias de interação entre os nanotubos e as nanopartículas: covalente e não covalente. De modo geral, nos estudos de interação covalente, utiliza-se nanotubos de carbono funcionalizados com grupamentos com alta afinidade com as nanopartículas metálicas de interesse, ^[lviii,lix,lx,lxi,lxii] enquanto que nos estudos de interação não covalente, utiliza-se nanotubos de carbono sem modificação química. ^[lxiii,lxiv,lxv] Chen e col. ^[lxiii] e Scolari e col. ^[lxiv], por exemplo, decoraram SWNTs com nanopartículas de prata e ouro, respectivamente, por eletrodeposição. O produto de interação foi aplicado a estudos de espalhamento Raman intensificado por superfície (*Surface-Enhanced Raman Scattering* - SERS) para investigação dos modos vibracionais dos nanotubos de carbono. Chen e col. obtiveram nanopartículas de Ag com diâmetros variando entre 30 e 200 nm, obtidas em diferentes distâncias do eletrodo. Liu e col. ^[lxv] fizeram um estudo sobre as interações não covalentes de nanotubos de carbono (do tipo MWNT) com nanopartículas de ouro funcionalizadas com uma unidade pirenil para interagir com a superfície dos MWNT por interação do tipo π - π . Outro exemplo de funcionalização não covalente da superfície de nanotubos de carbono é com surfactantes iônicos, que permite sua interação com nanopartículas metálicas através de interações eletrostáticas. ^[xlviii,lxvi,lxvii] A ativação da superfície de nanotubos de carbono por tratamento oxidativo leva

à formação de grupamentos oxigenados na superfície, que podem ser usados na interação com nanopartículas metálicas passivadas com alquitióis.^[xlv,xlix]

O método de modificação covalente da superfície dos nanotubos de carbono com grupos funcionais que permitam uma forte interação com nanopartículas metálicas tem sido muito explorada. Raghuvver e col.^[lx] e Voggu e col.^[lviii] funcionalizaram a superfície dos nanotubos de carbono utilizando-se microondas para interagí-los com as nanopartículas metálicas. Voggu e col. observaram um fenômeno muito interessante de transferência de carga das nanopartículas para os nanotubos, levando a uma transição de comportamento semicondutor para metálico dos nanotubos de carbono. Essa transferência de carga é uma evidência de forte interação entre eles. Lim e col.,^[lxviii] Kim e col.^[lxi] e Hu e col.^[lxix] funcionalizaram nanotubos de carbono com grupamentos tiol através de reações químicas.

Tais trabalhos servem, sobretudo, para mostrar a importância da funcionalização de nanotubos de carbono na interação com nanopartículas de ouro. Como visto anteriormente, moléculas aromáticas podem comportar-se como semicondutores, e sua utilização como conectores entre os nanotubos e as nanopartículas pode promover o transporte de elétrons entre eles.^[xxviii,xxix]

II - Objetivos

Os principais objetivos desta Tese foram: a preparação de nanopartículas (NPs) de Au passivadas com tióis aromáticos com diferentes cadeias e grupamentos terminais para estudo de estabilização e interações interpartículas; e estudos da formação, estabilização, agregação e troca de estabilizante das nanopartículas de Au frente ao seu comportamento espectroscópico, além dos efeitos causados pelo tratamento hidrotérmico sobre os agregados de nanopartículas.

Numa segunda etapa, objetivou-se a purificação e modificação química dos nanotubos de carbono de parede simples, levando à sua funcionalização com grupamentos tiol e amina. Foram estudados também métodos de interação dos nanotubos de carbono com diferentes tipos de funcionalização com nanopartículas de ouro.

III- Parte Experimental

III.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes da marca Aldrich foram utilizados sem tratamento prévio. Para o caso dos solventes, água deionizada, etanol (Vetec) e o tolueno (Synth), somente este último foi tratado, através do procedimento descrito na literatura^[lxx] e seco em refluxo com sódio metálico, quando necessário. O fluxo de argônio utilizado foi seco através de uma coluna secante de SiO₂.

- Ácido Clorídrico – HCl – Synth – PA
- Ácido Nítrico – HNO₃ – Nuclear – PA
- Hidróxido de Sódio – NaOH – Synth – PA
- Ácido Tetracloroáurico – H₂AuCl₄·3 H₂O – Aldrich –
- Brometo de tetraoctilamônio – (C₈H₁₇)₄NBr – Aldrich
- Borohidreto de Sódio – NaBH₄ – Aldrich
- 4,4'-tiobisbenzenotiol – C₁₂H₁₀S₃ – Aldrich
- Benzenotiol - Aldrich
- 4-aminobenzenotiol – Aldrich
- Tiocolesterol – Aldrich
- Cloreto de tionila – Synth
- Nanotubos de carbono de parede simples - Carbolex

III.2 Método de preparação das Nanopartículas (NPs) de Au

As NPs de Au foram preparadas pelo método de sistema bifásico, adaptado da literatura^[x]. Foram feitas reações partindo-se de 7 mL (0,2 mmol) de solução aquosa de ácido tetracloroáurico $0,030 \text{ molL}^{-1}$, em um balão de fundo redondo de 50 mL. Ao balão, foi adicionado 18 mL (0,88 mmol) de solução $0,050 \text{ molL}^{-1}$ de brometo de tetraoctilamônio (TOAB) em tolueno, responsável pela transferência do íons $[\text{AuCl}_4]^-$ para a fase orgânica. A solução ficou sob agitação até total mudança de coloração da fase aquosa de amarelo para incolor. Foi então adicionado quantidades variadas de tiol, para obter-se as razões molares Au:tiol 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1. Os tióis utilizados foram o 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB), benzenotiol (BZT), p-aminotiofenol (ATF) e tiocolesterol (TIOC), representados na **Figura 11**. A quantidade de benzenotiol, líquido à temperatura ambiente, foi medida com microseringa e adicionado diretamente ao balão de reação. No caso dos reagentes sólidos, foram feitas soluções em tolueno numa concentração de $0,050 \text{ molL}^{-1}$. 5,5 mL (2,2 mmol) de uma solução aquosa recém preparada de NaBH_4 $0,4 \text{ molL}^{-1}$ foi adicionada à solução contendo $[\text{AuCl}_4]^-$, sob forte agitação. A reação foi deixada sob agitação por 4 h. A fase orgânica foi isolada e o seu volume reduzido à aproximadamente 5 mL, em linha de vácuo. À solução concentrada foram adicionados 250 mL de etanol, e o balão foi deixado por 10 h no freezer (aproximadamente $-18 \text{ }^\circ\text{C}$). O produto foi isolado por centrifugação e redisperso em 5 mL de tolueno. O procedimento de adição de etanol, resfriamento por 10 h e isolamento por centrifugação foi repetido para a eliminação do excesso de reagentes.

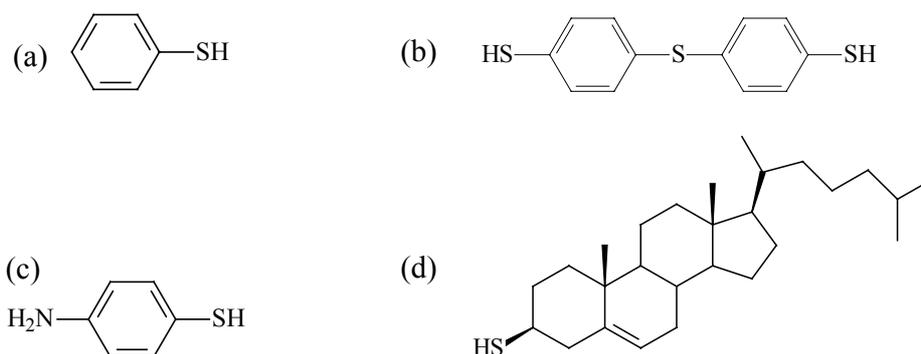


Figura 11: Estrutura molecular dos tióis utilizados como passivadores das nanopartículas de Au: (a) benzenotiol, (b) 4,4'-tiobisbenzenotiol, (c) 4-aminotiofenol, (d) tiocolesterol.

III.3 Cinética de formação das Nanopartículas Au monitorada por espectroscopia UV-Vis

III.3.1 *Reação em duas etapas*

Os experimentos de cinética foram feitos em espectrofotômetro HP 8453, com acessório de agitação acoplado. Na primeira etapa, foi feito o acompanhamento da formação das nanopartículas de ouro por espectroscopia UV-Vis, sem a adição de tiol. Na segunda etapa, acompanhou-se a evolução do espectro após a adição do ditiol 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB).

As reações foram realizadas partindo-se de uma solução contendo 5×10^{-7} mol $[\text{AuCl}_4]^-$ e 20×10^{-7} mol TOAB em um volume total de 2 mL de tolueno, para adequar a altura do feixe à reação. Foi adicionado 0,5 mL de solução aquosa de $5,5 \times 10^{-6}$ mol de NaBH_4 recém preparada. Os espectros foram medidos nos primeiros 5 min de reação a cada 5s. No intervalo de 5-18 min, a cada 10 s e no intervalo de 18 min a 4h, a cada 1 min.

Na segunda etapa, diluiu-se a solução de nanopartículas, utilizando-se 1,25 mL da solução resultante da primeira etapa, 0,420 mL de uma solução de TIOB $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em mais 0,65 mL de tolueno. A esta solução sob agitação, foi adicionado 0,5 mL de solução aquosa de $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de NaBH_4 recém preparada. Os espectros foram medidos nos primeiros 5 min de reação a cada 5s. No intervalo de 5-18 min, a cada 10 s e no intervalo de 18 min a 4 h, a cada 1 min.

III.3.2 *Formação das Nanopartículas passivadas com TIOB e BZT*

As reações foram feitas partindo-se de uma solução contendo $5 \times 10^{-7} \text{ mol}$ $[\text{AuCl}_4^-]$ e $20 \times 10^{-7} \text{ mol}$ TOAB em tolueno adicionando-se a quantidade adequada de tiol (BZT e TIOB), diluídas a um volume total de 2 mL de tolueno, para adequar a altura do feixe à reação. Foi adicionado 0,5 mL de solução $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ de NaBH_4 recém preparada. Os espectros foram medidos nos primeiros 5 min de reação a cada 5 s. No intervalo de 5-18 min., a cada 10 s e no intervalo de 18 a 4h, a cada 1 min. Para facilitar a visualização dos resultados, os gráficos foram feitos selecionando-se espectros adquiridos a cada 5 min.

III.4 Efeito do tratamento hidrotérmico no tamanho e distribuição das nanopartículas de Au

III.4.1 *Preparo das Nanopartículas de Au*

As Au-NP foram sintetizadas segundo método descrito no item III.2, a partir de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de HAuCl_4 e razões molares Au:BZT 4:1 e 2:1 e

Au:TIOB 4:1. Os tióis utilizados foram o 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB), benzenotiol (BZT). As nanopartículas foram isoladas por centrifugação e secas em linha de vácuo.

III.4.2 *Tratamento Hidrotérmico*

O tratamento hidrotérmico foi feito utilizando-se uma massa de 25 mg de Au-NP, em 27 mL de água deionizada, referente à 2/3 da capacidade total da autoclave. A autoclave de aço inoxidável, possui copo interno de PTFE com tampa, de diâmetro interno de 4 cm e volume de 40 mL. Primeiramente, a suspensão foi deixada em ultrassom por 10 minutos para uma melhor dispersão das nanopartículas na água, sendo difícil a sua dispersão em função da alta hidrofobicidade das cadeias orgânicas utilizadas como passivadoras. Depois de fechada, a autoclave foi aquecida a 140 °C por 48 h.

A autoclave foi resfriada em banho de água e gelo. A suspensão foi filtrada em membrana de PVDF (porosidade de 0,2 µm) e o sólido foi seco em linha de vácuo.

III.5 Modificações Químicas dos SWNT

III.5.1 *Purificação e Oxidação dos SWNT*

Os nanotubos de carbono de paredes simples, marca Carbolex (EUA), foram purificados por meio de tratamento térmico e tratamento em ácido nítrico. O tratamento térmico foi feito sob fluxo de ar sintético, a 360 °C, por 90 min. O tratamento seguinte foi feito em ácido nítrico concentrado, sob refluxo, por 16 h. A suspensão foi filtrada em membrana de policarbonato, porosidade de 0,2 µm, a vácuo. Foram feitas seguidas lavagens com água

deionizada quente até pH = 5, seguido de 5 mL de solução de NaOH (de pH 10), e finalmente, água deionizada quente até pH = 5. O sólido foi seco sob vácuo por 2 h.

III.5.2 Reação de tiolação dos Nanotubos de Carbono: SWNT-SH

O método de tiolação dos nanotubos de carbono escolhido consiste de duas etapas: formação do cloreto ácido seguido de reação com 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB).^[lxii,lxxi]

6,5 mg de nanotubos oxidados foram deixados no ultrassom por 4 h seguido de refluxo por 12 h em 6,5 mL de cloreto de tionila (SOCl₂) recém destilado, sob fluxo de argônio. O produto foi separado dos reagentes e subprodutos por evaporação, também sob atmosfera inerte.

Os nanotubos foram imediatamente dispersos em tolueno seco contendo 0,0333 mg ($1,33 \times 10^{-4}$ mol) de 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB). A reação foi deixada entre 70-74 °C por 24 h sob atmosfera de argônio. O sólido foi filtrado em membrana de PTFE, lavado com 3 x 5 mL de tolueno e 3 x 10 mL de etanol e seco em linha de vácuo.

III.5.3 Reação dos nanotubos de carbono com 4,4'- diaminodifenilmetano: SWNT-NH₂

A reação dos nanotubos de carbono com o 4,4'-diaminodifenilmetano (DIANI) foi feita em duas etapas: formação do cloreto ácido seguido de reação com 4,4'-diaminodifenilmetano.^[lxii,lxxi]

9,0 mg de nanotubos previamente purificados foram suspensos em 9,0 mL de cloreto de tionila (SOCl₂) recém destilado, deixados no ultrassom por 4

h, seguido de refluxo por 12 h, sob fluxo de argônio. O produto foi separado dos reagentes e subprodutos por evaporação, sob atmosfera inerte.

Os nanotubos foram imediatamente dispersos em 15 mL de solução de éter seco contendo 0,0554 g ($2,71 \times 10^{-4}$ mol) de 4,4'-diaminodifenilmetano (DIANI). A reação foi deixada em ultrassom por 0,25 h seguidos de agitação em temperatura ambiente por 6,0 h sob atmosfera de argônio e sistema de refluxo para evitar perda de solvente por evaporação. O sólido foi filtrado em membrana de PDVF, lavado com 3 x 5 mL de éter e 3 x 10 mL de etanol e seco em linha de vácuo.

III.6 Interação das Nanopartículas de Au com os Nanotubos de Carbono

III.6.1 *Interação das Nanopartículas de Au com os Nanotubos de Carbono modificados*

As reações de interação dos nanotubos com nanopartículas de ouro foram feitas utilizando-se dois métodos, chamados aqui de *in situ* e *ex situ*. Ambos partiram de uma solução contendo $9,85 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de $[\text{AuCl}_4]^-$ e tetraoctilamônio em tolueno. Convencionalmente, tal solução foi obtida a partir da agitação de uma solução aquosa de HAuCl_4 , com uma solução de TOAB em tolueno, numa proporção TOAB: Au = 4,4. Após a transferência dos íons $[\text{AuCl}_4]^-$ para a fase orgânica, a mesma foi isolada.

As reações foram feitas partindo-se de 2 mg de nanotubos de carbono: SWNT- HNO_3 , SWNT-SH e SWNT- NH_2 , segundo o esquema da **Figura 12**. Foram feitas reações tanto *in situ* como *ex situ* em 4 diferentes proporções Au:(tiol/Amina) : 1:2, 4:1, 6:1 e 10:1, cujas quantidades de Au são mostradas

na **Tabela 2**. As proporções foram baseadas na quantidade de tiol determinado na amostra SWNT-SH ($1,73 \times 10^{-16}$ mol de tiol em 2 mg de SWNT), e mantido para as reações com os outros nanotubos.

Tabela 2: Número de mols de Au utilizados nas reações dos nanotubos modificados com tiol e amina nas diferentes proporções utilizadas.

Razão Au : tiol / amina	n_{Au} (mol)
1:2	$8,6 \times 10^{-7}$
4:1	$6,9 \times 10^{-6}$
6:1	$1,0 \times 10^{-5}$
10:1	$1,7 \times 10^{-5}$

As reações de interação de NPs de Au com SWNT-SH foram feitas também em fase aquosa (*in situ*), nas proporções 4:1 e 6:1. As reações de interação de NPs de Au com SWNT-NH₂ em fase aquosa (*in situ*), foram feitas nas proporções 6:1 e 24:1 (a razão 24:1 é equivalente à razão 6:1 de Au:amina considerando a quantidade de N determinada para a amostra SWNT-NH₂ por EDS).

As reações com SWNT-HNO₃ foram feitas apenas usando-se a razão 6:1, através do método *in situ* em sistema bifásico e meio aquoso.

III.6.1.1 Síntese das nanopartículas de ouro *ex situ* – sistema bifásico

Em um balão de 25 mL de fundo redondo contendo a solução de $[\text{AuCl}_4]^- \text{TOA}^+$ em tolueno foi adicionado 1,0 mL de uma solução recém preparada contendo a quantidade necessária de NaBH₄ em H₂O (proporção molar de NaBH₄:Au = 11). Após 2 h sob agitação, adicionou-se 2 mg de

nanotubos. A suspensão foi deixada em ultrassom por 0,5 h, em seguida deixado sob agitação por 1,5 h. Após este período, a suspensão foi filtrada em membrana de PTFE. O produto foi lavado com porções de tolueno, etanol e água deionizada. O sólido foi seco em linha de vácuo.

III.6.1.2 Síntese das nanopartículas de ouro *in situ* – sistema bifásico

Em um balão de 25 mL de fundo redondo, adicionou-se 2 mg de nanotubos, que foram dispersos em solução de $[\text{AuCl}_4]^- \text{TOA}^+$ em tolueno, contendo a quantidade adequada de $[\text{AuCl}_4]^- \text{TOA}^+$ para cada razão tiol: Au. A suspensão foi deixada por 30 min em ultrassom e, em seguida, sob agitação magnética. Adicionou-se então, 1,0 mL de uma solução recém preparada de NaBH_4 em H_2O . Após 2 h sob agitação, a suspensão foi filtrada em membrana de PTFE. O produto foi lavado com porções de tolueno, etanol e água deionizada. O sólido foi seco em linha de vácuo.

III.6.1.3 Síntese das nanopartículas de ouro *in situ* – solução aquosa

Em um balão de 25 mL de fundo redondo, adicionou-se 2 mg de nanotubos, que foram dispersos em 5 mL de solução aquosa de HAuCl_4 contendo a quantidade adequada de $[\text{AuCl}_4]^-$. A suspensão foi deixada por 0,5 h em ultrassom. Sob agitação magnética, adicionou-se 1 mL de solução recém preparada de NaBH_4 em H_2O ($0,35 \text{ mol.L}^{-1}$), com excesso de 11 vezes em relação à quantidade de ouro. Após 2 h sob agitação, a suspensão foi filtrada em membrana de PVDF. O produto foi lavado com água e seco em linha de vácuo.

III.7 Nomenclatura utilizada nas amostras obtidas a partir da interação de NPs de Au com Nanotubos de Carbono

	<u>Tipo de SWNT</u>	<u>Método</u>	<u>Proporção Au:SWNT</u>	<u>Meio reacional</u>
Au - SWNT	HNO ₃ (oxidado)	I (<i>in situ</i>)	1:2	_ (orgânico)
			4:1	
	S (TIOB)	E (<i>ex situ</i>)	6:1	H ₂ O (aquoso)
			10:1	

Esquema de modificação dos nanotubos de carbono e interação com nanopartículas de ouro

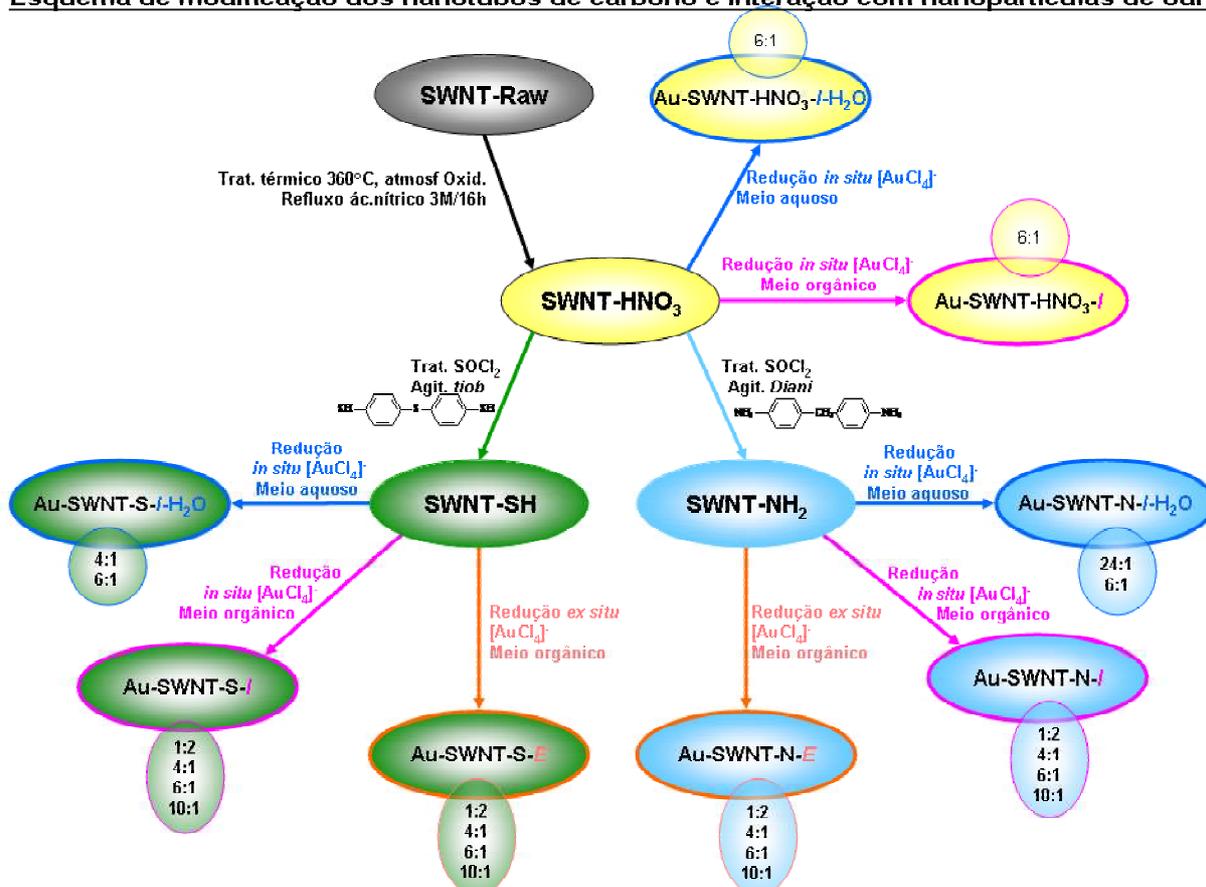


Figura 12: Esquema dos tratamentos e modificações químicas dos nanotubos de carbono e suas interações com as nanopartículas de ouro.

III.8 Métodos de Caracterização

III.8.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis foram adquiridos utilizando-se espectrofotômetro marca HP, modelo HP8245. As amostras foram analisadas na forma de suspensão em tolueno, em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Os experimentos de cinética foram feitos em espectrofotômetro marca HP, modelo HP8453. As reações foram feitas partindo-se de uma solução contendo 5×10^{-7} mol $[\text{AuCl}_4]^-$ e 20×10^{-7} mol TOAB em tolueno adicionando-se a quantidade adequada de tiol, diluídas a um volume total de 2 mL de tolueno, para adequar a altura do feixe à reação. Foi adicionado 0,5 mL de solução $5,5 \times 10^{-6}$ mol de NaBH_4 recém preparada. Os espectros foram medidos nos primeiros 5 min de reação a cada 5s. No intervalo de 5-18 min, a cada 10 s e no intervalo de 18 min a 4 h, a cada 1 min.

III.8.2 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-7000, operando em modo varredura com radiação CuK_α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se fenda divergente de 0,5 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura igual a 1° por minuto em 2θ , e acumulação para leitura a cada 1,2 s. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se silício

policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, empregando-se um porta-amostra de vidro.

III.8.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho Bomem MB-Series, com resolução de 4 cm^{-1} . No modo de reflectância total atenuada, com cristal de ZnSe, os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com 128 acumulações. No modo transmissão foram feitas pastilhas com CsI ou KBr e os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , com 32 acumulações. As amostras de nanotubos de carbono foram feitas no modo de transmissão, usando um filme da amostra que foi preparado sobre janela de IRTRAN (CdSe), obtido pelo gotejamento e evaporação ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) de uma suspensão de nanotubos sobre uma janela de IRTRAN. Os espectros foram adquiridos no intervalo de 4000 - 650 cm^{-1} com 128 acumulações.

III.8.4 Análises Térmicas

As análises térmicas TGA/DTA (simultâneo) foram realizadas em equipamento TA Instruments SDT600. Condições: fluxo de N_2 / ar sintético (100 mL min^{-1}), em cadinho de platina, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

III.8.5 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm , laser de He-Ne (632,8 nm), potência de 8 mW, com utilização de filtros, quando necessário. A faixa espectral analisada foi de 200 a 3600 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 1 a 5.

III.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em microscópio da marca Jeol, modelo 6360LV. Dois modos de preparação foram utilizados: suspensão das amostras em álcool isopropílico seguido de gotejamento direto sobre o porta-amostra de Al ou latão; ou utilizando as amostras na forma de pó espalhadas na superfície do porta-amostra de carbono previamente coberto com uma fita adesiva de carbono. Após a preparação, os porta-amostras foram deixados sob vácuo, seguido de recobrimento com carbono, Au ou, em alguns casos, sem nenhum tratamento.

Os espectros de energia dispersiva foram obtidos com magnificações de 10000 vezes (salvo quando as partículas eram muito pequenas neste aumento). Aquisições de espectros foram feitos com 30, 60 e 90 s.

III.8.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridos em microscópio Carl Zeiss CEM 902, operando a 80 kV e em microscópio de alta

resolução em JEM 3010, operando a 300 kV, alocado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS).

Uma gota da amostra em suspensão (solventes utilizados: água destilada, etanol, isopropanol ou tolueno) foi adicionada sobre grade de Cu ou Au, mesh 400, recoberto com filme de carbono contínuo ou do tipo *holey carbon*, e deixada evaporar.

III.8.8 Espalhamento de Luz Dinâmico

As medidas de espalhamento de luz dinâmico foram feitas em equipamento Zetasizer Nano Series, da marca Malvern Instruments, modelo NanoZS, a partir da amostra em suspensão em tolueno. Para tal, a amostra na forma de pó foi redispersa em tolueno, e deixada em ultrassom por 10 min. A suspensão foi então diluída para se adequar aos parâmetros do equipamento. Tempo de equilíbrio de 1 min, temperatura de 25°C, $\lambda_{\text{laser}} = 633 \text{ nm}$.

IV - Resultados e Discussão

IV.1 Nanopartículas de Au

Foram preparadas nanopartículas (NPs) de Au utilizando-se diferentes compostos orgânicos como estabilizadores. Dentre eles, os bifuncionalizados, como o ditiol 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB) e o 4,4'-aminotiofenol (ATF), e os monofuncionalizados: benzenotiol (BZT) e o tiocolesterol (TIOC), cujas estruturas encontram-se na **Figura 11**. Realizou-se preparações das NPs em 5 proporções de Au:tiol, para cada tiol utilizado: 1:2; 1:1; 2:1; 3:1; e 4:1, partindo-se de uma quantidade fixa de ácido tetracloroáurico ($2,0 \times 10^{-4}$ mol), visando a obtenção de NPs de tamanhos variados.

IV.1.1 *Nanopartículas estabilizadas com 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB)*

A primeira caracterização que pode ser feita para constatação da formação de nanopartículas de ouro é por uso da espectroscopia UV-Vis. As propriedades ópticas e eletrônicas das nanopartículas são dependentes do seu tamanho. Os metais na forma *bulk* possuem suas propriedades dirigidas por suas bandas de energia, contudo desviam do comportamento ideal quando seu tamanho é reduzido, de maneira que, o caminho livre médio dos elétrons

excede o raio da partícula. Neste caso, os elétrons podem ser excitados pela radiação visível.^[iv] A interação com a radiação eletromagnética causa a oscilação coletiva dos elétrons de condução, induzindo a formação de momentos de dipolo pela presença de cargas na superfície, **Figura 13**. Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar esta variação de cargas, resultando em uma absorção em um comprimento de onda ressonante único, gerando a chamada **banda plasmon de superfície**. Nem todos os metais apresentam ressonância de plasmon, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como nos casos do Au, Ag e Cu. O comprimento de onda de oscilação, e a cor relacionada observada, dependem de vários fatores como o tamanho e forma da partícula, assim como o meio em que se encontra (constante dielétrica), e, ainda da distância interpartículas (interação entre dipolos). Para partículas não esféricas, como bastões, o comprimento de onda de ressonância depende da orientação do campo elétrico. Desta maneira, duas oscilações são possíveis: a transversal e a longitudinal (**Figura 13b**), que geram duas bandas de absorção no espectro. Quando há interação entre partículas vizinhas, pode ocorrer o acoplamento de plasmons, cuja manifestação espectral se dá na forma de deslocamento da banda plasmon para maiores comprimentos de onda.^[xiv,lxxii]

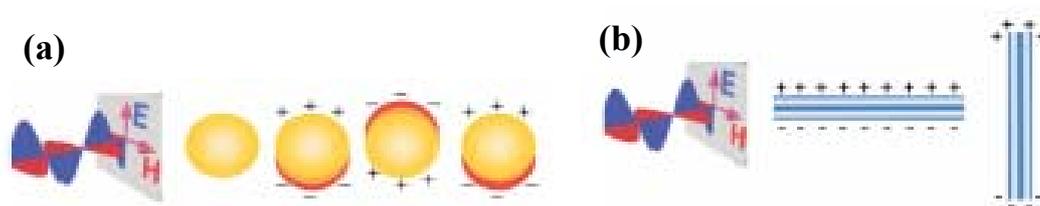


Figura 13: (a) Esquema da interação eletromagnética com um metal na forma de esfera. O dipolo é induzido e oscila em fase com o campo elétrico da luz incidente. (b) Oscilação transversal e longitudinal dos elétrons em um nanobastão.^[lxxii]

A banda de absorção do plasmon de superfície de nanopartículas de ouro descrita na literatura tem absorção em 520 nm, em meio aquoso. Este valor pode variar, como mencionado acima, de acordo com o meio, tamanho ou as moléculas passivadoras utilizadas.

Os espectros das nanopartículas estabilizadas com 4,4'-tiobisbenzenotiol nas diferentes razões Au:TIOB utilizadas, encontram-se na **Figura 14**. Observa-se que as partículas obtidas com menor razão Au:TIOB (1:2), isto é, contendo maior quantidade de tiol, não possuem a absorção do plasmon característica. Tal situação pode ser explicada dado que, aumentando-se a quantidade de moléculas passivadoras disponíveis, induz-se a formação de partículas menores. Adicionalmente, partículas de tamanho muito pequeno podem apresentar efeitos quânticos adicionais (os elétrons estariam em níveis discretos de energia, não existindo a absorção do plasmon). Este fato foi observado no estudo com nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos, realizado por Murray e col. ^[Lxxiii]. Segundo estes autores observou-se a diminuição de intensidade da banda de absorção plasmon em função da diminuição do tamanho da partícula, em consequência da diminuição da população eletrônica disponível, até sua extinção para nanopartículas com tamanhos menores que 1,5 nm. ^[Lxxiii]

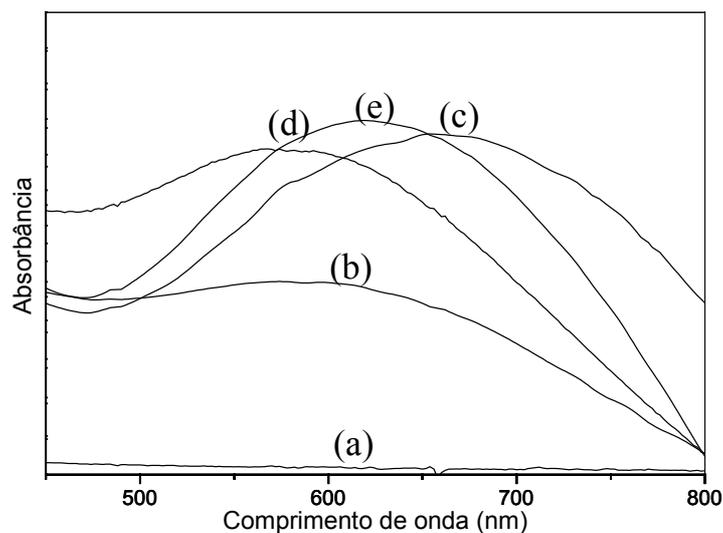


Figura 14: Espectro UV-Vis das NPs obtidas com as razões Au:TIOB (a) 1:2, (b) 1:1 (570 nm), (c) 2:1 (655 nm), (d) 3:1 (573 nm), e (e) 4:1 (620 nm).

Com a diminuição da quantidade de tiol utilizada (aumento da razão Au:TIOB), partículas maiores são formadas, lembrando-se que a razão área superficial/volume diminui com o aumento do diâmetro das partículas. Para a razão 1:1, observou-se o máximo da banda de absorção do plasmon em 570 nm e, com o aumento da razão, ocorre um deslocamento desta banda para um maior comprimento de onda. A exceção fica para a razão 2:1, na qual houve um salto para 650 nm (maior valor observado). O efeito do aumento do tamanho para nanopartículas recobertas com citrato de sódio (estabilização eletrostática) reportado na literatura é um *red-shift* (deslocamento para maior comprimento de onda), ocorrendo também um aumento da intensidade da absorção da banda plasmon. Para as medidas de absorção de nanopartículas estabilizadas com tióis, observa-se um pequeno ou nenhum deslocamento do máximo de absorção. Apenas é observado um aumento na intensidade em função do aumento do diâmetro das nanopartículas. ^[xiv,lxxiii]

O deslocamento da banda plasmon observado para as NPs passivadas com TIOB, comparativamente ao descrito na literatura (para NPs estabilizadas com tióis), é bastante significativo. Este deslocamento pode ter sido atribuído ao tamanho das partículas, constante dielétrica do tiol, além de também ser indicativo da agregação das NPs através das moléculas de ditiol. Este último efeito resulta no acoplamento de plasmons, causado pelas interações eletrostáticas entre os dipolos de superfície de NPs vizinhas e, varia de acordo com a distância interpartículas. Em outras palavras: o deslocamento depende diretamente do tamanho das moléculas passivadoras envolvidas, que funcionam com espaçadoras.^[Lxxiv]

IV.1.1.1 Cinética de Formação das Nanopartículas de Ouro monitorada por UV-Vis

A formação das NPs e de seus agregados foi estudada acompanhando-se a evolução da banda de absorção do plasmon. Os espectros UV-Vis obtidos durante a reação de formação das NPs são apresentados na **Figura 15**.

Observou-se neste experimento que a quantidade de tiol adicionada à reação influenciou fortemente o espectro de absorção, tanto no espectro inicial, antes da adição do redutor (NaBH_4), quanto na intensidade da banda plasmon formada. Os gráficos apresentados na **Figura 15** correspondem aos espectros obtidos nos primeiros 5 min de reação para as diferentes razões de Au:TIOB, com intervalos de 5 s. Juntamente a cada espectro, encontra-se um gráfico da absorção em 550 nm em função do tempo. Nestes últimos, é possível observar a evolução da formação da banda plasmon, assim como a sua extinção em função do tempo.

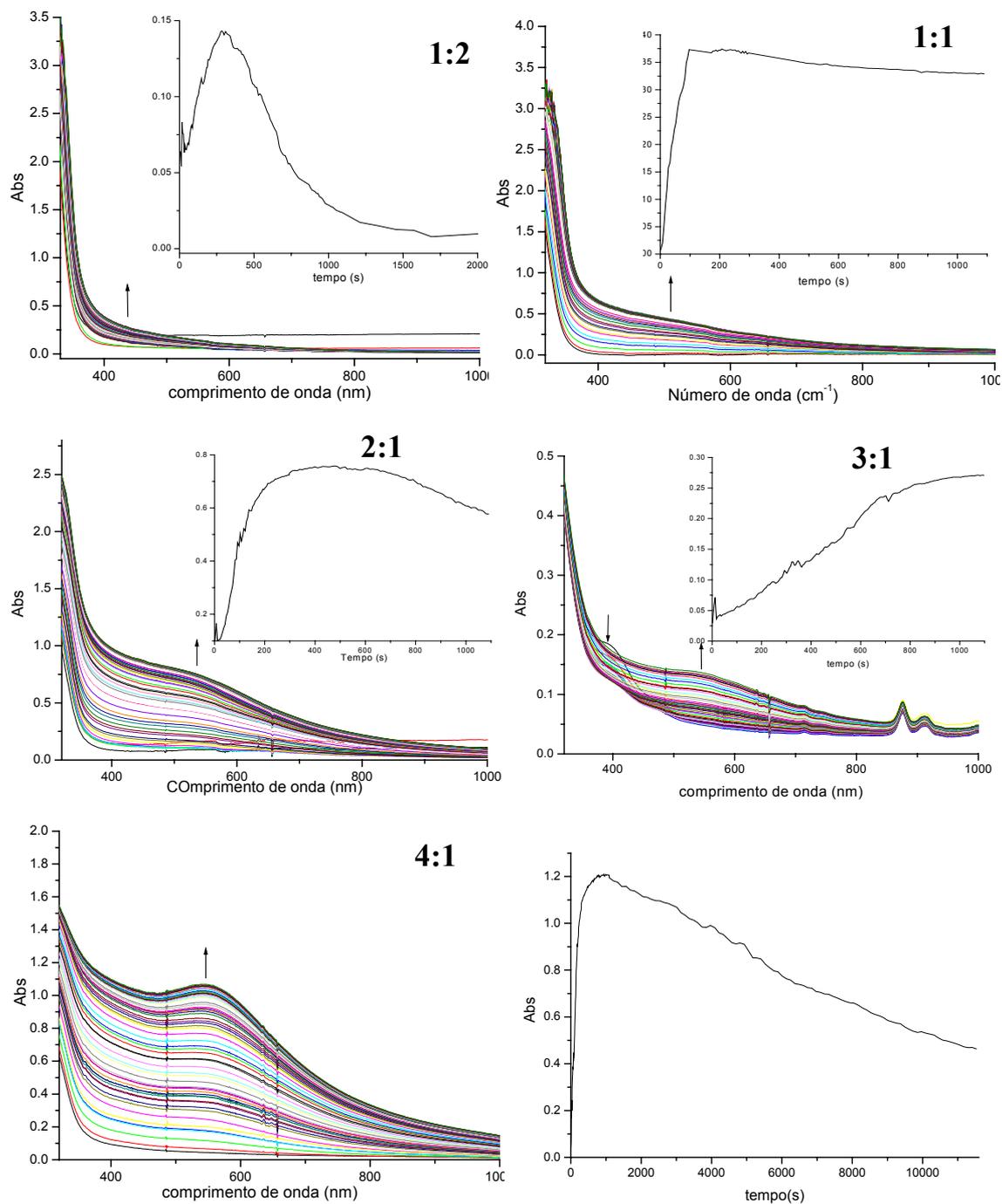


Figura 15: Espectros UV-Vis obtidos nos primeiros 5 min de reação de redução do tetraclore aurato III para as diferentes razões Au:TIOB e no *inset*, gráficos de intensidade de absorção em 550 nm em função tempo.

A extinção da banda com o tempo pode ser atribuída principalmente à formação de precipitados de NPs, responsáveis pela eliminação das NPs livres

do caminho óptico do feixe. Observou-se, também, que a velocidade de reação e subsequente agregação das partículas ocorreu de modo mais rápido na reação feita utilizando-se maior quantidade de tiol, dada a maior disponibilidade de ligantes responsáveis pela agregação.

Foi possível confirmar a ausência de uma banda definida na reação 1:2 Au:tiob, o que concorda com o espectro obtido do material isolado ressuspendido. A formação de uma banda mais intensa começou a ser observada a partir da reação 2:1, com aumento da intensidade proporcional à diminuição da quantidade de tiol adicionado (aumento da razão Au:tiol). Esta tendência está de acordo com o esperado por causa do aumento do tamanho das partículas e conseqüente aumento da população de elétrons livres por partícula.

Detalhes da formação das NPs podem ser observados na reação 3:1, onde o surgimento e crescimento da banda de absorção do plasmon em 540 nm ocorre em detrimento da banda em 375 nm, referente ao consumo do tetracloro aurato (III) complexado com o brometo de tetraoctilamônio (TOAB) em função da redução do Au^{3+} e formação das NPs. É importante destacar que a concentração inicial de Au é a mesma para todas as reações, contudo, a coloração inicial da solução (associada com a absorção em 375 nm) é diferente dependendo da concentração de tiol utilizada.

Embora a agregação das NPs tenha sido observada visualmente pela formação de precipitado, não foi observado o deslocamento da banda plasmon para maiores comprimentos de onda como ocorre nos espectros das amostras de NPs isoladas e redispersas. A formação destes precipitados sugere que a agregação inicial das partículas já tem lugar na etapa de formação (e não somente na etapa de precipitação).

IV.1.1.2 Espectroscopias Infravermelho e Raman

Na caracterização de NPs, a espectroscopia FTIR revela informações sobre as espécies adsorvidas sobre sua superfície. Os espectros FTIR dos reagentes brometo de tetraoctilamônio (TOAB: $\text{BrN}[(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_3)]_4$) e 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB) obtidos por ATR são apresentados na **Figura 16 a e b**, respectivamente. A intensidade das bandas na região de 4000 a 2500 cm^{-1} é menos intensa nos espectros de obtidos por ATR do que pelo modo de transmissão usual. Na região de 1600 a 520 cm^{-1} , os sinais são mais intensos por ATR e este tipo de aquisição apresenta a vantagem de que as bandas podem ser analisadas sem a presença de bandas interferentes do Nujol.

As bandas características observadas para o TOAB, **Figura 16a**, na região de 2950 a 2850 cm^{-1} , são referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ de Csp^3 , as bandas em 1466 e 1375 cm^{-1} referentes à deformação $\delta(\text{C-H})$, a banda em 752 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{C-N}^+)$ e a banda em 721 cm^{-1} , referente à $\delta(\text{C-H})$ *rocking*^[lxxv].

As bandas características do TIOB, **Figura 16b**, na região de 3070 a 3010 cm^{-1} , referentes aos $\nu(\text{C-H})$ de Csp^2 do anel aromático; as bandas em 2550 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{S-H})$; as bandas em 1570 e 1473 cm^{-1} , referentes ao $\nu(\text{C=C})$; e as bandas em 1100 e 810 cm^{-1} , são referentes à $\delta(\text{C-H})_{\text{fora do plano}}$ característico de substituições *para* em anéis aromáticos.

Os espectros IR das NPs nas diferentes razões utilizadas encontram-se na **Figura 16 c-g**. Observa-se a presença das principais bandas de absorção do TIOB: uma absorção de fraca intensidade na região de 3000 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H de Csp^2 do anel aromático do TIOB; as absorções em 1566 e 1466 cm^{-1} , referentes ao $\nu(\text{C=C})$ e as bandas em 1095 e 810 cm^{-1} , referentes à $\delta(\text{C-H})_{\text{fora do plano}}$. As NPs não apresentaram bandas referentes ao estiramento S-

H, esperado na região de 2550 cm^{-1} , podendo sugerir que as moléculas de TIOB estejam ligadas às NPs pelas duas extremidades do tiol. Este é um indicativo sutil para tal atribuição, uma vez que mesmo no reagente puro, tal banda possui intensidade IR fraca, e, em princípio, poderia ser melhor visualizada por espectroscopia Raman.

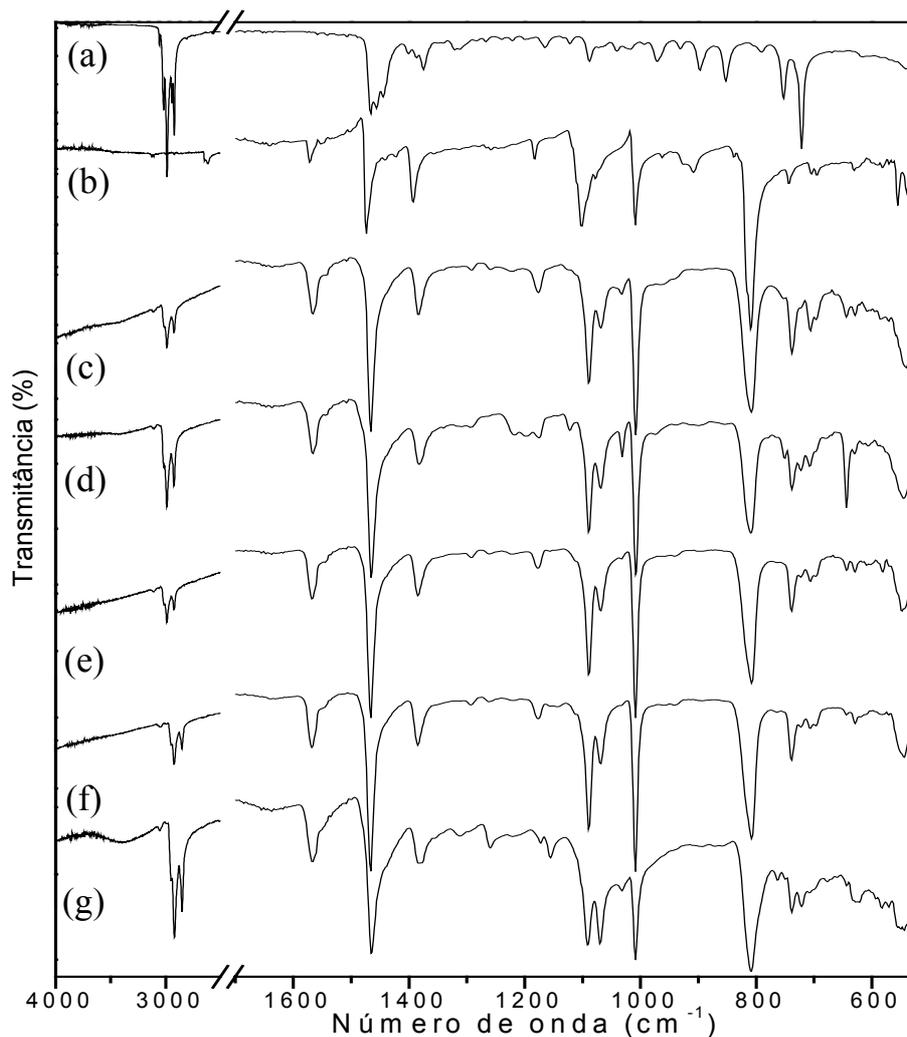


Figura 16: Espectros FTIR obtido por ATR do (a) TOAB, (b) 4,4'-tiobisbenzenotiol, e das NPs de Au estabilizadas com TIOB nas diferentes razões Au:tiol: (c) 4:1, (d) 3:1, (e) 2:1, (f) 1:1 e (g) 1:2.

Indicativos de resíduos de TOAB nas NPs podem ser observados nos espectros da **Figura 16** através da presença das bandas em 2949, 2920 e 2850

cm^{-1} , que podem ser atribuídas a $\nu(\text{C-H})$ de Csp^3 do TOAB, e as bandas em 740 e 721 cm^{-1} , referentes ao $\nu(\text{C-N}^+)$ e $\delta(\text{C-H})$ *rocking*, respectivamente.

Os espectros Raman obtidos para o TIOB, assim como para as NPs de diferentes razões Au:TIOB apresentam-se na **Figura 17**. A faixa de número de onda do modo de $\nu(\text{S-H})$ é $2590\text{-}2560 \text{ cm}^{-1}$ para tióis alifáticos e aromáticos. Nos espectros IR esta banda tem fraca intensidade, como visto anteriormente, entretanto, nos espectros Raman, a banda possui maior intensidade, observada em 2550 cm^{-1} no espectro do TIOB. Em tióis aromáticos, o estiramento $\nu(\text{C-S})$ pode se acoplar com modos de estiramento do anel, o que dificulta a sua atribuição, mas tem sido atribuído à banda em 1075 cm^{-1} . A deformação C-S-H possui intensidade média no Raman e pode ser observada em 914 cm^{-1} no espectro do TIOB. A banda em 630 cm^{-1} é atribuída ao $\nu_s(\text{C-S-C})$, a banda em 738 cm^{-1} ao $\nu_{\text{ass}}(\text{C-S-C})$; as bandas em 1183 e 1570 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$, respectivamente. [lxxvi,lxxvii,lxxviii]

A intensificação do espalhamento Raman de moléculas orgânicas adsorvidas sobre superfície metálica rugosa ou NPs metálicas é conhecida como efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*). O mecanismo de intensificação pode ser dividido em intensificação pelo campo eletromagnético e o efeito químico da primeira camada. O último está relacionado com interações específicas e transferência de carga, como por exemplo, acoplamento eletrônico entre a molécula e o metal, resultando em uma intensificação eletrônica. O fator de intensificação eletromagnético ou de campo não requer ligações entre o adsorbato e o metal, e surge da intensificação local do campo elétrico na superfície do metal, onde a molécula se encontra. Isso ocorre devido à excitação de ressonâncias eletromagnéticas, que aparecem devido à excitação dos elétrons de condução em estruturas

metálicas pequenas, também chamada de ressonância de plasmon de superfície [Lxxvii,Lxxix]

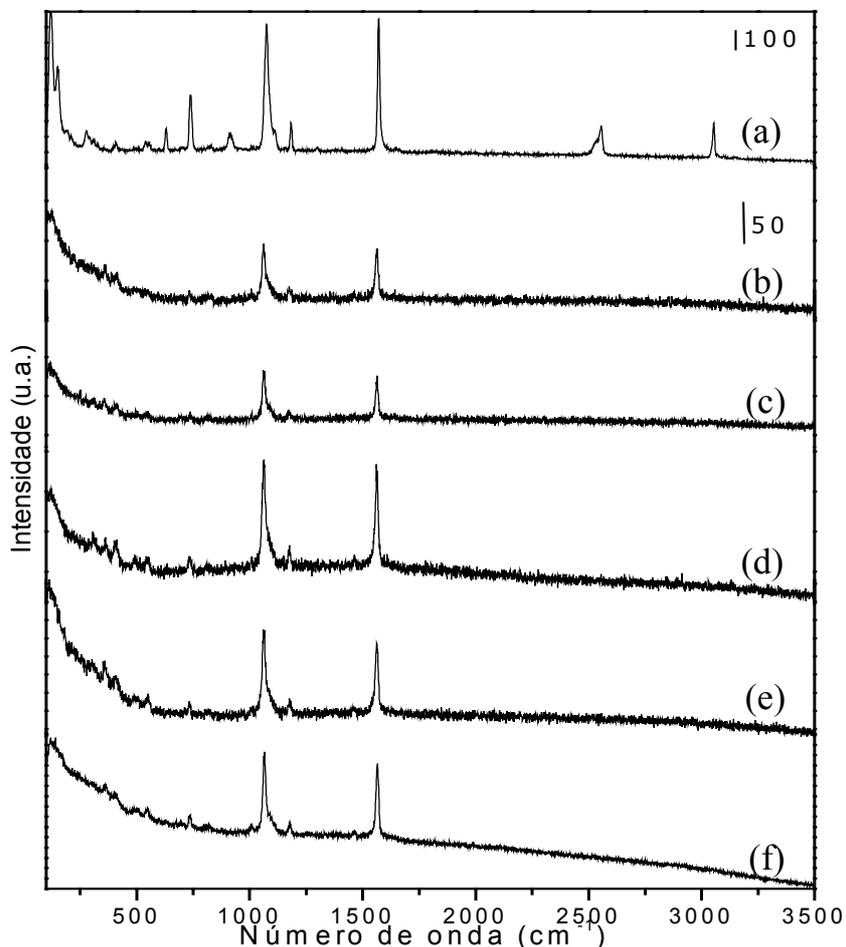


Figura 17: Espectros Raman do (a) TIOB e das NPs obtidas nas diferentes razões: (b) 4:1, (c) 3:1, (d) 2:1, (e) 1:1 e (f) 1:2 (sendo que b,c,d,e e f estão na mesma escala).

Segundo as regras de seleção do efeito SERS, os modos de vibração mais próximos perpendiculares ou inclinados em relação à superfície, serão intensificados mais fortemente, sendo que modos de vibração paralelos têm sua intensidade diminuída ou extinta, podendo sugerir a orientação das moléculas sobre a superfície do metal.^[Lxxvii] Comparando-se os espectros das

NPs, observa-se a presença das bandas de maior intensidade no espectro do TIOB referentes aos $\nu(\text{C-S})$ e $\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$, em 1063 e 1564 cm^{-1} , respectivamente.^[lxxvii] A presença de tais bandas com pequeno deslocamento de número de onda indica não só a presença do tiol como passivador, mas também sua interação forte com a superfície das nanopartículas. A banda em 739 cm^{-1} , referente ao $\nu_{\text{ass}}(\text{C-S-C})$ pode ainda ser observada, indicando que a ligação C-S-C não foi quebrada. As bandas envolvendo vibrações S-H, $\nu(\text{S-H})$ e $\delta(\text{C-S-H})$, não foram observadas nos espectros das nanopartículas, sugerindo a perda do H de ambos grupamentos tiol ao se ligar à superfície das NPs.^[lxxvii] As bandas do TOAB também não foram observadas, o que sugere sua baixa concentração na amostra (a amostragem para obtenção do espectro Raman é de $\sim 1,5 \mu\text{m}^2$).

IV.1.1.3 Difratomia de Raios X

No estado sólido, a maioria dos metais forma retículo com empacotamento compacto. Metais como Au, Ag, Pt, Rh, Pd e Cu possuem estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (fcc) e Mg, Nd, Os, Ru, Y e Zn, possuem empacotamento hexagonal compacto (hcp). Outro grupo de metais cristaliza com empacotamento não tão compacto, como o cúbico de corpo centrado (bcc). Em retículos com empacotamento compacto, o átomo metálico possui 12 átomos vizinhos. Estes 13 átomos, em uma cela unitária do tipo fcc formam um poliedro com geometria de 14 faces, chamado de cuboctaedro (**Figura 18**). Teoricamente, estes 13 átomos podem formar a menor nanopartícula, sendo que camadas adicionais de átomos vão formando uma sequência de números ($N=1, 13, 55, 147, \dots$) chamados *números mágicos estruturais*.

As NPs podem ainda possuir diferentes estruturas, que podem ser determinadas pela menor energia superficial. As maneiras de se diminuir a energia superficial de um cristal de massa/volume fixo, são: expondo as faces atômicas de menor energia superficial ou ainda, pela adsorção de moléculas orgânicas, como no caso das NPs, estabilizadas por tióis. A geometria de menor área superficial/volume seria uma esfera, porém a superfície das NPs não pode ser considerada uma esfera contínua, o que remete à questão da exposição dos planos atômicos de menor energia. No caso da estrutura fcc, o plano de menor energia é a (111), seguido pelo (100) e (110), que favorecem a formação de partículas com estrutura do tipo octaedro truncado (**Figura 18b**), que expõe 8 faces (111) e 6 faces (100) menores.^[xxx]

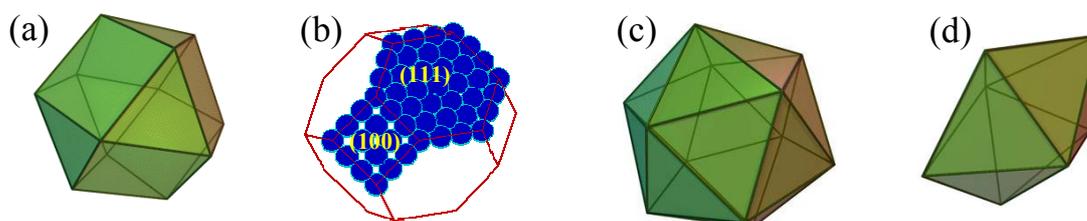


Figura 18: Estruturas (a) cuboctaedro, (b) octaedro truncado, (c) icosaédrica e (d) decaédrica.

As NPs podem ser constituídas por monocristais, contendo apenas um núcleo de crescimento, ou ainda, ser resultado da coalescência de mais de um núcleo, que dependendo do número, pode ser chamado de *simple twin* (união de dois cristais) ou *multiple twin*.^[lxxxi] Estes outros arranjos atômicos podem ocorrer, favorecidos por fatores cinéticos na formação das NPs, assim como NPs quase amorfas, sendo que algumas amostras podem conter a coexistência de várias estruturas diferentes. As *multiple-twinned particles* (MTP) são estruturas não cristalográficas, como as icosaédricas (ico) e decaédricas (dec)

(Figura 18 c e d) que possuem eixo de ordem 5, e desse modo, não possuem simetria translacional. A caracterização estrutural das NPs pode ser feita por meio das técnicas de difração de raios X, ou de elétrons ou HRTEM, por exemplo, para a confirmação de sua estrutura. Embora esta última técnica possa fornecer imageamento direto da posição atômica, as imagens de contraste são fortemente dependentes da orientação dos cristais, o que dificulta a sua utilização.

A utilização da difratometria de raios X na caracterização de NPs com alguns nanômetros de diâmetro pode fornecer informações sobre tamanho dos cristalitos e do seu arranjo cristalino.^[lxxxii] Todavia, o tamanho limitado das NPs e conseqüente falta de ordem à longa distância das mesmas causa alargamento dos picos de difração devido a diversos fatores, dentre eles: microtensões, mistura de estruturas numa mesma amostra e defeitos. Como visto anteriormente, potencialmente, três tipos de estruturas podem coexistir nas amostras (fcc, ico e dec), que embora possuam padrões de difração diferentes, as medidas de misturas de NPs não permitem a sua distinção. Para NPs de 5 a 10 nm, faz-se o refinamento dos dados pelo método de Rietveld, mas para NPs menores que 5 nm, seria necessário o auxílio de cálculos de simulação para se acessar informações estruturais.^[lxxxii]

Para se estimar do tamanho das NPs, foram obtidos os difratogramas de raios X das NPs sintetizadas, apresentados na Figura 19, comparados juntamente com o padrão das reflexões do Au fcc *bulk*. Pode-se observar um alargamento dos picos de difração, sobreposição de dois picos de reflexão, além de um pequeno deslocamento de seus máximos, devido ao tamanho reduzido das partículas. A diminuição do tamanho das nanopartículas pode causar a contração do retículo cristalino e conseqüente deslocamento do máximo do pico de difração.^[lxxxii] Através da equação de Debye-Scherrer

[lxxxiii] pode-se estimar o tamanho dessas partículas, considerando cada NP como um cristalito esférico. O resultado foi de aproximadamente 3 nm para todas as razões sintetizadas. É necessário salientar que esta aproximação é pouco precisa devido à dificuldade de determinar-se a exata largura a meia altura do pico de difração de maior intensidade do difratograma, referente ao plano (111), devido à sua superposição ao pico referente ao plano (200), que pode conferir erro à determinação. Observa-se, também, um halo amorfo do intervalo de 15 a 35 ° em 2θ no difratograma, provavelmente devido ao halo do vidro do porta-amostra (presente por causa do recobrimento incompleto causado pela pequena quantidade de amostra).

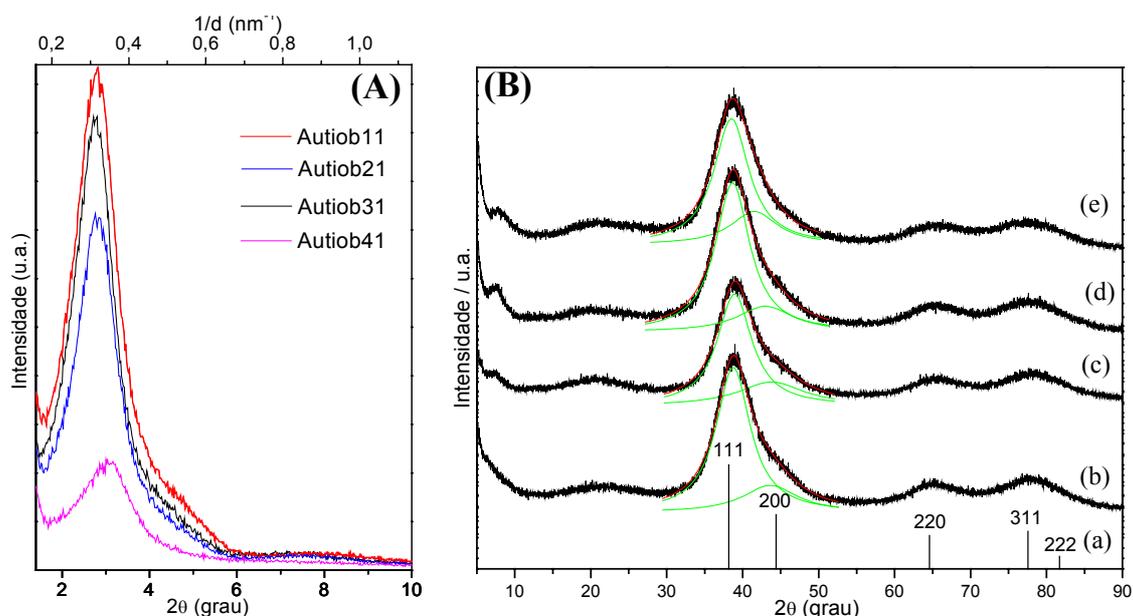


Figura 19: Difratogramas de raios X (A) de baixo ângulo das NPs Au:TIOB e (B) na região de 5 a 90 ° em 2θ do (a) padrão do Au bulk (fcc – JCPDS: 04-0784), das NPs obtidas nas razões Au:tiob: (b)4:1, (c) 3:1, (d)2:1 e (e) 1:1.

Além dos picos largos provenientes dos planos de átomos de Au das NPs, observou-se também picos de difração de Bragg intensos e estreitos na região de baixo ângulo. Foram feitos difratogramas de 1,4 a 15 ° em 2θ ,

confirmando a presença de um pico bem intenso em $d = 2,8$ nm para a amostra Au:TIOB = 4:1 e $d = 3,1$ nm para as demais amostras. Nesta região de baixo ângulo as reflexões são referentes às distâncias nanométricas, e no caso, são proporcionais às distâncias inter-partículas cuja ordem de grandeza é de distâncias nanométricas. Dessa maneira, a presença de picos de difração nesta região é bom indicativo de ordenamento das NPs no sólido. Apesar disto, este ordenamento não é suficiente para atribuição do seu tipo característico de empacotamento. De acordo com as intensidades dos picos de difração observados, sugere-se que quanto maior a quantidade de tiol, maior o ordenamento obtido das NPs ou, em outras palavras, mais regular o espaçamento interpartículas.

Whetten e col. ^[xxxiv] observaram alto ordenamento de NPs estabilizadas com dodecanotiol, com reflexões na região de baixo ângulo, resultantes de espaçamentos entre os planos de NPs num super-retículo gigante e tri-dimensional: um cristal de nanopartículas. Analisando-se estes picos de difração, foi possível determinar-se o empacotamento das NPs. No caso de empacotamentos do tipo bcc ou fcc, a distância entre centros de NPs vizinhas (D_{NN}) pode ser obtido pela equação: ^[xxxiv]

$$D_{NN} = (3/2)^{1/2} \cdot d \quad (1)$$

na qual d é a distância obtida do difratograma de raios X através da lei de Bragg. Da diferença entre D_{NN} e o diâmetro da NP, obtém-se a distância interpartículas. O diâmetro das NPs, além de estimado por difração de raios X, pode ser obtido através de diversas outras técnicas como espectrometria de massas, espalhamento de raios X a baixos ângulos, ou ainda por microscopia eletrônica de transmissão, sendo esta última descrita na próxima seção.

Fazendo-se uma aproximação do empacotamento das NPs estabilizadas com TIOB, de modo a podermos utilizar a equação de determinação de D_{NN} , temos que, para a distância de 3,1 nm medida nos difratogramas da **Figura 19a**, $D_{NN} = 3,8$ nm. Utilizando-se o diâmetro de 3 nm estimado para estas partículas, obtém-se uma distância interpartículas da ordem de 0,8 nm.

IV.1.1.4 Microscopias Eletrônicas

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das NPs obtidas nas diferentes razões nos permite visualizar partículas de tamanhos de 100 nm a 1 μm com morfologia circular. Tais micrografias não nos permitem, ainda, a atribuição da morfologia das partículas como esferas ou discos. Contudo, através da imagem das NPs 2:1, obtida com inclinação de 50°, **Figura 20d**, há indicativo de que se tratam de partículas esféricas, uma vez que com tal inclinação observa-se imagem semelhante à observada a 90°. Com relação ao tamanho, observa-se que para a amostra 1:2, **Figura 20a**, que contém maior quantidade de tiol, obteve-se uma população de partículas maiores e com maior distribuição de tamanhos (de 150 nm a 1 μm). Com a diminuição da quantidade de tiol utilizada houve um relativo decréscimo no tamanho médio das partículas (de 200 a 350 nm para a amostra 4:1, por exemplo), dado a diminuição da quantidade de ligantes presentes.

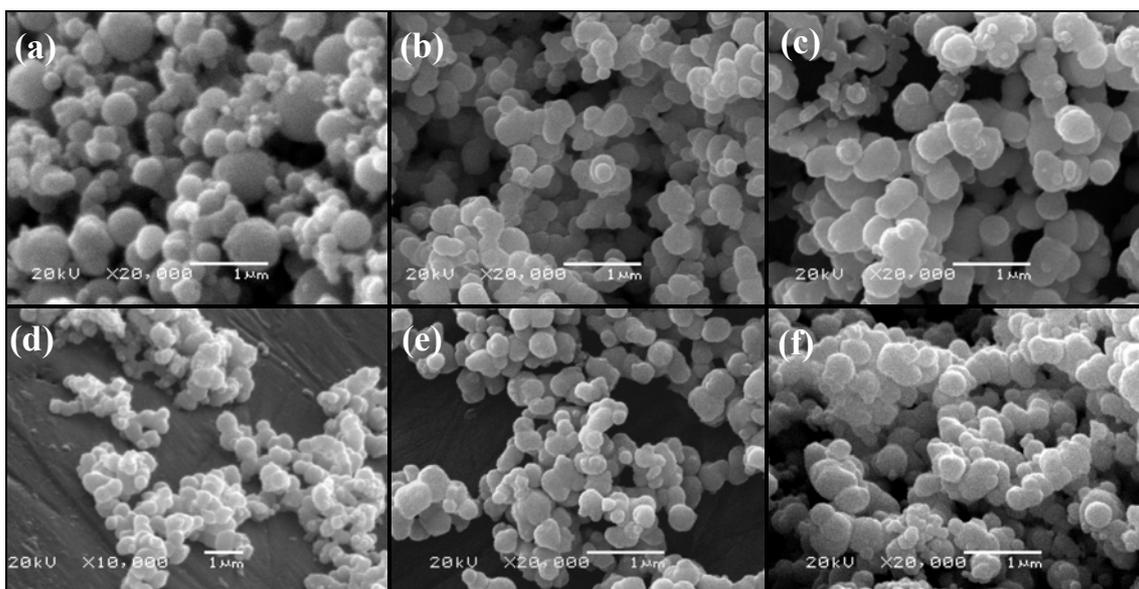


Figura 20: SEM das NPs Au:TIOB: (a) 1:2 (150 nm- 1µm), (b) 1:1 (220-330 nm), (c) 2:1 (300-500 nm), (d) 2:1 inclinação de 50°, (e) 3:1 (200-350 nm) e (f) 4:1 (200-350nm).

O tamanho das partículas observadas por SEM não concorda com os valores estimados por XRD (em torno de 3 nm). No caso da caracterização de NPs, este fato pode ser esperado por causa da limitação da resolução do equipamento e tipo de imageamento, sendo mais adequada a caracterização através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), na qual é possível observar-se partículas menores que 10 nm.

As micrografias eletrônicas de transmissão das NPs passivadas com TIOB são mostradas na **Figura 21**. Através delas, foi possível concluir que as partículas observadas nas micrografias obtidas por SEM eram compostas por aglomerados de NPs conectadas através das cadeias de ditiol. Tais NPs possuem tamanho em torno de 1,5 a 3 nm, variando de acordo com a razão Au:tiol utilizada. A conexão observada entre as NPs dentro de cada bloco, como NPs dispersas em uma matriz orgânica, espaçadas pelas moléculas de ditiol corroboram os estudos de reação *in situ* da formação das NPs, na qual

observou-se a diminuição da intensidade das bandas de absorção do plasmon em função do tempo. A extinção da banda plasmon ocorre não em função da coalescência entre as NPs, mas sim da formação dos blocos de NPs agregadas e sua conseqüente precipitação. Tais blocos podem estar sendo formados ainda em solução, com o tempo prolongado de reação, ou na etapa seguinte de isolamento, onde sua precipitação é forçada com a adição do não-solvente.

Observou-se uma leve variação no tamanho das NPs em função da razão Au:tiol. Para a razão Au:tiol 1:2, o tamanho chega a ser difícil de ser medido dada as limitações da imagem, entretanto pode-se estimar que possuam tamanho inferior a 1,5 nm. Aumentando a razão Au:tiol, houve um aumento no tamanho das NPs que ficaram em torno de 2 a 3 nm.

As medidas de tamanho através de TEM deve ser feita com cautela, porque mesmo sendo uma medida direta, pode levar a erros por causa do efeito do feixe sobre as NPs. O feixe de elétrons, ao incidir sobre as NPs, pode mudar o arranjo estrutural de seus átomos, assim como causar o crescimento das NPs pela sua coalescência, em função do fornecimento de energia recebido por elas e resultante mobilidade atômica. As imagens devem, portanto ser obtidas utilizando-se o menor tempo possível, para minimizar tais efeitos.

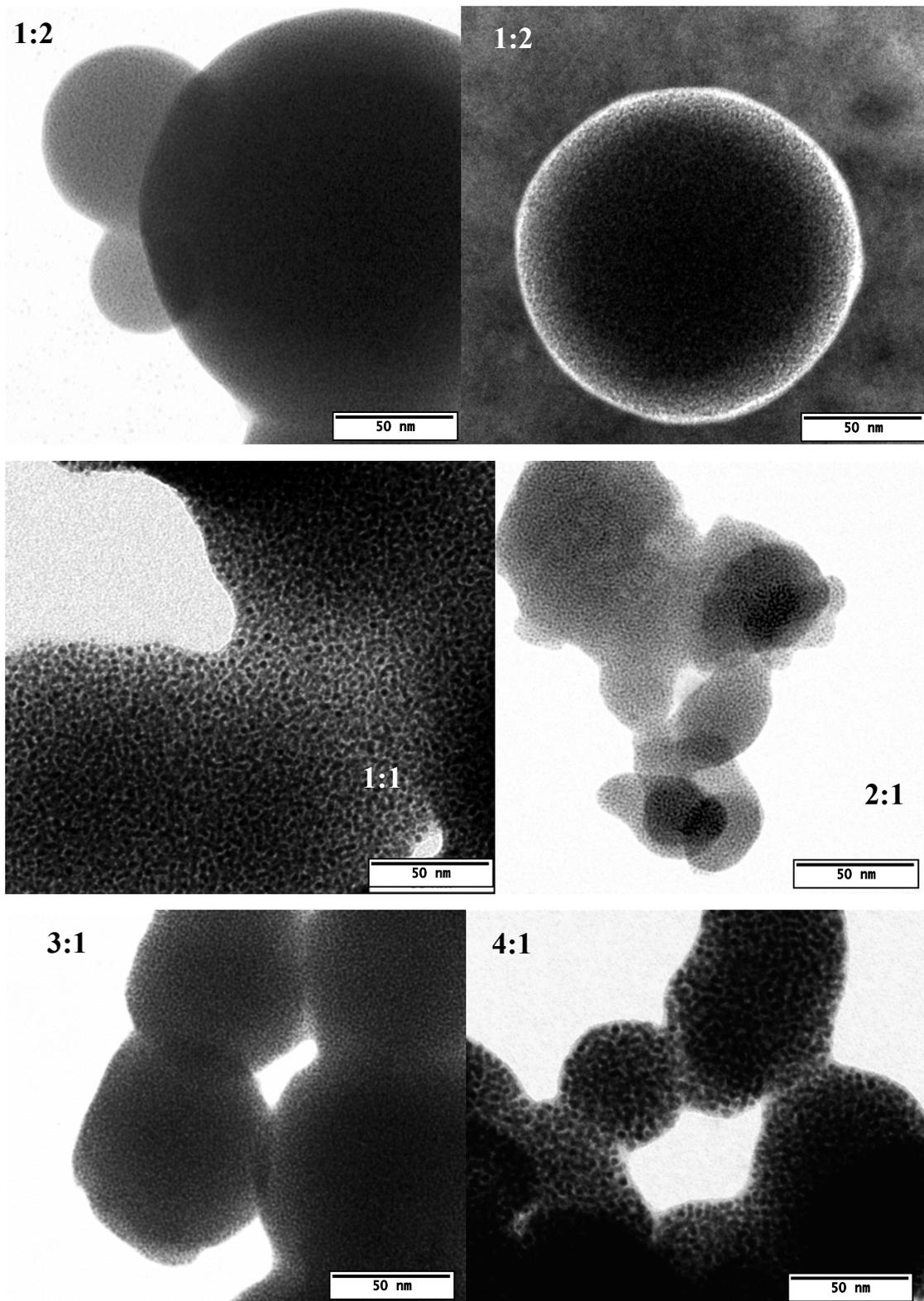


Figura 21: Micrografias eletrônicas das NPs nas diferentes razões Au:TiO₂.
D1:1 = $2,5 \pm 0,35$ nm

Leff e col.^[xiii] calcularam o número de átomos de Au numa NP, fazendo-se uma aproximação de sua geometria à de gotas esféricas, através da seguinte equação:

$$n_{\text{Au}} = 4\pi r^3 / (3v_g) \quad (2)$$

na qual r é o raio da partícula em Å, e v_g é o volume do átomo de ouro (17 \AA^3 , mesmo valor do Au_{bulk} fcc). O número de átomos de Au superficiais, na interface com os tióis é dado por:

$$n_{\text{Au_interf}} = 4\pi[r^3 - (r - 2,38)^3] / (3v_g) \quad (3)$$

$$n_{\text{tiol}} = 4\pi r^2 / A_{\text{tiol}} \quad (4)$$

nas quais, $2,38 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de Au vizinhos da última camada (superficial), estimado pela aproximação obtida de diversos tamanhos de clusters de Au icosaédricos; e A_{tiol} é a área que cada molécula de tiol ocupa sobre a superfície de Au ($\approx 21,4 \text{ \AA}^2$).^[xiii]

O raio das NPs foi estimado por estes autores através da equação de Scherrer, mas aqui, foram utilizadas as médias obtidas através das medidas feitas por TEM. Os resultados encontram-se na **Tabela 3**.

A razão $n_{\text{Au_interf}}/n_{\text{tiol}}$ fornece a relação estimada de átomos de Au superficiais e a quantidade de moléculas de tiol adsorvida na superfície da NP. Para adsorção de tióis sobre superfícies planas, esta razão é igual a 3, e como observado na **Tabela 3**, esta quantidade varia quando adsorvida na superfície das NPs por causa da curvatura da superfície.^[xiii]

Adicionalmente aos resultados de D_{NN} obtidos dos difratogramas de raios X e o diâmetro médio das NPs, medido por TEM, pode-se obter a distância interpartículas ($D_{\text{NN}} - d_{\text{TEM}} = D_{\text{interp}}$).

Tabela 3: Resultados obtidos por XRD e TEM das NPs estabilizadas com TIOB.

Au:TIOB	d_{TEM} (nm)	n_{Au}	n_{Au_interf}	n_{tiol}	n_{Au_interf}/n_{tiol}	D_{NN} (nm)	D_{interp} (nm)
1:2	~1,5	104	71	33	2,1	--	--
1:1	2,5±0,3	481	226	92	2,5	3,8	1,3
2:1	2,4±0,4	447	214	87	2,4	3,8	1,4
3:1	2,8±0,5	690	294	117	2,5	3,8	1,0
4:1	2,9±0,7	774	319	126	2,5	3,5	0,6

IV.1.1.5 Análise termogravimétrica

Foi realizada análise termogravimétrica (TGA) e termo diferencial (DTA) das NPs de ouro obtidas na razão 3:1 (Au:tiol), **Figura 22**. Os resultados da determinação da quantidade de tiol na amostra mostraram uma perda total de 34,2 %. Observou-se que, após a formação das nanopartículas, o tiol deixou de apresentar o pico endotérmico de fusão, em 113,6 °C, observado para o composto puro, indicando mudança nas interações intermoleculares após a formação das NPs. Observa-se, ainda, que a decomposição do tiol se dá em várias etapas, através de eventos exotérmicos, atribuído a sua presença em diferentes conformações ou ambientes. A fusão do ouro foi observada em 1059 °C, 5 °C abaixo do ponto de fusão do ouro bulk. ^[Lxxxv] Embora a diminuição do ponto de fusão seja algo esperado quando há diminuição do tamanho das partículas por causa do aumento da razão área superficial/volume, a diferença de apenas 5 °C não é tão significativa, podendo

ser atribuído a efeitos de coalescência das NPs após a decomposição das moléculas de tiol, responsáveis pela sua passivação.

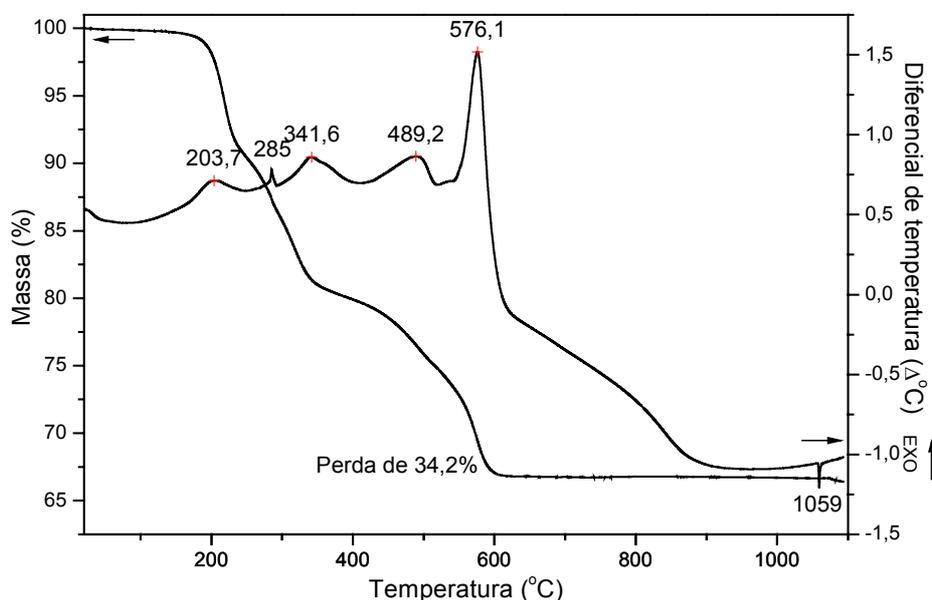


Figura 22: Análise termogravimétrica (eixo esquerdo) e termo-diferencial (eixo direito) das NPs Au:TIOB = 3:1.

A mesma amostra de NPs (3:1) foi aquecida até uma temperatura de 800 °C sob atmosfera de ar sintético. Na **Figura 23** observa-se o filme poroso de Au formado. Mesmo não tendo atingido a temperatura de fusão do metal, a 800 °C os átomos de Au superficiais já apresentam mobilidade suficiente para que ocorra a sinterização das partículas, em especial, após a perda das moléculas de tiol adsorvidas em sua superfície, responsáveis por sua estabilização.

Para as demais amostras, a determinação da razão Au:S foi feita por EDS. A **Tabela 4** ilustra a comparação entre a razão atômica Au:S usada na reação e a razão determinada pelo método, lembrando que cada molécula de 4,4'-tiobisbenzenotiol possui 3 átomos de S (considerado na segunda coluna da tabela). O resultado obtido, com crescente aumento da quantidade de Au

em relação a S é coerente com o aumento do tamanho das partículas, uma vez que a quantidade de tiol adsorvida é limitada ao número de átomos de Au superficiais. Dessa forma, corroborando com as caracterizações feitas por DRX e TEM, pode-se dizer que o tamanho das NPs formadas foi fortemente influenciado pela quantidade de tiol usado na reação, sendo que uma maior quantidade de tiol adicionado levou a formação de NPs menores.

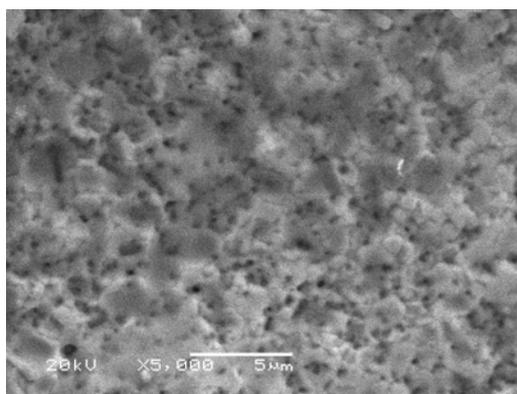


Figura 23: Imagem SEM do filme poroso obtido do aquecimento das NPs de Au:TIOB = 3:1 a 800 °C.

Tabela 4: Razões Au:TIOB e Au:S usados na reação e determinados por EDS.

Au:TIOB	Au:S_{adicionado}	Au:S_{medido}	Desvio padrão_{medido}
1:2	1:6 (0,167)	0,6	0,27
1:1	1:3 (0,33)	0,9	0,17
2:1	2:3 (0,67)	1,1	0,16
3:1	3:3 (1)	2,2	0,91
4:1	4:3 (1,33)	1,9	0,53

IV.1.1.6 Cinética de formação das Nanopartículas de Au por espectroscopia UV-Vis: Reação em duas etapas

IV.1.1.6.1 Sistema $AuCl_4^- TOA^+ \rightarrow AuNP_TOAB$

Para o estudo detalhado da formação das nanopartículas, foi feita a sua preparação em duas etapas, isto é, a redução do $[AuCl_4]^-$ sem a presença de tiol, com a formação das nanopartículas, seguido da adição do ditiol. Os íons $[AuCl_4]^-$ foram transferidos da fase aquosa para a orgânica usando moléculas de brometo de tetraoctilamônio (TOAB), assim como na síntese utilizada rotineiramente e sob agitação, adicionou-se o agente redutor. Nos espectros coletados durante a redução, **Figura 24A**, observa-se a formação da banda de absorção plasmon. No gráfico da **Figura 24B** nota-se que a sua intensidade aumentou rapidamente nos primeiros 30 minutos de reação, estabilizando após este período, indicando a boa estabilidade das nanopartículas frente à sua coalescência mesmo em ausência de tióis em solução. Na ausência de tióis em solução, são as moléculas de tetraoctilamônio (TOA^+) as responsáveis pela estabilização eletrostática das nanopartículas de ouro.

A estabilização eletrostática, no caso, apresenta algumas desvantagens. Dentre elas, temos a pouca estabilidade tanto em concentrações muito altas quanto frente ao isolamento das nanopartículas do solvente pela sua precipitação, levando à coalescência. Mas também apresenta vantagens como, por exemplo, a facilidade de, prontamente, se poder trocar as moléculas estabilizadoras por outras espécies de interesse. Tal aspecto será explorado em seções subseqüentes.

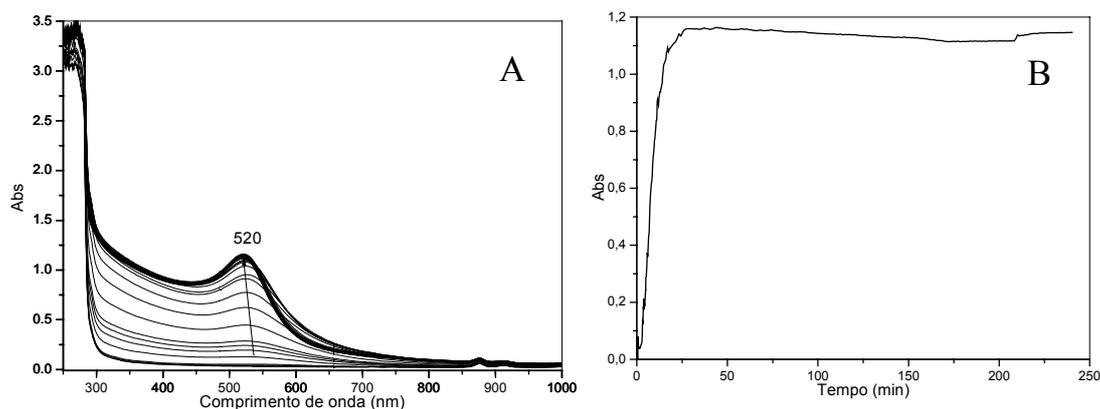


Figura 24: (A) Espectros de absorção UV-Vis para a cinética de formação das AuNP_TOAB; (B) Gráfico de Abs (em 520 nm) versus Tempo (em minutos).

IV.1.1.6.2 Sistema AuNP_TOAB + TIOB \rightarrow AuNP_TIOB

Na segunda etapa deste experimento, adicionou-se à solução de nanopartículas de ouro estabilizadas com TOA⁺, o ditiol TIOB. Observou-se nos espectros da **Figura 25A** que após a adição da solução contendo TIOB, houve a troca das moléculas de TOA⁺ pelo tiol, aproximando as nanopartículas e, conseqüentemente, causando um deslocamento do máximo de absorção da banda plasmon para maior comprimento de onda. Na **Figura 25B** onde temos as fotos das soluções antes e depois a adição do TIOB, nota-se a mudança de coloração de vinho para violeta (com deslocamento da banda plasmon), causado pela proximidade das nanopartículas, ilustrando a sensibilidade colorimétrica das nanopartículas ao ambiente em que se encontram.

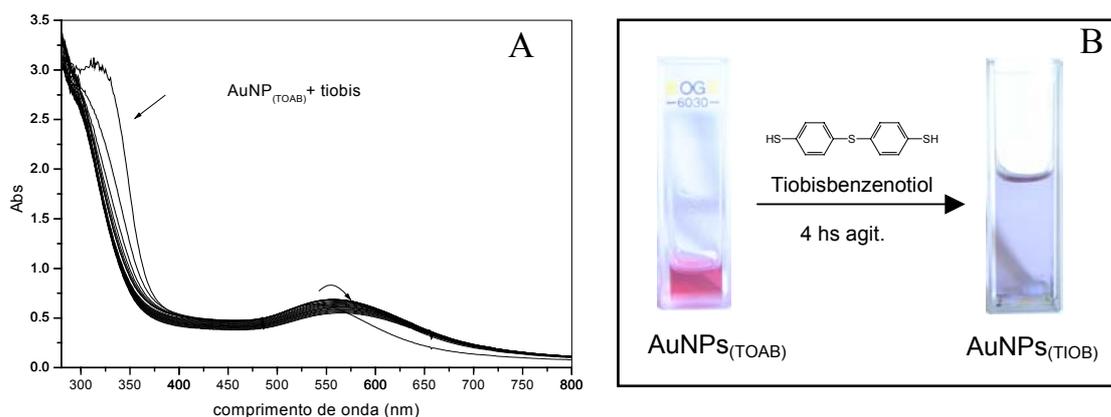


Figura 25: (A) Espectros UV-Vis das AuNP_TOAB em tolueno após adição de solução de TIOB; (B) Ilustração da mudança de coloração da suspensão de NPs de Au após a adição de TIOB.

IV.1.2 Nanopartículas estabilizadas com Benzenotiol (BZT)

Para um estudo comparativo das NPs sintetizadas com ditiol, as quais foram obtidas na forma de blocos de NPs agregadas, foram sintetizadas NPs passivadas com o benzenotiol (BZT). Tal molécula pode ser considerada como aproximadamente metade da cadeia do 4,4'-tiobisbenzenotiol, e, dessa forma, a sua interação com duas NPs distintas não é esperada.

IV.1.2.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis das NPs passivadas com BZT, nas diferentes razões sintetizadas, são apresentados na **Figura 26**. Observa-se que houve pequenas variações no comprimento de onda do máximo de absorção (~593 nm) em função da razão utilizada, sendo a mais pronunciada para a amostra de NPs 4:1, a qual apresentou máximo de absorção em menor comprimento de onda (583 nm) e o extremo oposto, as NPs 1:2, com máximo de absorção em 609 nm. Não se nota uma tendência clara em função da quantidade de tiol

presente, uma vez que a variação não foi linear para todas as razões. O deslocamento para maior comprimento de onda indica a proximidade entre as NPs pela agregação, provavelmente em função do tamanho das cadeias de BZT.

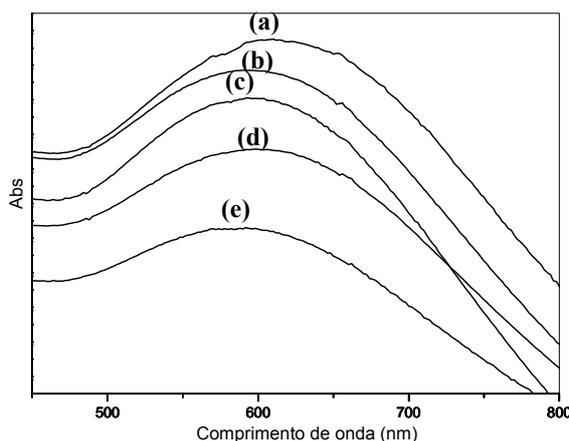


Figura 26: Espectros de absorção UV-Vis das NPs passivadas com benzenotiol nas razões Au:BZT (a) 1:2, (b) 1:1, (c) 2:1, (d) 3:1 e (e) 4:1.

IV.1.2.2 UV-Vis *in situ* da formação de Au-BZT

Complementando o estudo feito anteriormente (seção IV.1.1.1), no qual acompanhou-se através da espectroscopia UV-Vis a formação das nanopartículas de Au passivadas com o ditiol 4,4'-tiobisbenzenotiol (TIOB), foi feito o acompanhamento da formação das nanopartículas de Au passivadas com o benzenotiol (BZT), uma vez que o BZT é análogo à meia unidade de uma molécula de TIOB e desse modo, pode-se comparar a influência de tais moléculas na formação de agregados de nanopartículas interligadas por ambos grupamentos terminais –SH, para o caso do TIOB, e por interações de van der Waals das cadeias aromáticas dos BZT.

Fixando-se a quantidade inicial de Au, variou-se a razão Au:BZT: 1:2, 2:1 e 4:1, responsável por alterar o tamanho resultante das nanopartículas formadas. Os espectros da **Figura 27** foram coletados durante a redução do

Au^{3+} , para se acompanhar formação das nanopartículas através da evolução da absorção da banda plasmon.

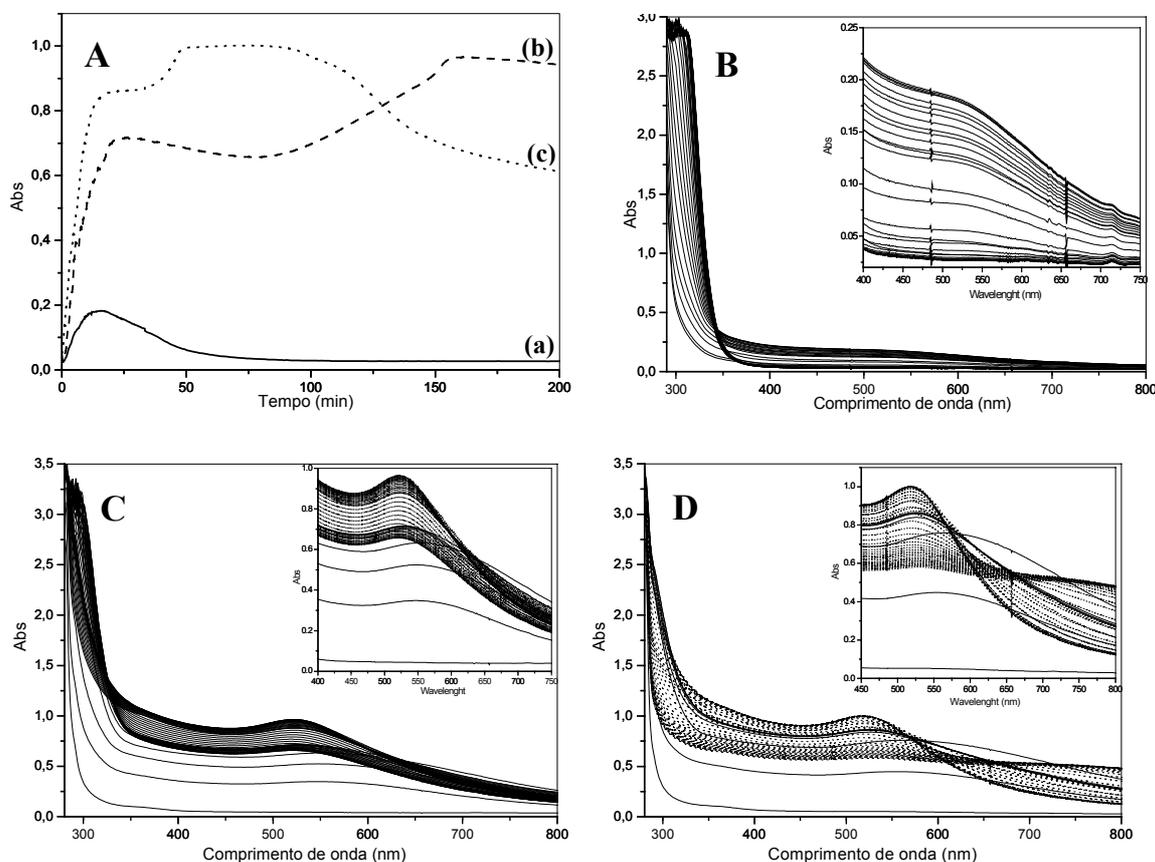


Figura 27: (A) Gráfico da Absorção (em 520 nm) versus Tempo (min) para as razões Au:BZT (a) 1:2, (b) 2:1 e (c) 4:1. Espectros de Absorção UV-Vis adquiridos a cada 5 minutos após o início da redução do Au^{3+} na formação das NPs nas diferentes razões Au:BZT utilizadas: (B) 1:2, (C) 2:1 e (D) 4:1.

Observou-se a absorção da banda plasmon para as três razões estudadas, mesmo para a razão 1:2. É importante salientar que para esta mesma razão utilizando-se o ditiol (TIOB), descrito no item IV.1.1.1, não se observou a formação da banda plasmon por causa do tamanho reduzido das nanopartículas formadas. Tal resultado indica, claramente, a influência das

substâncias passivadoras também no tamanho das nanopartículas formadas, além da posição da banda devido à sua constante dielétrica e estabilidade.

A **Figura 27 A** mostra os gráficos de Absorção em 520 nm versus tempos, obtidos durante a reação de formação das nanopartículas de Au nas diferentes razões Au:BZT estudadas. Para a razão molar 1:2, observou-se um aumento na absorção da banda plasmon até 15 min, juntamente com um deslocamento batocrômico de aproximadamente 40 nm da banda de absorção de transições eletrônicas das moléculas do BZT (em torno de 300 nm), assim como também observado para o ditiol. Este deslocamento indica transferência de densidade eletrônica entre as partículas e o sistema aromático. Observa-se nos espectros de absorção de soluções de BZT em tolueno que é difícil discernir entre as absorções do BZT puro e do solvente, **Figura 28**, mesmo variando-se as concentrações do tiol nas mesmas concentrações utilizadas nos experimentos de cinética. A velocidade de sedimentação sugerida pela diminuição da absorção plasmon observada é maior para a razão 1:2, da mesma forma como foi observado nas reações com o ditiol. No detalhe da **Figura 27B** pode-se ainda observar a presença de uma banda de absorção em 715 nm, correspondente à borda de transição interbandas, que marca o início de transições da banda $5d^{10}$ para o nível desocupado de menor energia da banda 6 sp de condução. Esta banda é observada tanto para o Au *bulk* fcc quanto em clusters muito pequenos (com 20 a 200 átomos).^[4,5]

Os espectros de absorção UV-Vis da reação com razão molar Au:BZT = 2:1, adquiridos durante a formação das nanopartículas apresentou um padrão de evolução diferente. No início, foi observado um aumento da intensidade de absorção da banda plasmon com máximo em 540 nm, devido à formação das nanopartículas. Após 5 minutos de reação, o aumento da intensidade da banda de absorção continuou juntamente com o seu alargamento e deslocamento

batocrômico para um máximo em 555 nm. Após 15 min, observou-se um estreitamento e deslocamento da banda plasmon para 535 nm, até 40 min, possivelmente devido a um aumento na distância interpartículas após sua formação. Após 1 h, observou-se um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção das transições do BZT, e uma banda em ~ 360 nm, atribuída às transições interbandas^[lxxxvi], começa a aparecer. Durante o restante de tempo reacional de 4 h não se observou a diminuição da absorção da banda plasmon, indicando uma maior estabilidade das nanopartículas na suspensão.

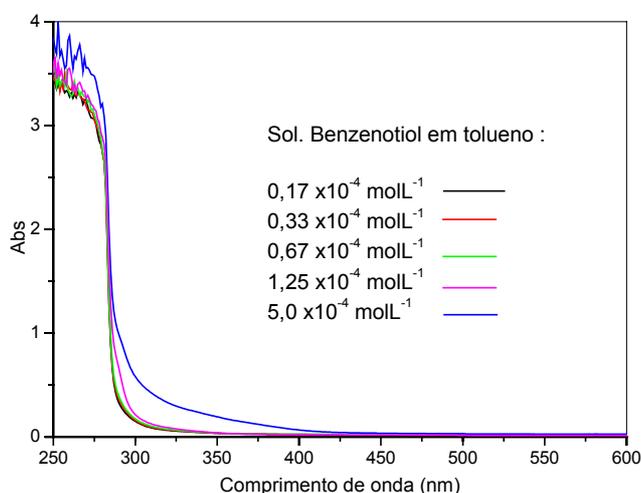


Figura 28: Espectro de absorção UV-Vis de soluções de BZT em tolueno em diferentes concentrações.

Para a razão 4:1, nos primeiros 75 min de reação houve aumento na intensidade e hipsocromismo da banda plasmon. Este deslocamento para menor comprimento de onda pode ser atribuído ao aumento da distância interpartículas, provavelmente devido ao aumento do ordenamento das cadeias de BZT sobre a superfície das nanopartículas. Após este período, observou-se uma diminuição na intensidade da absorção da banda plasmon e o aparecimento de uma banda larga em torno de 750 nm, provavelmente devido

à agregação das partículas, e um ombro em 360 nm. Após 4 h de reação, não foi observado o total desaparecimento da banda de absorção, mas uma diminuição em sua intensidade, como mencionado anteriormente, devido à formação da banda em 750 nm.

IV.1.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros FTIR obtidos para as amostras de NPs passivadas com BZT não forneceram informações conclusivas, possuindo bandas pouco intensas. No caso da obtenção dos espectros por ATR, ocorreu um fenômeno de competição entre reflexão e absorção da radiação e não serão apresentados nesta Tese.

No espectro Raman do benzenotiol na **Figura 29**, podemos observar a presença das suas principais bandas em: 918 cm^{-1} , atribuída à $\delta(\text{C-S-H})$; em 1001 cm^{-1} , atribuída à $\delta_{\text{oop}}(\text{C-H})$; em 1025 cm^{-1} , referente ao $\nu_s(\text{C-C})$; em 1093 cm^{-1} , atribuído $\nu_s(\text{C-C})$ e $\nu(\text{C-S})$. A banda em 1587 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$; a banda em 2555 cm^{-1} , pode ser atribuída ao $\nu(\text{S-H})$ e a banda em 3053 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{C-H})$.^[lxxxvii]

Nos espectros Raman das NPs passivadas com BZT, **Figura 29**, ocorre o deslocamento e uma grande intensificação das bandas em 1070 e 1567 cm^{-1} , referentes aos $\nu(\text{C-S})$ e $\nu(\text{C-C})_{\text{anel}}$, respectivamente. A intensificação de tais bandas sugere sua orientação perpendicular ou inclinada em relação à superfície das NPs. A ausência da banda referente à vibração S-H (modos $\nu(\text{S-H})$ e $\delta(\text{C-S-H})$), corroborando com a intensificação do modo de vibração C-S, que indicam sua proximidade com a superfície metálica, indica que a interação com a superfície do ouro ocorre através do S, pela perda do H. A banda em 270 cm^{-1} foi atribuída por Keith e col.^[lxxxviii] ao modo de estiramento Au-S. Nos espectros das NPs obtidas com BZT, observa-se a presença de uma banda

na região de 2900 cm^{-1} , que sugere a presença de resíduo do reagente transferidor de fase, TOAB.

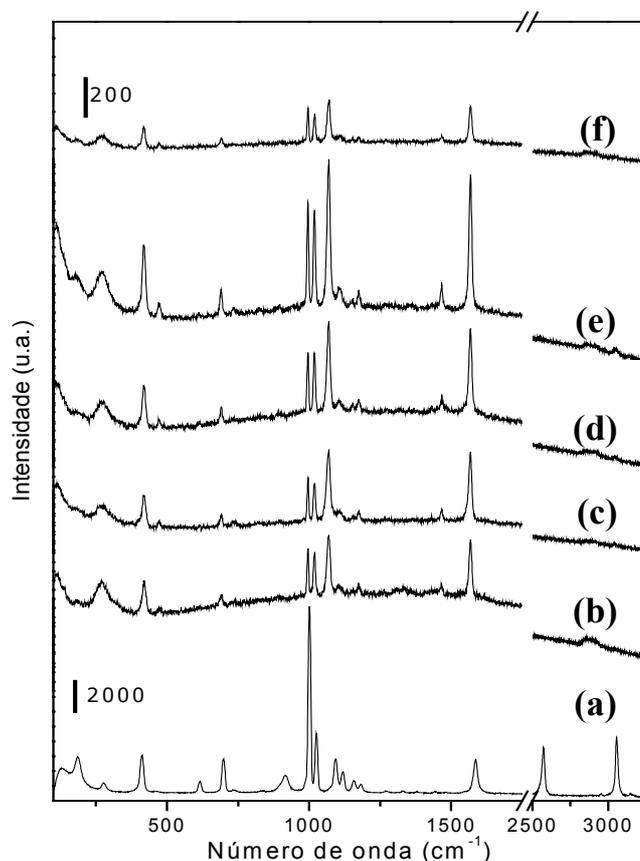


Figura 29: Espectros Raman do (a) BZT, e das NPs nas razões Au:BZT (b)1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1.

IV.1.2.4 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X na **Figura 30B** das NPs de Au passivadas com BZT revelam que o aumento da razão Au:tiol levou a uma maior definição nos picos de reflexão dos planos (111) e (200), indicando o aumento do tamanho da partícula. Através da equação de Scherrer, estimou-se os seguintes tamanhos de partículas: (1:2) 3,8; (1:1) 4,5; (2:1) 7,5; (3:1) 6,0 e (4:1) 5,7 nm (**Tabela 5**). É possível observar um certo deslocamento dos

máximos dos picos, o que sugere mudanças no arranjo atômico das NPs, possivelmente contração do retículo quando da diminuição do tamanho da partícula. Observou-se, também, a presença de um halo amorfo na região de 15 a 30° em 2θ , que pode ser referente ao porta-amostra de vidro utilizado.

Foram obtidos difratogramas na região de baixo ângulo para a investigação do ordenamento das NPs no sólido, **Figura 30A**. A ordem observada das NPs estabilizadas com BZT não foi tão elevada, visto a baixa intensidade e definição dos sinais. O menor ordenamento das NPs estabilizadas com BZT em relação à NPs estabilizadas com TIOB indica a importância das moléculas passivadoras no empacotamento das NPs no sólido.

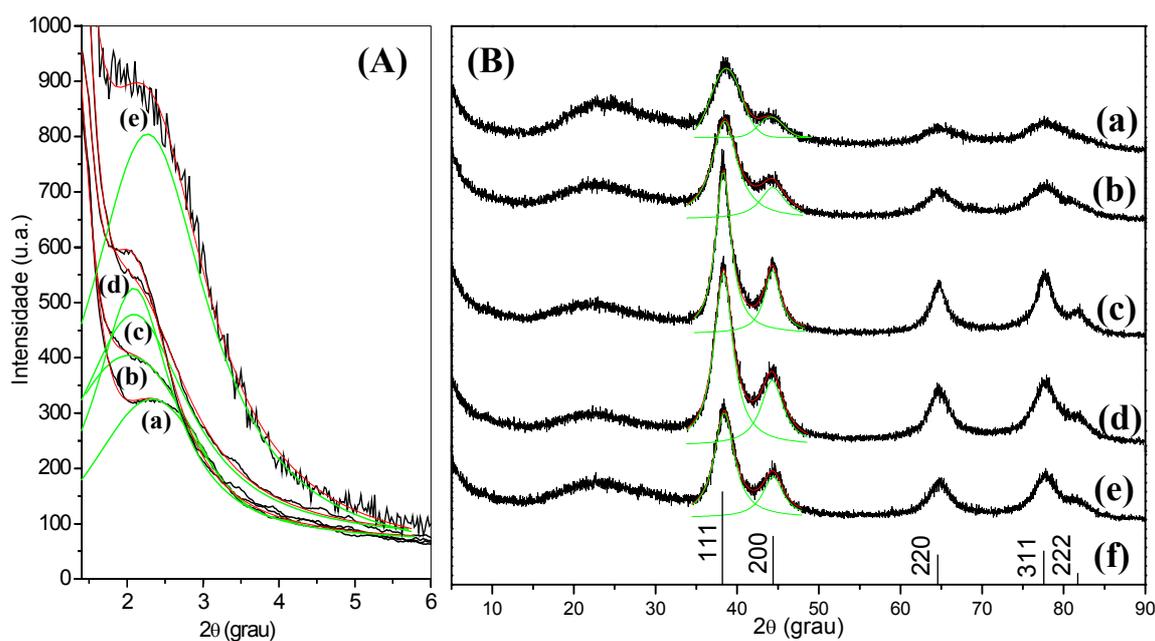


Figura 30: Difratogramas de raios X das NPs passivadas com BZT (A) na região de 1,4 a 10 ° em 2θ , e (B) na região de 5 a 90 ° em 2θ nas razões Au:BZT, (a)1:2, (b) 1:1, (c) 2:1, (d) 3:1, (e) 4:1 e (f) padrão de difração do Au fcc.

Utilizando-se ajustes gaussianos das curvas, obteve-se os máximos das reflexões. As distâncias inter-núcleos foram calculadas, aproximando-se o ordenamento das partículas no sólido para empacotamentos do tipo fcc ou bcc (D_{NN} , com $D_{NN}=(3/2)^{1/2} \cdot d_{XRD}$).^[lxxxiv] Na **Tabela 5** estão apresentadas as distâncias inter-partículas calculadas pela diferença entre a distância entre os núcleos e o diâmetro determinado por TEM. Observa-se que o valor da distância é muito próximo entre diferentes razões, para um mesmo passivador. É importante notar que os valores são estimados tendo sido utilizadas aproximações cujos valores possuem erros em suas atribuições da mesma ordem. Logo, estes resultados são citados apenas como indicativos.

IV.1.2.5 Medidas de Espalhamento de Luz Dinâmico

Foram realizadas medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) das NPs passivadas com BZT em suspensão em etanol. A utilização da técnica de espalhamento de luz dinâmico é feita para estimar-se o tamanho de partículas, sendo que a ordem de grandeza do tamanho das partículas deve estar dentro da limitação do comprimento de onda da radiação utilizada. De acordo com o coeficiente de difusão medido, pode ser obtido o raio de hidratação das partículas. Os tamanhos determinados por espalhamento de luz foram: (1:2) 170 ± 6 ; (1:1) 379 ± 18 ; (2:1) 453 ± 13 ; (3:1) 452 ± 34 e (4:1) 271 ± 7 nm. Tais resultados foram muito superiores aos valores obtidos pelas aproximações feitas a partir dos difratogramas de raios X. A técnica de espalhamento fornece informações sobre o coeficiente de difusão das partículas, o que é referente ao tamanho destas partículas na suspensão em questão, enquanto na difração de raios X, o fenômeno observado é referente à difração dos cristalitos, independente se seu grau de agregação. Desse modo, caso as

partículas sofram efeitos de agregação, a leitura feita será referente ao tamanho total do agregado.

Analisando tais resultados, juntamente com os espectros UV-Vis, que indicaram a presença de NPs através da absorção da banda plasmon, podemos sugerir que as NPs foram formadas, mas que ocorreu a agregação das NPs em agregados observados pelo DLS.

IV.1.2.6 Microscopias Eletrônicas

Analisando-se as imagens SEM da **Figura 31** podemos observar a presença de partículas de tamanhos variados, sendo o tamanho das partículas para a amostra 1:2 (100-200 nm) de acordo com a faixa medida por DLS. As demais amostras apresentaram uma larga faixa de tamanho de partículas (50 nm a 1µm), ao contrário do observado por DLS, que apresentou uma faixa estreita de distribuição de tamanhos. Esta diferença pode ser referente a diferença de tempo de ultrassom utilizado para dispersar as partículas e a decantação das partículas muito maiores durante o tempo de equilíbrio necessário quando das medidas de DLS.

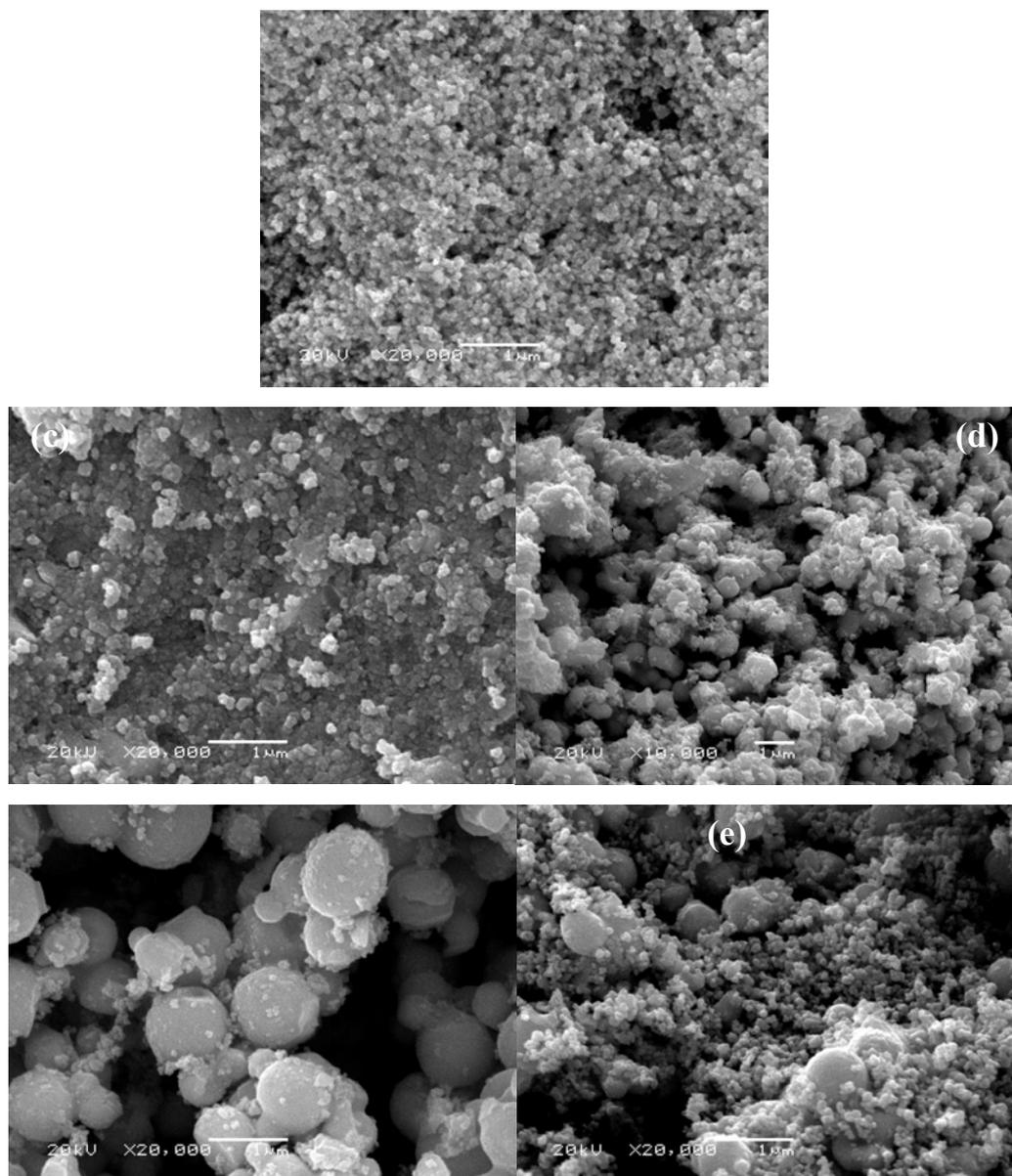


Figura 31: Imagens SEM das NPs passivadas com BZT nas diferentes razões Au:BZT (a) 1:2, (b) 1:1 (c) 2:1, (d) 3:1, (e) 4:1.

As micrografias eletrônicas de transmissão da **Figura 32 a e b** foram feitas para amostra de NPs de razão Au:BZT 1:2, suspensas em água deionizada e etanol, respectivamente, para comparação do efeito do solvente na agregação das NPs. Observou-se a influência de efeito hidrofóbico nas NPs suspensas em H₂O, caracterizado pelo aglomerado de NPs mostrado na

micrografia (**Figura 32a**). Para o caso do etanol, que é um solvente de menor tensão superficial, houve uma maior dispersão das NPs, apesar destas continuarem na forma de agregados, talvez por insuficiência de tempo de ultrassom para dispersá-las. Os agregados observados para as NPs passivadas com BZT não sugerem estarem conectados fortemente através das cadeias de tiol como foi observado para as NPs com TIOB.

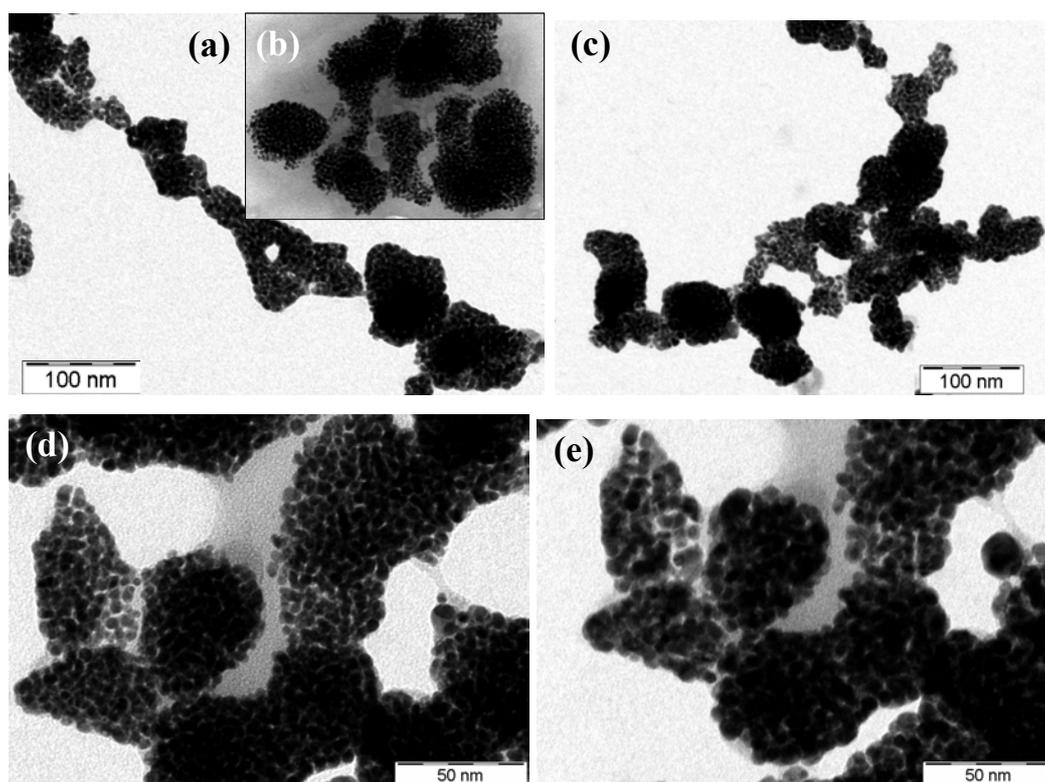


Figura 32: TEM da NP Au:BZT 1:2 (a) em H₂O e (b) em etanol; (c) 2:1 em H₂O; (d) 4:1 em H₂O e (e) 4:1 em H₂O após efeito do feixe de elétrons .

A estabilidade frente ao feixe de elétrons também é aparentemente menor, como pode ser observado nas **Figura 32 d e e** que são da mesma área da amostra de NPs 4:1, antes e depois de alguns segundos de incidência do feixe de elétrons. Observou-se que com o tempo de incidência, houve crescimento do tamanho das NPs, inicialmente com tamanho de $4,6 \pm 0,7$ nm

para $5,7 \pm 0,9$ nm, sugerindo a pouca estabilidade conferida pelo BZT frente à coalescência das NPs. No caso das outras NPs estabilizadas com BZT também foi observado o efeito do feixe no crescimento e coalescência das partículas.

Os valores de diâmetro médio obtido através das micrografias eletrônicas de transmissão e DRX encontram-se na **Tabela 5**, assim como a quantidade de átomos de Au e tiol calculados a partir destes dados, como descrito anteriormente. Observa-se que os diâmetros determinados para as razões 2:1 e 4:1, obtidos por medidas a partir das micrografias, possuem valores médios inferiores aos calculados a partir de seus difratogramas. Na difração de raios X, a contribuição de partículas maiores, mesmo que em menor quantidade na amostra, vai ser muito maior do que a contribuição de partículas menores, por causa da maior quantidade de difração coerente resultante do maior ordenamento de planos atômicos.

Tabela 5: Resultados obtidos por UV-Vis, XRD e TEM das NPs estabilizadas com BZT.

Au:BZT	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	n_{Au}	n_{Au_interf}	n_{tiol}	n_{Au_interf}/n_{tiol}	D_{NN} (nm)	D_{interp} (nm)
1:2	3,8	3,9 ±0,4	1826	590	223	2,6	4,7	0,8
1:1	4,5	-	-	-	-	-	4,8	
2:1	7,5	4,6 ±0,9	2996	837	310	2,7	5,4	0,8
3:1	6,0	-	-	-	-	-	5,2	
4:1	5,7	4,5 ±0,7	2805	799	297	2,7	5,2	0,7

IV.1.3 Tratamento em Autoclave das Nanopartículas de Au

Foram feitos tratamentos em autoclave das nanopartículas passivadas com TIOB na razão Au:tiol = 4:1, e BZT na razão Au:tiol = 4:1 e 2:1, para a avaliação do seu efeito no ordenamento das nanopartículas dentro do agregado sólido. O tratamento foi feito em água, à uma temperatura maior que o ponto de fusão dos tióis envolvidos, a fim de possibilitar a mobilidade das cadeias orgânicas e, assim, propiciar o rearranjo das nanopartículas. O solvente polar foi escolhido para que o efeito hidrofóbico trabalhasse a favor da agregação das nanopartículas e não na sua redispersão no solvente.

Os espectros UV-Vis obtidos das nanopartículas passivadas com BZT, **Figura 33**, possuem bandas de absorção bem alargadas antes do tratamento hidrotérmico. Após o tratamento, observa-se um estreitamento. Este estreitamento sugere que com o tratamento hidrotérmico houve uma diminuição na distribuição de tamanhos das nanopartículas. O deslocamento do máximo de absorção para menor comprimento de onda sugere um aumento na distância inter-partículas, e sua intensificação, um aumento no seu diâmetro.

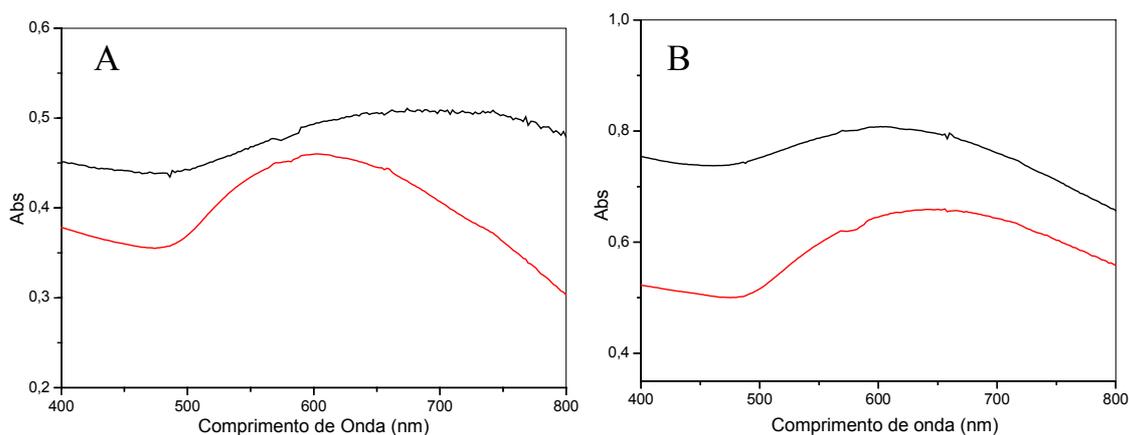


Figura 33: Espectros de absorção UV-Vis das nanopartículas de Au passivadas com BZT (—) antes e (—) depois do tratamento hidrotérmico nas razões Au:tiol (A) 2:1 e (B) 4:1.

Para avaliação do ordenamento e distância interpartículas foram feitas medidas de difração de raios X em baixos ângulos antes e depois do tratamento. Para ambos os sistemas houve um deslocamento para maior ângulo do pico de reflexão em baixo ângulo, e a diminuição de sua intensidade, o que reflete uma menor distância interpartículas, de um modo menos ordenado, respectivamente. Analisando-se a região de 30 a 90 ° em 2θ , observa-se que com o tratamento em autoclave, houve também o aumento da intensidade dos picos de difração do Au (largura a meia altura). Tal aumento é referente ao aumento do tamanho das nanopartículas em aproximadamente 2 vezes, **Figura 34**.

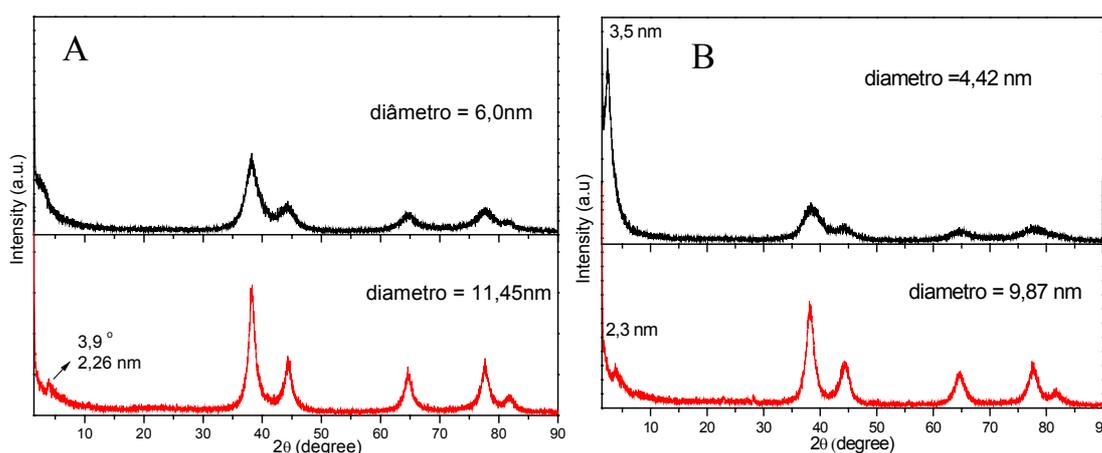


Figura 34: Difratoogramas de raios X das nanopartículas de Au passivadas com BZT (—) antes e (—) depois do tratamento hidrotérmico nas razões Au:tiol (A) 2:1 e (B) 4:1.

Os espectros UV-Vis das NPs passivadas com TIOB após o tratamento hidrotérmico, na **Figura 35 A**, apresentam pequeno alargamento e deslocamento para maior comprimento de onda da banda de absorção do plasmon.

Observando-se os difratogramas de raios X, **Figura 35 B** na região de baixos ângulos, houve a diminuição da intensidade do pico e pequeno deslocamento, indicando a diminuição do ordenamento das NPs com a diminuição do espaçamento entre elas (variação de 2,9 para 2,4 nm). Em relação aos picos de difração do Au, a largura a meia altura destes se manteve, indicando que não houve o aumento do diâmetro das nanopartículas (diâmetro = 3 nm). Dessa maneira, sugere-se que o retículo composto pelo ditiol permite uma menor mobilidade das nanopartículas nos agregados, e assim, promove uma maior estabilidade das mesmas frente ao seu crescimento e coalescência, quando comparado com o BZT.

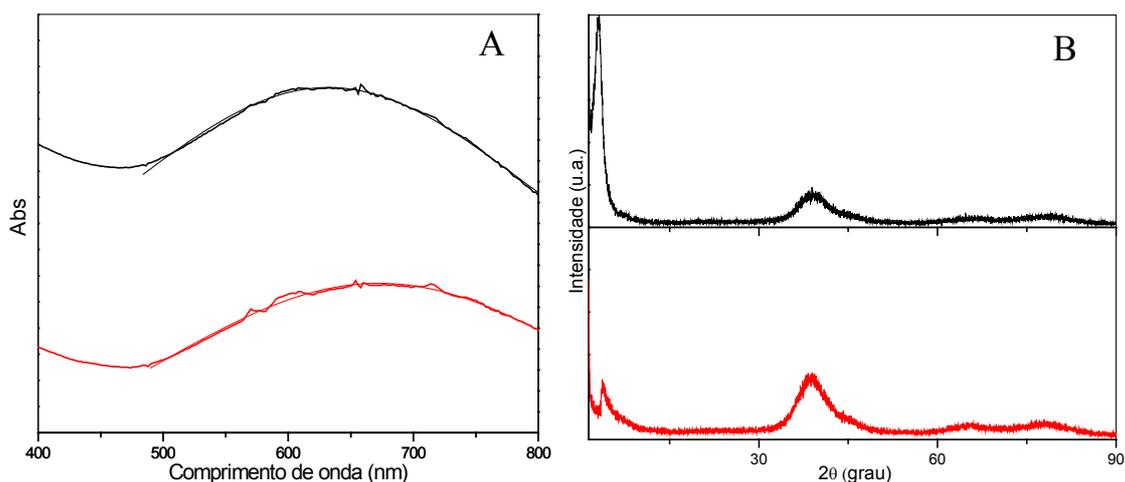


Figura 35: (A) Espectros UV-Vis e (B) Difratogramas de raios X das nanopartículas de Au passivadas com TIOB (—) antes e (—) depois do tratamento hidrotérmico.

Na **Figura 36** encontram-se as micrografias eletrônicas de transmissão das nanopartículas estabilizadas com TIOB, antes (**a**) e após (**b**, **c** e **d**) o tratamento hidrotérmico. As **Figura 36 a** e **b** estão na mesma escala (para facilitar a comparação de tamanho), mostrando a manutenção do diâmetro das nanopartículas após o tratamento hidrotérmico e aumento da proximidade

interpartículas, corroborando com os difratogramas de raios X. Nas micrografias das **Figura 36 c e d** feitas com maior magnificação, podem ser observadas com mais detalhes as nanopartículas, visualizando-se os seus planos atômicos, além de confirmar o diâmetro médio de $3,37 \pm 0,72$ nm, que se aproxima do diâmetro calculado pela equação de Debye-Scherrer.

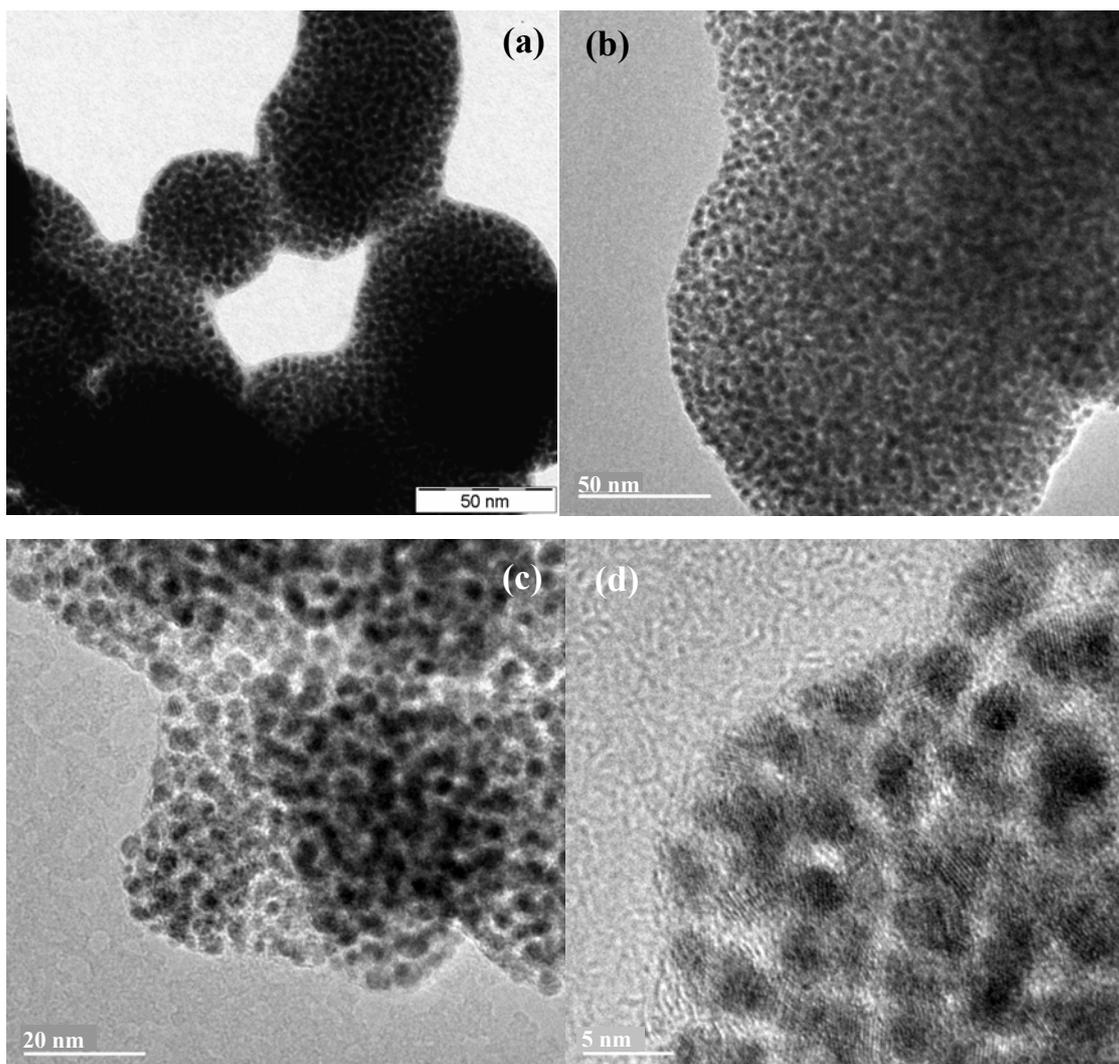


Figura 36: Micrografias eletrônicas de transmissão da Au:TIOB 4:1 (a) antes e (b) após tratamento hidrotérmico (mesmo aumento); (c) e (d) Au:TIOB 4:1 após tratamento hidrotérmico com maior magnificação (HR-TEM).

As micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas passivadas com BZT antes e depois do tratamento hidrotérmico, **Figura 37 a-d**, mostram que as nanopartículas formam agregados irregulares, com larga variação de tamanho, não havendo modificação aparente na morfologia micrométrica após o tratamento hidrotérmico.

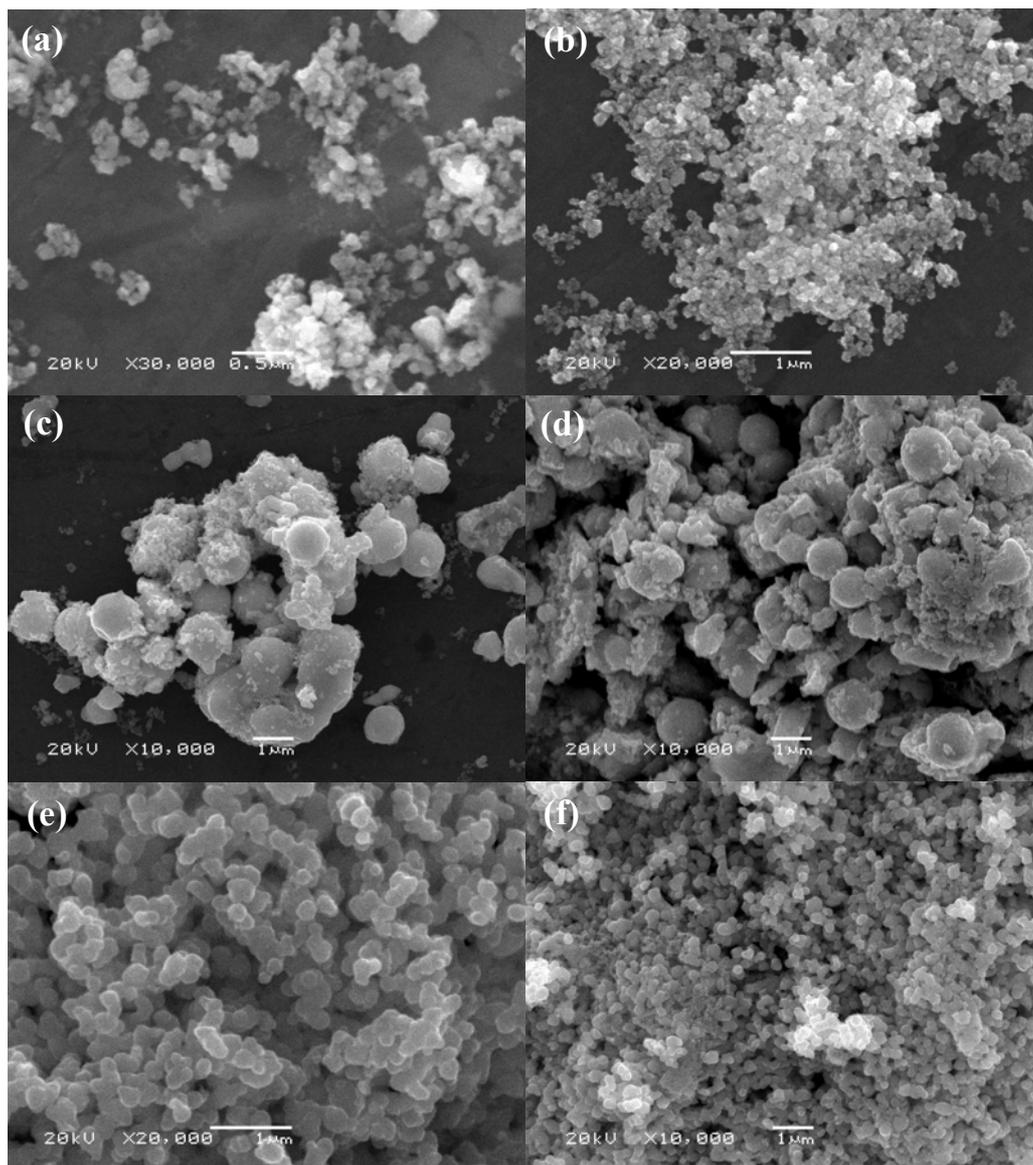


Figura 37: Micrografias eletrônicas de varredura das NPs passivadas com BZT Au:tiol 2:1 (a) antes e (b) após tratamento hidrotérmico e Au:tiol 4:1 (c) antes e (d) após tratamento hidrotérmico; NPs passivadas com TIOB Au:tiol 2:1 (e) antes e (f) após tratamento hidrotérmico

As micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas passivadas com TIOB apresentam agregados mais regulares, com pouca dispersão de tamanhos tanto antes quanto depois do tratamento: 208 ± 41 nm para os agregados antes, e 224 ± 41 nm para os agregados depois do tratamento hidrotérmico (**Figura 37 e f**).

As nanopartículas foram caracterizadas por EDS. A partir dos espectros de energia dispersiva adquiridos em diferentes pontos das amostras, calculou-se a razão Au/S (**Figura 38**). As médias calculadas a partir destes pontos encontram-se na **Tabela 6**.

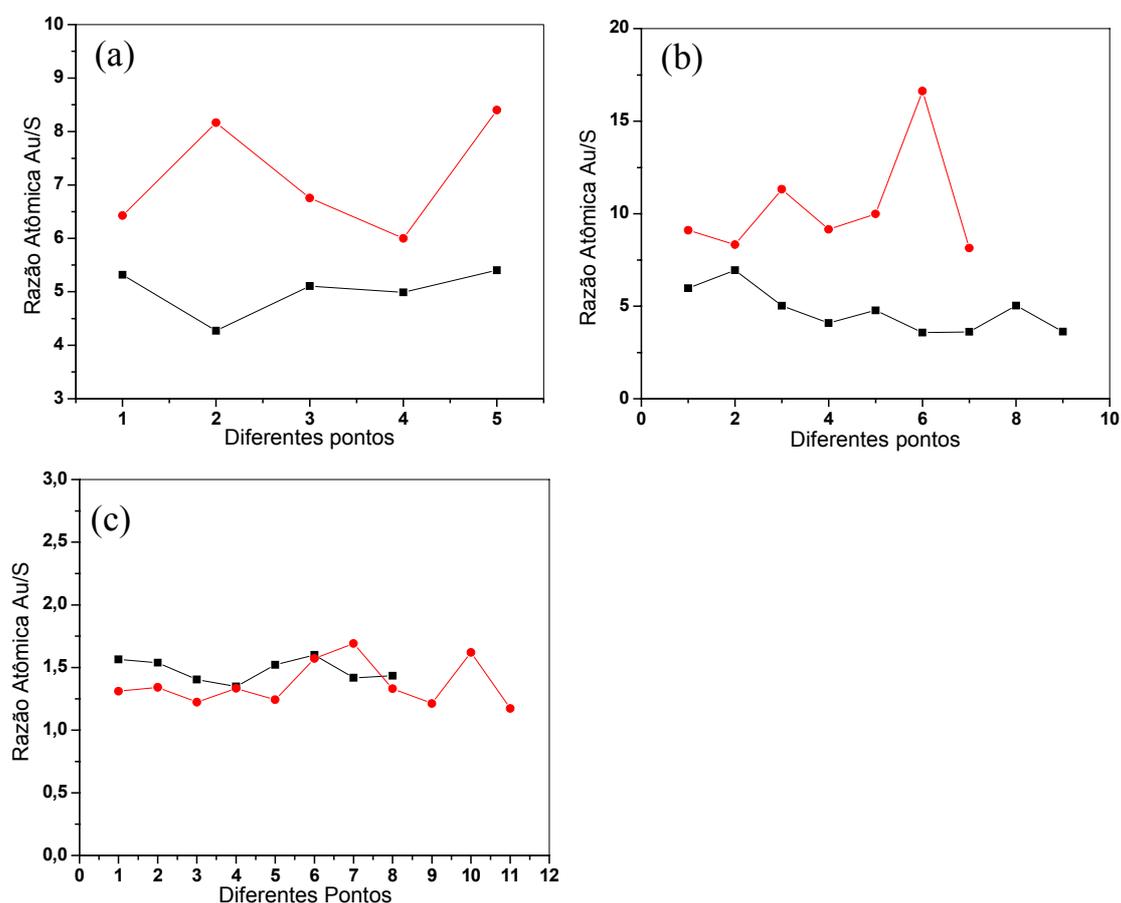


Figura 38: Gráficos da razão atômica Au/S para as diferentes amostras nanopartículas de Au passivadas com BZT nas razões (a) 2:1e (b) 4:1e (c) TIOB na razão 4:1, (—) antes e (—) depois do tratamento hidrotérmico.

O aumento da razão Au/S medido por EDS para as amostras Au:BZT 2:1 e 4:1 após o tratamento hidrotérmico, em relação às respectivas amostras iniciais, indica diminuição da quantidade de tiol ao ouro, isto é, não que haja a diminuição da quantidade de tiol recobrendo a superfície das nanopartículas, mas representam a diminuição da área superficial/ volume das nanopartículas resultante do crescimento destas após o tratamento hidrotérmico. Tal crescimento foi indicado pela diminuição da largura a meia altura dos picos de difração após o tratamento. Para as nanopartículas passivadas com TIOB, observa-se que a razão Au/S permaneceu praticamente inalterada, concordando com as outras análises, indicando a maior estabilidade destas nanopartículas frente ao tratamento em autoclave nas condições utilizadas.

Tabela 6: Resultados de EDS : razão Au/S média calculada.

Tiol	Razão	Tratamento Hidrotérmico	Razão Atômica Au/S	
			Média	Desvio Padrão
BZT	2:1	antes	5,01	± 0,40
		depois	7,15	± 0,96
	4:1	antes	4,74	± 1,10
		depois	10,38	± 2,73
TIOB	4:1	antes	1,48	± 0,08
		depois	1,37	± 0,17

IV.1.4 Nanopartículas estabilizadas com Aminotiofenol (ATF)

Para se estudar a interação de diferentes grupamentos químicos (-NH e -SH), foram sintetizadas NPs utilizando-se o *p*-aminotiofenol (ATF) como passivador. As NPs de Au estabilizadas com ATF foram sintetizadas em duas

fases, assim como as anteriores, entretanto o produto final apresentou variação na solubilidade após a reação. Inicialmente solúvel em tolueno, teve sua afinidade pela fase aquosa aumentada após a reação. A sua transferência de fase ocorreu possivelmente devido à protonação dos grupamentos amina, uma vez que o pH do meio (aquoso) era ácido. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi centrifugada. Foram feitas, então, seguidas lavagens com água para remoção de resíduos de NaBH_4 , na forma de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, solúvel na fase aquosa.

Os espectros UV-Vis das NPs passivadas com ATF na **Figura 39** apresentaram bandas de absorção na forma de uma banda larga, indicando alta distribuição de tamanhos e/ou uma forte agregação das NPs através das moléculas de ATF nas diferentes razões Au:ATF utilizadas.

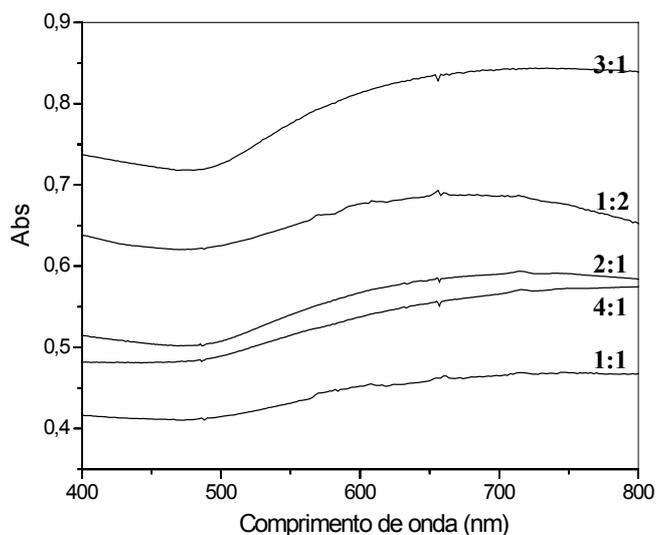


Figura 39: Espectros de absorção UV-Vis das NPs passivadas com ATF.

IV.1.4.1 Espectroscopias FTIR e Raman

Os espectros FTIR do ATF puro e das nanopartículas passivadas com ATF estão na **Figura 40**. A atribuição das bandas IR e Raman do ATF foi feita por Osawa e col.,^[lxxxix] sendo a banda em 3334 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{NH})$, a

banda em 1614 cm^{-1} , à $\delta(\text{NH})$, as bandas em 1588 e 1487 cm^{-1} , ao $\nu(\text{CC})$, as bandas em 1283 e 1175 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{CH})$ e $\delta(\text{CH})$, respectivamente, e a banda em 1084 cm^{-1} , atribuída à $\delta(\text{CS})$. Observa-se que houve somente a diminuição da intensidade das bandas do ATF, com pequeno deslocamento de seus números de onda, após a formação das nanopartículas de ouro, caracterizando a presença das moléculas de ATF recobrando estas partículas.

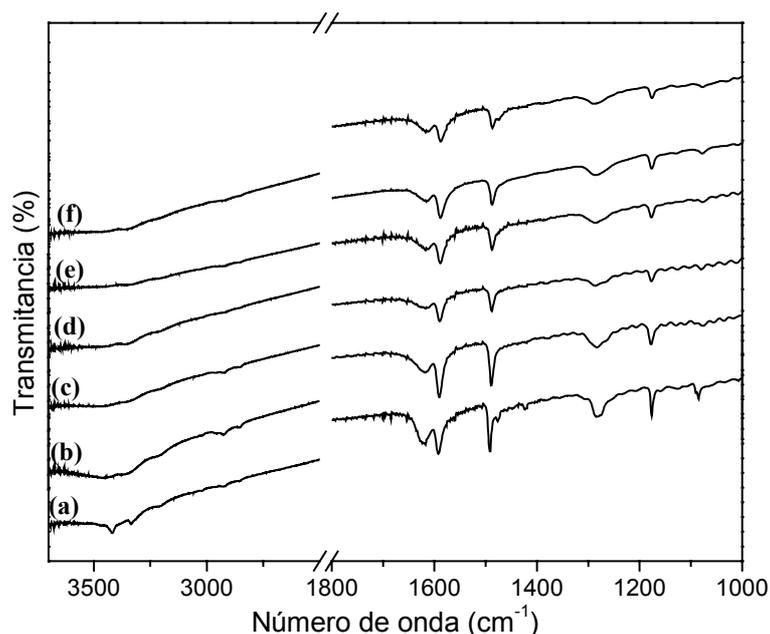


Figura 40: Espectros FTIR do (a) ATF puro, e das nanopartículas de Au obtidas nas razões Au:ATF (b) 1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1.

Foram obtidos espectros Raman tanto do composto passivador puro (**Figura 41a**), ATF, quanto das NPs (**Figura 41 b-f**). Diferentemente do observado nos espectros FTIR, observa-se grandes mudanças no espectro das NPs em relação ao ATF puro. As moléculas de ATF possuem simetria C_{2v} e as principais bandas observadas no espectro do ATF em 1590 , 1175 , 1080 e 462 cm^{-1} podem ser atribuídas ao $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{CS})$, e $\nu(\text{CC})$, respectivamente.^[lxxxix,xc] Após a adsorção das moléculas de ATF sobre as NPs de Au, houve a intensificação de alguns modos de vibração. Osawa e col.

atribuíram tais bandas de acordo com as vibrações fundamentais do anel benzênico, sendo que estas são atribuídas como espécies a_1 , b_1 e b_2 . As espécies a_1 e b_2 são modos de vibração no do plano, e a_2 e b_1 são modos de vibração fora do plano. As bandas do ATF puro observadas com maior intensidade são as do tipo a_1 .^[lxxxix]

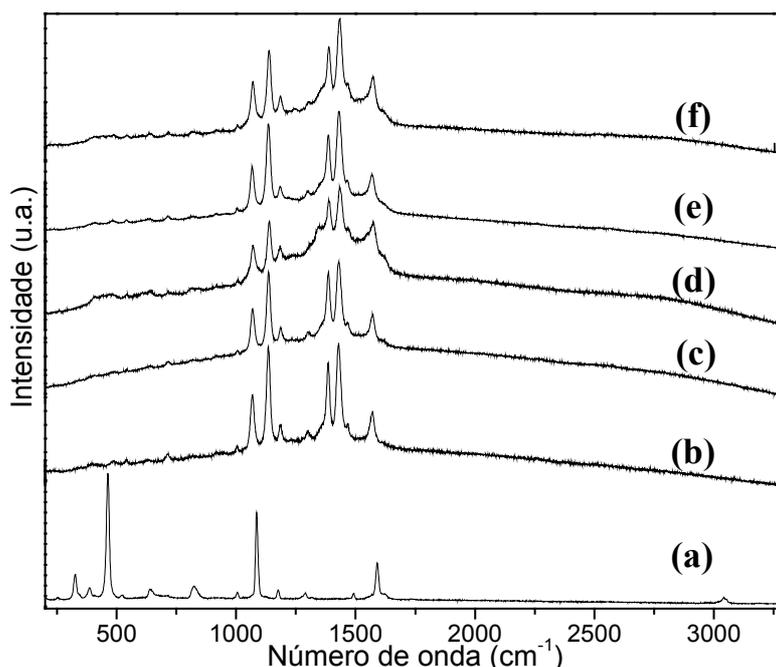


Figura 41: Espectros Raman do (a) ATF e das NPs passivadas com ATF nas razões Au:ATF (b)1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1.

Os espectros das NPs (**Figura 41 b-f**) possuem bandas em 1570, 1429, 1385, 1134 e 1068 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao $\nu(\text{CC})$, ao $\nu(\text{CC})$ acoplado à $\delta(\text{CH})$, ao $\nu(\text{CC})$ acoplado à $\delta(\text{CH})$, à $\delta(\text{CH})$, e à $\delta(\text{CS})$, respectivamente. Dessa maneira, é interessante notar que, com exceção da banda em 1068 cm^{-1} , todas as outras bandas intensificadas são referentes aos modos de vibração do tipo b_2 . Estudos feitos com a variação de potencial aplicados contribuíram na atribuição do efeito de transferência de carga do Au para o tiol como sendo responsável pela intensificação das bandas do tipo b_2

no espectro SERS e a intensificação das bandas referentes à modos a_1 referentes a efeitos de intensificação do tipo efeito eletromagnético.^[lxxxix,xci]

IV.1.4.2 Difratomia de Raios X

Os difratogramas de raios X das nanopartículas passivadas com ATF estão na **Figura 42**. O tamanho das NPs estimado a partir dos difratogramas de raios X variou de acordo com a quantidade de ATF adicionado à reação, como pode ser observado pela variação da definição e largura dos picos de difração. O diâmetro estimado para NPs (Au:ATF) foi: (1:2) 2,9 nm; (1:1) 3,8 nm; (2:1) 4,3 nm; (3:1) 6,3 nm e (4:1) 5,3 nm.

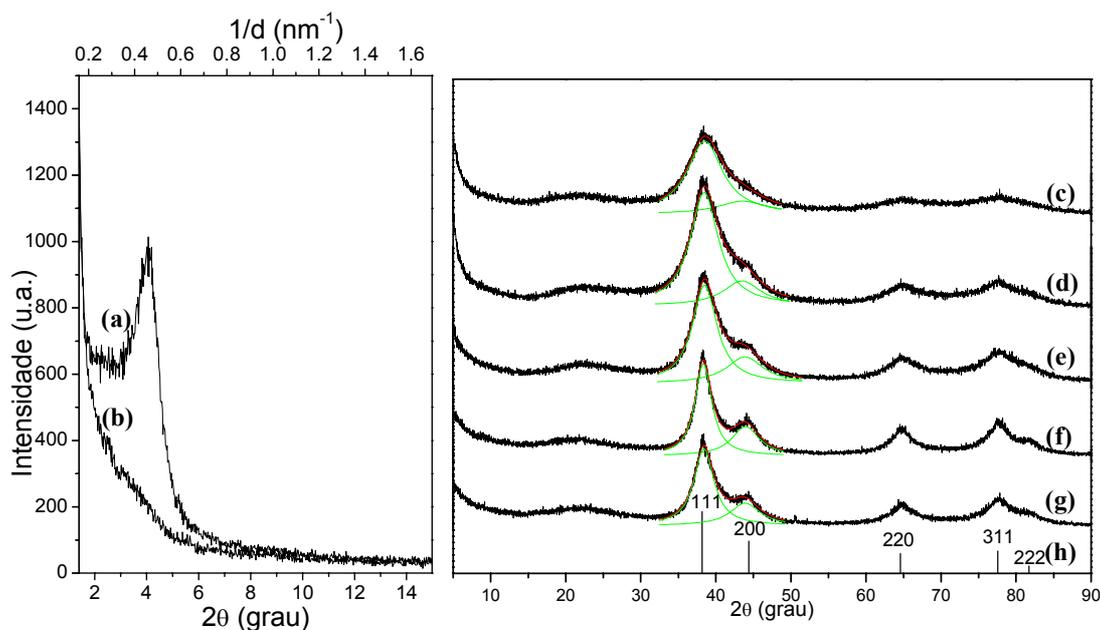


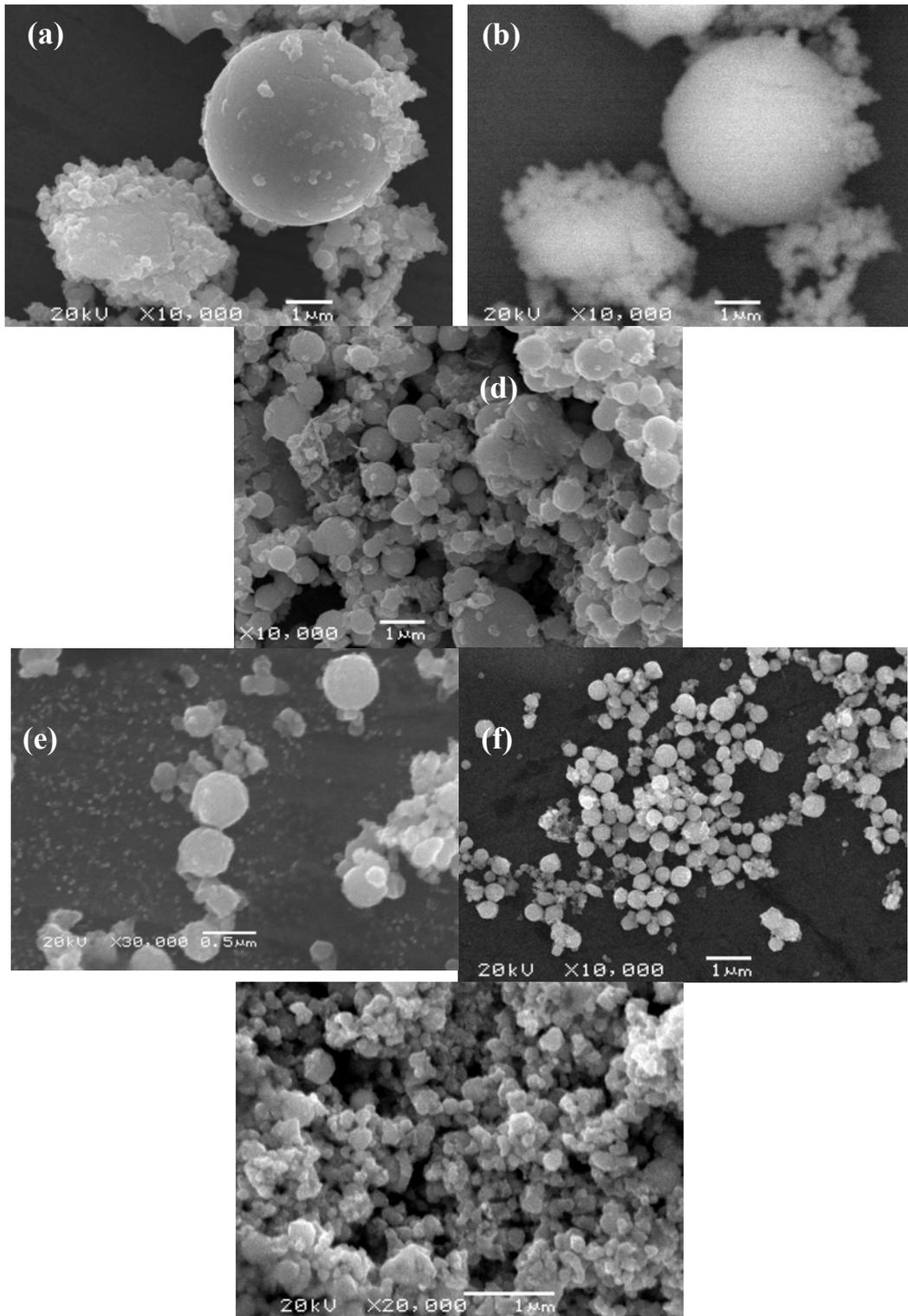
Figura 42: Difrátograma de raios X das NPs passivadas com ATF nas razões Au:ATF (a) 1:1 (baixo ângulo) e (b) 3:1 (baixo ângulo) (c)1:2, (d) 1:1, (e) 2:1, (f) 3:1 e (g) 4:1 (h) padrão do Au bulk (fcc – JCPDS: 04-0784).

Foram feitos difratogramas das amostras de NPs 1:1 e 3:1 na região de baixo ângulo para investigação do grau de ordenamento das NPs nos agregados. Observou-se na amostra 1:1 a presença do pico de reflexão em

$d=2,2$ nm (**Figura 42 a**), sugerindo um certo grau de ordenamento, e fazendo-se a aproximação para empacotamento bcc, $D_{NN}=2,7$ nm. Por outro lado, para a amostra 3:1 (**Figura 42 b**), tal pico não foi observado, sugerindo que em seus agregados há pouco ou nenhum ordenamento das NPs.

IV.1.4.3 Microscopias Eletrônicas

As micrografias eletrônicas de varredura das nanopartículas passivadas com ATF na **Figura 43**, não mostraram correlação entre o tamanho e forma dos agregados formados com a razão Au:ATF empregada. De modo geral, observou-se partículas com morfologia de placas e esferas com ampla faixa de tamanhos de partículas, de 50 nm a uns poucos μm . Pela análise das imagens obtidas por elétrons secundários e retroespalhados da amostra de razão Au:ATF 1:2, **Figura 43a e b**, respectivamente, observou-se que a composição das diferentes morfologias é aproximadamente igual, uma vez que possuem contraste semelhante na imagem de elétrons retroespalhados. A micrografia da amostra 2:1 (**Figura 43d**) apresentou partículas menores, de aproximadamente 50 nm, observadas na base do porta-amostra, além de partículas de aproximadamente 1 μm . As amostras 3:1 e 4:1 apresentaram distribuição de partículas de 100 a 500 nm (**Figura 43e e f**). Na amostra 4:1 observou-se ainda, a presença de partículas na forma de estrela, como a mostrada na micrografia da **Figura 43g**. Tais partículas possuem mesmo contraste de espalhamento de elétrons retroespalhados que as nanopartículas de ouro, indicando possuir mesma composição. Este resultado não será discutido nesta Tese.



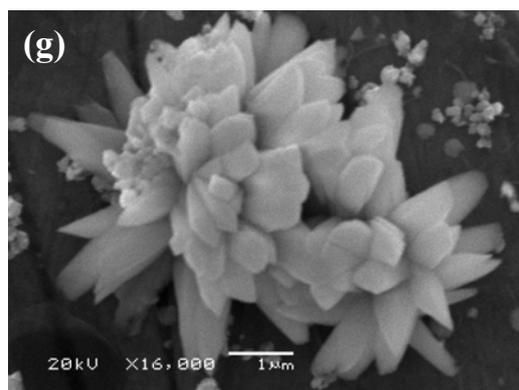
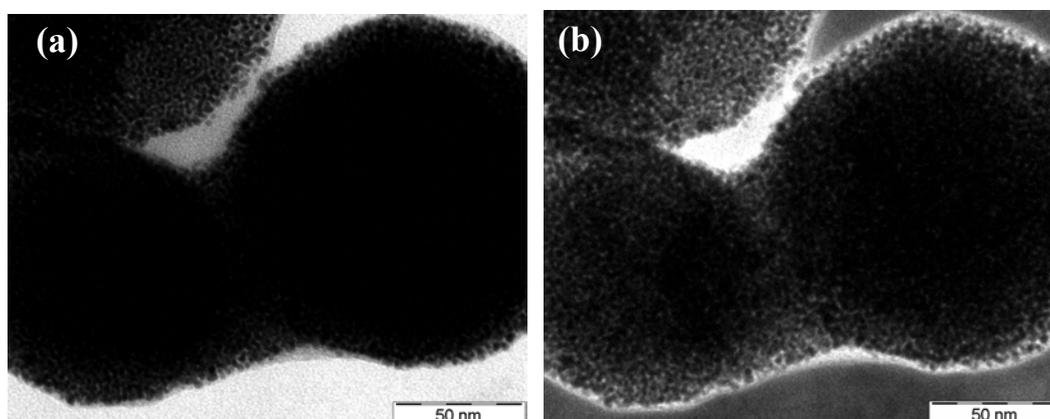


Figura 43: Imagens de SEM das NPs Au:ATF nas diferentes razões (a) 1:2, (b) imagem de elétrons retroespalhados da amostra 1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1 (g) 4:1.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão na **Figura 44** revelaram que as partículas observadas pela técnica SEM são formadas por aglomerados bastante densos de NPs, com distância interpartículas bem curtas, promovidas pelas cadeias de ATF. Observou-se que o diâmetro médio das NPs formadas aumentou com o aumento da razão Au:ATF, e com valores próximos aos estimados por XRD. A partir dos diâmetros medidos por TEM, obteve-se os dados da **Tabela 7**, com o diâmetro médio das NPs medido, assim como a quantidade de átomos de Au e tiol. A conectividade observada entre as NPs através das moléculas de ATF faz com que seja muito interessante a obtenção das mesmas na forma de filme, potencialmente condutor.



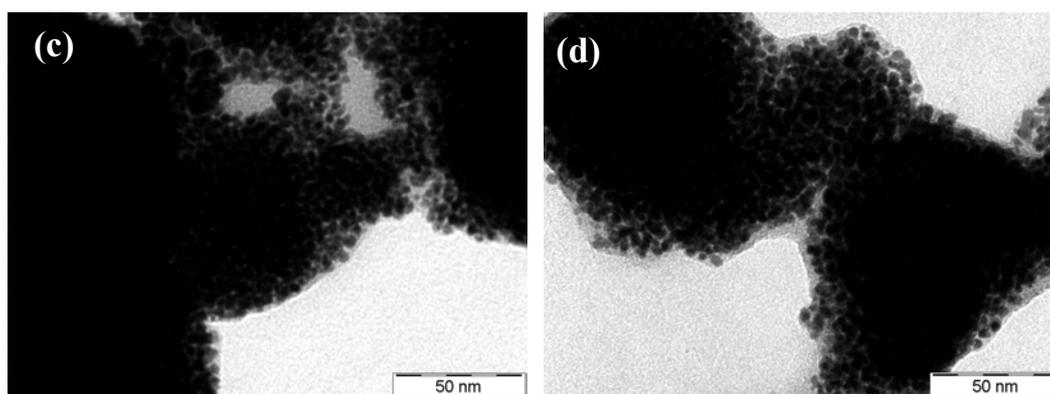


Figura 44: Micrografias de transmissão das amostras Au:ATF (a) 1:2, (b) 1:2 (imagem de elétrons de 25 eV), (c) 2:1 e (d) 4:1.

Tabela 7: Resultados obtidos por XRD e TEM para NPs estabilizadas com ATF.

Au:ATF	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	n_{Au}	$n_{\text{Au_interf}}$	n_{tiol}	$n_{\text{Au_interf}}/n_{\text{tiol}}$
1:2	2,9	$2,7 \pm 0,4$	613	269	108	2,5
1:1	3,8	-	-	-	-	-
2:1	4,3	$3,4 \pm 0,5$	1210	440	170	2,6
3:1	6,3	-	-	-	-	-
4:1	5,3	$3,7 \pm 0,5$	1559	528	201	2,6

IV.1.5 Nanopartículas estabilizadas com Tiocolesterol (TIOC)

O tiocolesterol (TIOC) é um derivado do colesterol e sua estrutura está representada na **Figura 11d**. A molécula de TIOC possui um grupo tiol na posição 3β , substituindo o grupo hidroxila do colesterol. Sua estrutura molecular é composta por anéis de esteróides aromáticos, quase planares, com cadeias alifáticas ramificadas. Yang e col.^[xcii,xciii,xciv] realizaram estudos sobre a auto-organização de moléculas de TIOC sobre substrato de Au, bem como

seu comportamento eletroquímico. Observou-se a formação de uma monocamada com alguns defeitos, devido à estrutura da molécula e a dificuldade do seu empacotamento. Na aplicação de tais monocamadas auto-organizadas sobre eletrodo de Au, como sensores de espécies hidrofóbicas tais como, derivados de fenotiazinas, a presença de tais defeitos mostrou-se importante na difusão dos analitos, possuindo uma maior resposta quando comparado com a atividade de uma monocamada de alquiltiol de mesma espessura (empacotamento maior). Este eletrodo recoberto com TIOC se mostrou seletivo a moléculas hidrofóbicas, não apresentando sinal para moléculas hidrofílicas como, por exemplo, o ácido ascórbico. Tais eletrodos podem, potencialmente, ser utilizados como detectores eletroanalíticos de espécies químicas em sistemas hidrodinâmicos ou em estudos de interações droga-membrana, sendo que o TIOC, modificado com fosfolipídeos apropriados, ainda tem a propriedade de mimetizar membranas celulares.^[xcv] Nesta Tese, foram feitos estudos da formação de NPs de Au recobertas com TIOC.

IV.1.5.1 Espectroscopia UV-Vis

As NPs sintetizadas estabilizadas com tiocolesterol apresentaram alto caráter hidrofóbico, e fácil dispersão em tolueno, tendo características de um colóide liofílico. Os espectros de absorção UV-Vis obtidos das suspensões em tolueno, **Figura 45**, apresentaram bandas de absorção plasmon por volta de 520 nm.

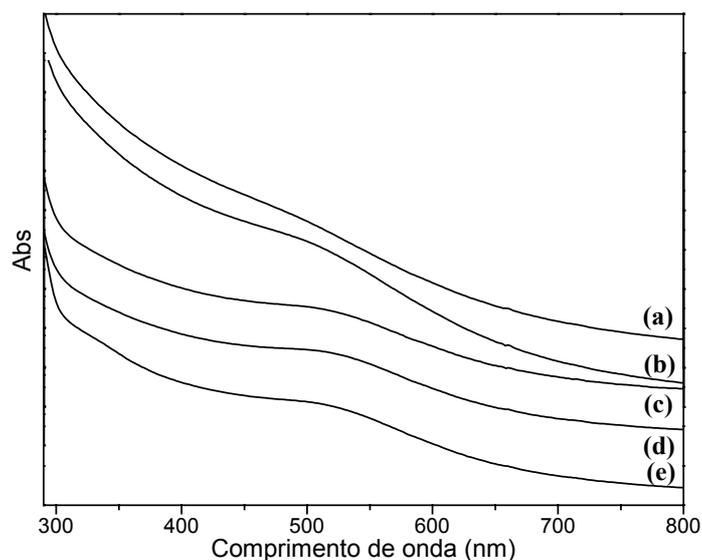


Figura 45: Espectros de Absorção UV-Vis da suspensão das NPs de Au:TIOC (a) 1:2, (b) 1:1, (c) 2:1, (d) 3:1 e (e) 4:1, na região de 290 a 800 nm.

A baixa intensidade das bandas de absorção sugere tamanho reduzido das nanopartículas. Observou-se um pequeno deslocamento para menor comprimento de onda e diminuição da intensidade com a diminuição da razão Au:TIOC utilizada, indicando a diminuição do tamanho das partículas com o aumento da quantidade de tiol utilizada.

IV.1.5.2 Espectroscopias Infravermelho e Raman

Foram obtidos espectros do TIOC puro e das NPs estabilizadas com TIOC utilizando-se o laser vermelho ($\lambda = 623$ nm) e o verde ($\lambda = 514$), **Figura 46**.

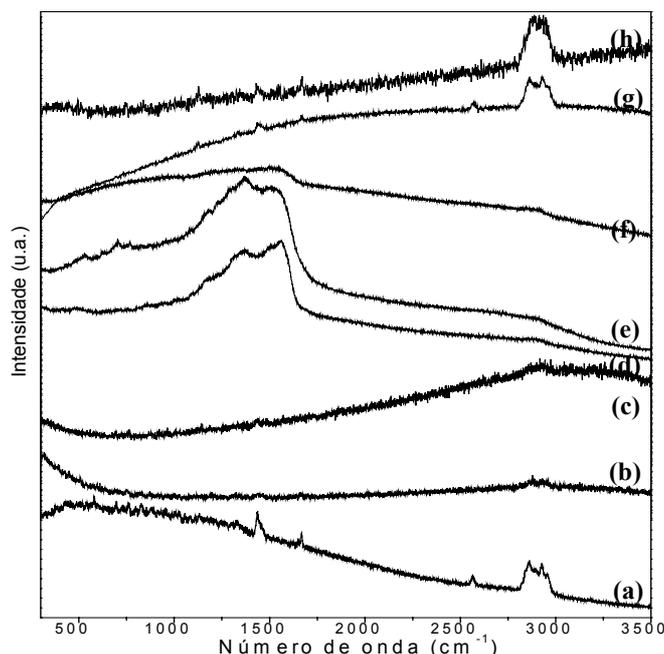


Figura 46: Espectros Raman (região de 200 a 3500 cm^{-1}) do (a) TIOC, e das NPs nas razões Au:TIOC (b) 1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1, com $\lambda_{\text{laser}} = 632 \text{ nm}$; e espectro do (g) TIOC puro e (h) Au:TIOC 1:2, com $\lambda_{\text{laser}} = 514 \text{ nm}$.

Analisando-se os espectros obtidos com laser vermelho, observam-se grandes mudanças nos espectros das NPs (**Figura 46 b-f**) em relação ao espectro do reagente puro (**Figura 46 a**). Os espectros **b** e **c** foram obtidos utilizando-se de filtros de energia, resultando em sinal baixo. Nos espectros **d-f**, aumentou-se a potência do laser, contudo houve mudança no perfil espectral. Esta variação em função da potência do laser sugere a possível decomposição das moléculas de TIOC. Foram obtidos também espectros Raman com o laser verde, $\lambda = 514 \text{ nm}$ (**Figura 46 g e h**). Houve uma relativa intensificação do sinal, mas ainda assim, espectros de baixa qualidade.

Apesar dos espectros Raman das NPs passivadas com TIOC não possuírem bandas características do tiocolésterol, nos espectros FTIR (**Figura 47**) obtidos para as mesmas amostras, observou-se a presença de tais bandas.

Observou-se na região de 2700-3100 cm^{-1} bandas referentes aos estiramentos C-H simétricos e assimétricos e as bandas em 1466 e 1375 cm^{-1} , referentes à deformações CH_2 tesoura e CH_3 simétrico, respectivamente. ^[xcii] Após análise dos espectros FTIR, constatou-se que efetivamente os espectros observados por Raman tiveram seus perfis espectrais alterados por causa da decomposição da amostra pela incidência do laser.

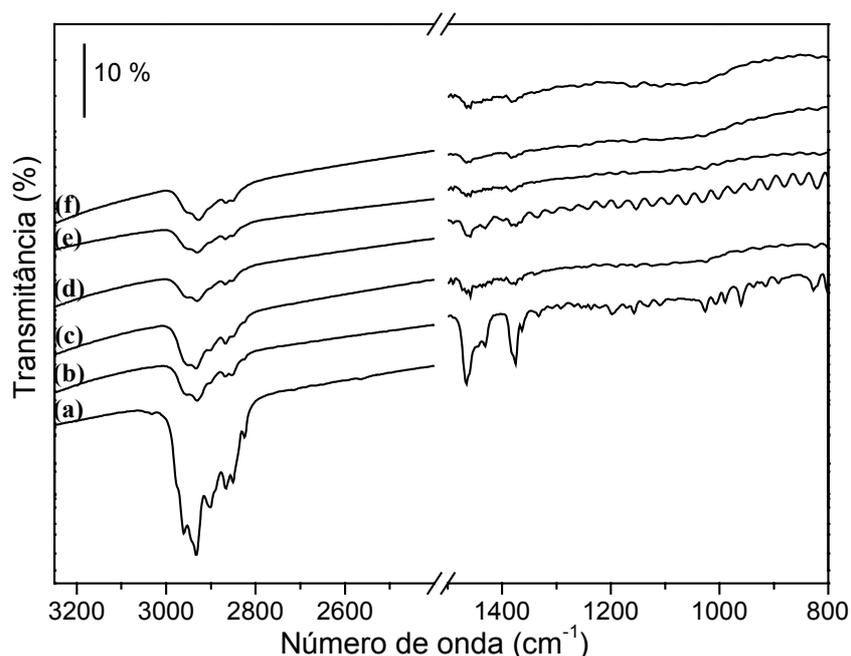


Figura 47: Espectros FTIR (região de 800 a 3400 cm^{-1}) (a) do TIOC e das NPs estabilizadas com TIOC nas razões Au:TIOC (b)1:2, (c) 1:1, (d) 2:1, (e) 3:1 e (f) 4:1.

IV.1.5.3 Difratomogramas de Raios X

Os difratogramas de raios X das NPs estabilizadas com TIOC foram obtidos desde 1,4 a 90 ° em 2θ , e foi dividido em duas regiões, como mostrado na **Figura 48**. Observou-se a presença de picos largos referentes aos planos de difração dos átomos de Au, indicando o tamanho reduzido das NPs na região de 40 a 80° em 2θ . Os diâmetros foram estimados através da equação de

Scherrer, a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade em $\sim 39^\circ$ em 2θ . Os valores calculados variaram de 3,53 (1:2) a 4,32 nm (3:1). Os demais valores encontram-se na **Tabela 8**. Adicionalmente, picos estreitos e intensos foram observados na região de baixo ângulo, com aumento da intensidade e leve deslocamento em função do aumento da quantidade de tiol adicionada. Tais resultados indicam um maior ordenamento das NPs menores, como também uma menor distância interpartículas. Se utilizada a aproximação para um empacotamento do tipo bcc, podemos calcular a distância entre os centros de partículas vizinhas (D_{NN}), como descrito anteriormente (**Tabela 8**).

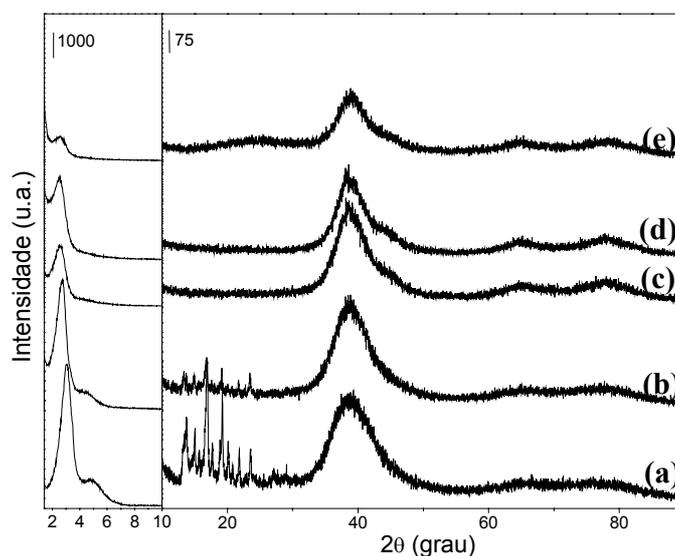


Figura 48: Difratomogramas de raios X das NPs estabilizadas com TIOC nas razões Au:TIOC: (a)1:2, (b) 1:1, (c) 2:1, (d) 3:1 e (e) 4:1.

IV.1.5.4 Microscopias Eletrônicas

As micrografias eletrônicas de varredura das NPs estabilizadas com TIOC encontram-se na **Figura 49**. Observa-se que a amostra 1:2 possui partículas com morfologia de placas irregulares, com a presença de partículas esféricas “encravadas”, o que demonstra o modo com que foram precipitadas com a adição do “não-solvente” e secas após seu isolamento. As outras

amostras apresentaram-se, de modo geral, como partículas esféricas micrométricas, com alta dispersão de tamanho (100 a 1000 nm). A diferença observada na morfologia e tamanho das partículas da amostra 1:2 em relação às outras, adicionalmente ao pico de difração intenso observado na região de baixo ângulo, sugere que houve o ordenamento das NPs quando do seu isolamento.

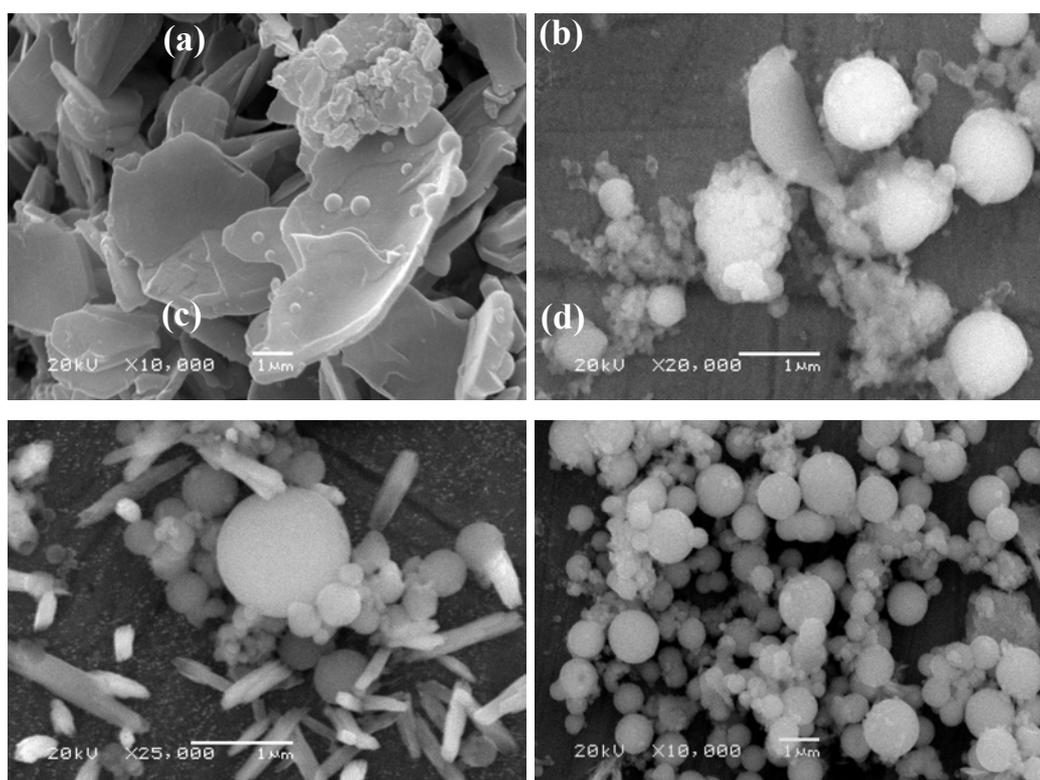


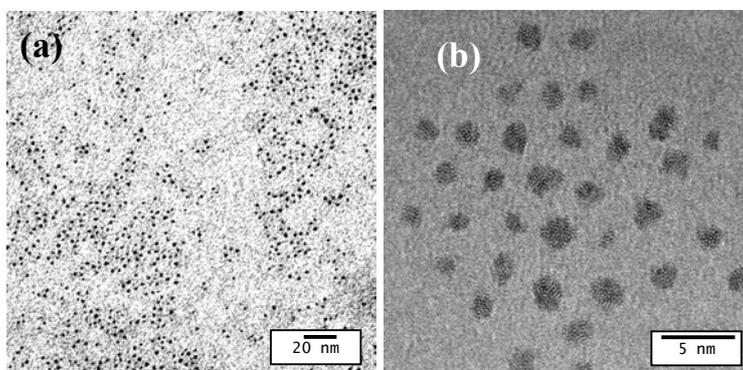
Figura 49: Imagens SEM das amostras de NPs nas razões Au:TIO₂ (a) 1:2 (x10k), (b) 1:1 (x20k) (c) 2:1 (x25k) e (d) 3:1 (x10k).

A utilização de diferentes solventes (com polaridades diferentes) na preparação das amostras de NPs para as medidas de TEM e HRTEM se mostrou muito importante na dispersabilidade das NPs. Os solventes utilizados foram: álcool isopropílico, etanol e tolueno. As NPs 1:2 foram dispersas em etanol (**Figura 50 a**) e tolueno (**Figura 50 b**). Observou-se que em ambos solventes as NPs tiveram uma boa dispersão. Na micrografia da

Figura 50 b, obtida em alta resolução, é possível a observação do empilhamento dos planos atômicos do Au nas nanopartículas. A partir das micrografias, o diâmetro médio medido foi de $2,2 \pm 0,4$ nm, um pouco abaixo do estimado por XRD (3,57 nm).

As NPs 2:1 (micrografias da **Figura 50c e d**) foram dispersas em álcool isopropílico. Observa-se um gradiente de difusão das partículas, com o centro do agregado mais denso, possuindo um “halo” de tiol em sua volta, observado como a região mais clara (**Figura 50 b**: imagem de elétrons de 25 eV). Observou-se a evolução de bolhas com incidência do feixe na região de contraste cinza da **Figura 50 a**, referente ao tiol.

A amostra 4:1 foi dispersa tanto em álcool isopropílico (**Figura 50 e**) quanto em tolueno (**Figura 50 f e g**). Observa-se novamente que em álcool isopropanol os agregados de nanopartículas não foram desfeitos e houve a formação de uma espécie de gradiente em certas regiões, o que sugere o início do processo de difusão do solvente para desagregar as NPs. As imagens em alta resolução feitas em tolueno mostraram NPs bem dispersas. Dentre elas, é interessante notar a partícula da micrografia da **Figura 50 g**, que possui um eixo de ordem 5, podendo ser atribuída à geometria do tipo icosaédrica, como a mostrada na **Figura 18 c**.



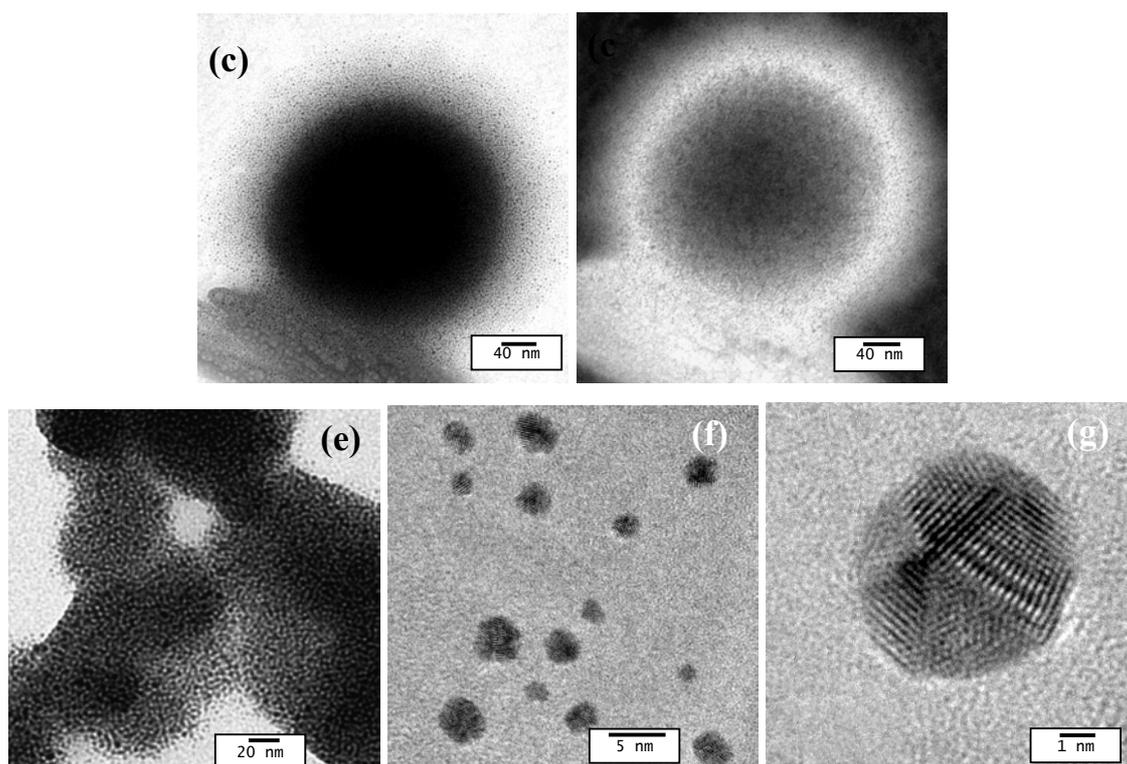


Figura 50: Micrografias TEM das NPs sintetizadas nas razões Au:TIOC (a) 1:2, (b)1:2 alta resolução (c) 2:1, (d) 2:1 (imagem de elétrons de 25 eV) (e) 4:1 em álcool isopropílico, (f) e (g) 4:1 alta resolução, em tolueno.

Os diâmetros medidos a partir das imagens TEM encontram-se na **Tabela 8**, onde pode-se compará-los com os diâmetros estimados por XRD. Observa-se que os valores medidos são muito próximos entre si, todavia, menores que os determinados por XRD. As distâncias interpartículas (D_{interp}), assim como a quantidade de átomos de Au e tiol, foram calculadas utilizando-se os diâmetros medidos por TEM.

Tabela 8: Resultados obtidos por XRD e TEM.

Au:TIOC	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	D_{NN} (nm)	D_{interp}	n_{Au}	$n_{\text{Au_interf}}$	n_{tiol}	$n_{\text{Au_interf}}/n_{\text{tiol}}$
1:2	3,5	$2,2 \pm 0,4$	3,5	1,3	346	177	74	2,4

1:1	3,5	-	4,0				-	-
2:1	3,9	2,7 ± 0,5	4,2	1,4	613	269	108	2,5
3:1	4,3	-	4,3				-	-
4:1	3,8	2,4 ± 0,5	4,2	1,7	453	216	88	2,4

IV.2 Modificação Química dos Nanotubos de Carbono e sua Interação com Nanopartículas de Ouro

IV.2.1 Purificação e Oxidação dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) da marca *Carbolex* foram analisados quanto a sua composição e pureza. Os nanotubos “como obtidos” possuem grande quantidade de partículas de carbono amorfo ou grafíticas, além de nanopartículas metálicas catalisadoras residuais. Dessa maneira, faz-se necessária a sua purificação para posterior funcionalização, para que as impurezas não “mascarem” os estudos de interações dos nanotubos, esquematizado na **Figura 51**.

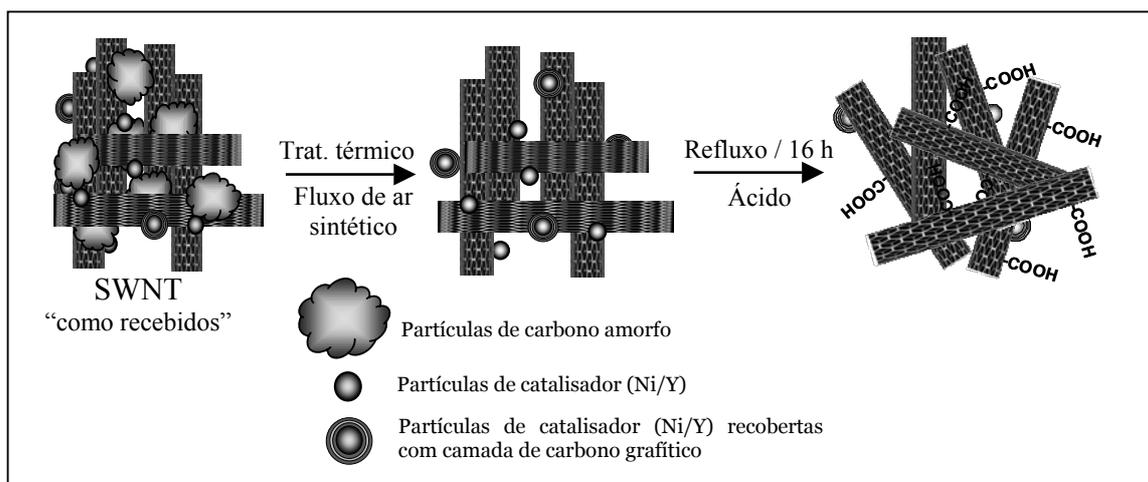


Figura 51: Esquema ilustrativo da purificação dos nanotubos de carbono de paredes simples.

IV.2.1.1 Análise Termogravimétrica e EDS

A análise termogravimétrica dos nanotubos “como obtidos” (**Figura 52 A**) mostra uma perda de massa de 34 %, referente à eliminação de partículas de carbono amorfo e grafíticas, e um resíduo final de 32% em massa. A análise por espectroscopia de energia dispersiva feita para os nanotubos “como recebidos” indica que o resíduo final de 32% é referente aos metais de catalisadores, identificados como Y e Ni, os quais são oxidados com o tratamento térmico em atmosfera oxidante durante o experimento de TGA. Tais resultados são concordantes com os dados analíticos fornecido pelo fabricante.

A temperatura de decomposição das partículas de carbono foi determinada pela análise termogravimétrica, e apresentou uma curva de perda de massa com duas inclinações diferentes: resultante da “queima” das partículas de carbono amorfo seguida da “queima” dos nanotubos de carbono. A observação da diferença de comportamento destas duas espécies é mais

facilmente caracterizada através da derivada da curva de perda de massa (**Figura 52Ab**). Observa-se que a temperatura de decomposição das partículas de carbono e nanotubos de carbono são muito próximas, existindo um intervalo comum. O tratamento térmico nesta faixa de temperatura já provoca o colapso dos nanotubos de carbono, sendo, portanto, importantíssimo o controle da temperatura de tratamento para decomposição da maior quantidade possível de partículas de carbono e, ainda, evitar a perda de nanotubos. Baseado nestes dados, os nanotubos foram tratados termicamente, a 350 e a 360 °C por 90 minutos.

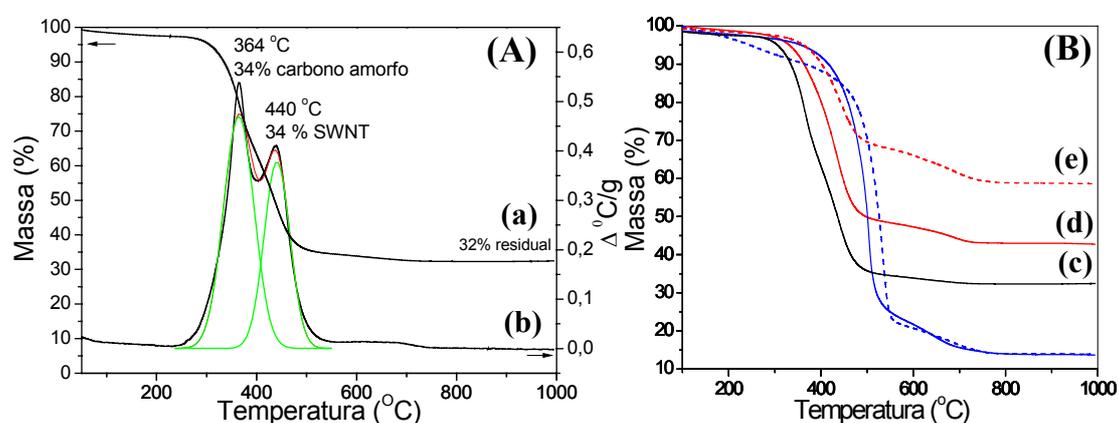


Figura 52: (A) TGA dos nanotubos “como recebidos” (a) curva TG e (b) curva DTG; (B) TGA dos nanotubos (c) “como recebidos”, (d) após do tratamento térmico a 350 °C por 90 min, (e) após do tratamento térmico a 360 °C por 90 min, (---) após tratamento em ácido nítrico e (—) após tratamento em ácido clorídrico.

Observa-se na **Figura 52B d e e** que após o tratamento térmico da amostra, houve um aumento na sua temperatura decomposição, sendo que a diferença de mais 10 °C na temperatura de tratamento utilizado resultou em um deslocamento de ~25 °C do início da decomposição, além de uma perda de 20% em massa maior indicando que poderia estar ocorrendo uma maior

remoção de partículas de carbono amorfo. O resíduo final também teve uma diferença de ~15 % em massa, referente aos óxidos de metais formados (oxidação do resíduo de catalisadores). O aumento da porcentagem de metais em relação à massa total pode ser explicado pela decomposição da maior parte das impurezas de carbono resultando, primordialmente, em uma amostra contendo nanotubos de carbono e nanopartículas dos catalisadores, o que justifica o aumento da quantidade de metais residuais nesta etapa da purificação. Tal resultado é consistente com as razões atômicas encontradas pela análise por EDS (**Tabela 9**). A diminuição da razão atômica C/Ni e C/O, determinada por EDS após o tratamento térmico em atmosfera oxidante (SWNT-360-90), sugere a diminuição da quantidade de carbono em relação ao Ni e O, respectivamente. Esta diminuição é resultante do processo de eliminação de partículas de carbono amorfo e formação de óxidos de Ni e Y.

Após o tratamento térmico, é necessária uma etapa de tratamento com ácido para a eliminação dos resíduos dos metais catalisadores. Simultaneamente, a oxidação da superfície dos nanotubos gera grupos carbonila, hidroxilas e carboxílicos nas paredes dos nanotubos, os quais são importantes nas etapas de funcionalização covalente dos nanotubos. Foram realizadas oxidações com HCl e HNO₃, paralelamente. Como pode ser observado nas curvas de análise termogravimétrica (**Figura 52B**), ambos tratamentos aumentaram a estabilidade térmica dos nanotubos, em 83 e 118 °C para o tratamento com HCl e HNO₃, respectivamente. Para a amostra tratada com HNO₃, é possível observar-se uma perda de ~12 % de massa durante o intervalo de temperatura de 190 a 450 °C.

Os dados obtidos pelas análises de EDS (**Tabela 9**) das amostras tratadas com ácido indicam uma maior quantidade de Oxigênio nos nanotubos tratados com HNO₃ (SWNT-HNO₃) em relação aos tratados com HCl

(SWNT-HCl), que mostra o maior poder oxidativo do HNO_3 , capaz de formar maior quantidade de grupos contendo oxigênio na superfície dos nanotubos. Desse modo, sugere-se que a perda de massa observada no intervalo de 190 a 450 °C é referente à eliminação dos grupamentos oxidados da superfície dos nanotubos. O resíduo final medido foi de 14 % em massa, para ambas amostras, indicando uma grande diminuição da quantidade de metais na amostra de nanotubos após tratamento com os dois ácidos. Pela análise elementar feita pela técnica de EDS, a razão C/Ni também é muito próxima nos dois tratamentos, indicando que a quantidade é aproximadamente igual em ambos.

Tabela 9: Resultados obtidos por EDS

Razão Atômica	SWNT-Raw ^a		SWNT-360-90 ^b		SWNT-HCl ^c		SWNT-HNO ₃ ^d	
	média	desvio	média	desvio	média	desvio	média	desvio
C/O	58,0	28,5	5,5	1,6	44,7	17,5	13,0	1,8
C/Ni	42,0	13,6	16,8	7,3	108,8	25,0	94,4	18,0
Ni/Y	7,2	1,5	8,0	1,2	8,8	0,8	9,8	0,7

^a: nanotubos de carbono “como recebidos”; ^b: nanotubos de carbono tratados termicamente a 360°C por 90 min.; ^c: nanotubos de carbono tratados em HCl; ^d: nanotubos de carbono tratados em HNO_3 .

Por conseguinte, o tratamento com HNO_3 mostrou gerar uma maior quantidade de grupamentos oxidados na superfície dos nanotubos, fundamentais para as etapas de funcionalização. O aumento observado na estabilidade térmica indica a diminuição da quantidade de impurezas de carbono, como mencionado anteriormente, e, conseqüente, aumento da pureza

dos nanotubos, sendo que a quantidade de metais residuais também diminuiu em grande parte após o tratamento com ambos os ácidos.

IV.2.1.2 Microscopias Eletrônicas

As micrografias eletrônicas dos nanotubos antes e depois do tratamento térmico, mostradas nas **Figura 53 a e b**, respectivamente, ilustram o efeito da diminuição da quantidade de partículas de carbono (amorfos e grafíticas). Pode ser observado que uma maior quantidade de feixes de nanotubos após o tratamento, em meio aos agregados de impurezas ainda presentes (partículas de carbono e resíduo dos catalisadores metálicos).

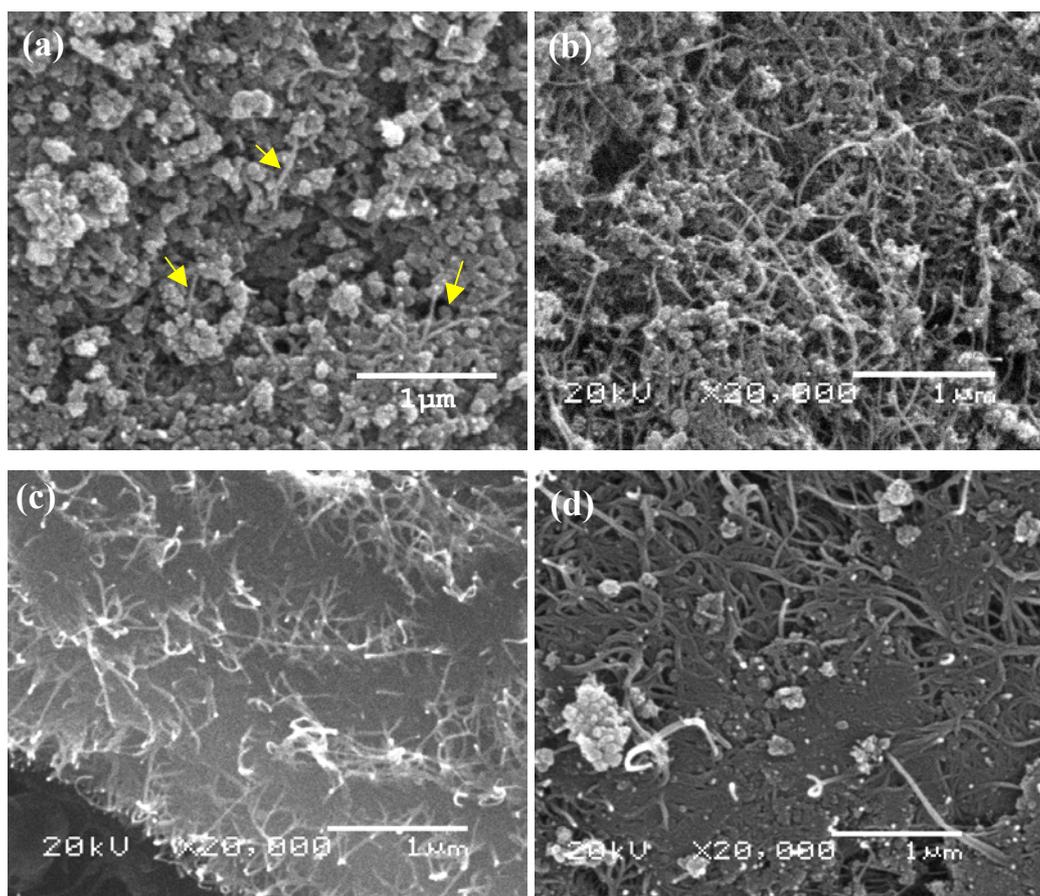


Figura 53: Micrografias eletrônicas de varredura (a) SWNT “como recebidos” (flechas indicam feixes de nanotubos); (b) tratados termicamente, (c) tratado com HNO₃ e (d) tratado com HCl.

Na micrografia eletrônica de transmissão dos SWNT “como recebidos” (**Figura 54 a**) são observados feixes de nanotubos de carbono juntamente com uma grande quantidade de partículas de carbono amorfo e catalisadores metálicos, recobertos por carbono. A micrografia da amostra após tratamento térmico, com maior magnificação, indica ainda a presença de partículas de catalisador recobertos com camadas de carbono grafítico (**Figura 54 b**).

Após os tratamentos em ácido nítrico e clorídrico, houve uma maior diminuição de impurezas e aumento do ordenamento dos feixes de nanotubos, como pode ser visualizado nas micrografias da **Figura 53 c e d**. De modo nítido, a micrografia da amostra tratada com HNO₃ (**Figura 53 c**) mostra o aumento de sua pureza, onde se observa um trecho aberto do *bucky paper* formado (como é chamado na literatura por se formar uma amostra macroscopicamente semelhante a um papel), com vários feixes de nanotubos.

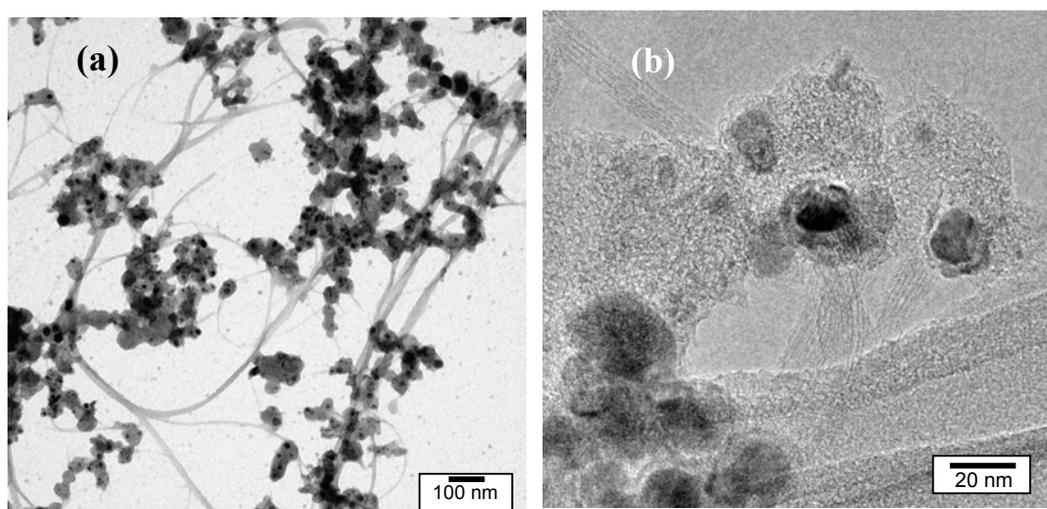


Figura 54: Micrografia Eletrônica de transmissão dos nanotubos (a) “como recebidos” e (b) tratados termicamente.

IV.2.1.3 Espectroscopias Raman

A espectroscopia Raman tem sido utilizada como importante ferramenta na caracterização dos nanotubos de carbono por ser sensível às desordens estruturais causadas pelos diversos tratamentos aos quais os nanotubos são submetidos durante a sua purificação e funcionalização, além de ser um processo de espalhamento ressonante seletivo ao diâmetro para o caso dos SWNT.

A **banda R** ou **RBM** indicada no espectro da **Figura 56** é referente aos modos de respiração radial, que corresponde aos movimentos simétricos em fase de todos os carbonos na direção radial, como ilustrado na **Figura 55**. Esta banda é exclusiva dos nanotubos de carbono. A banda R pode ter a contribuição de vários tubos simultaneamente em ressonância com o comprimento de onda do laser. A sua frequência é proporcional ao recíproco do diâmetro do tubo (d_t), independentemente de sua quiralidade: ^[xcvi,xcvii]

$$\omega_{\text{RBM}} = \alpha / d_t \text{ (nm)}$$

A constante de proporcionalidade α pode sofrer modificações devido às interações do tubo com o seu meio. O valor aproximado utilizado por Rao e colaboradores ^[xcviii] tem sido:

$$\omega_{\text{RBM}} = 223,7 \text{ cm}^{-1} \text{ (nm)} / d_t \text{ (nm)}$$

Desse modo, podemos atribuir à amostra de nanotubos “como recebidos” (**Figura 56 a**) uma população de tubos com pelo menos 3 diâmetros distintos (1,70, 1,39 e 1,21 nm). Após o tratamento térmico e em ácido, houve mudança no perfil da banda R, com clara diminuição de intensidade das bandas em 131

e 184 cm^{-1} , significando uma população predominante com diâmetro de 1,39 e 1,35 nm. A diminuição da população de tubos de diâmetro menor após o tratamento de oxidação tem sido usualmente descrito na literatura,^[xcix] e ocorre devido ao fato dos tubos de menor diâmetro serem mais instáveis energeticamente do que os nanotubos com diâmetros maiores.

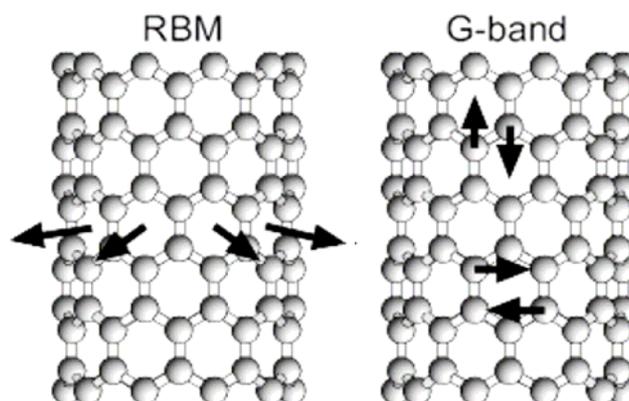


Figura 55: Ilustração dos modos de vibração dos nanotubos de carbono: (a) modo de respiração radial e (b) estiramento tangencial.^[c]

A chamada **banda D** aparece nos espectros Raman dos SWNT na região de $1250\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, e é referente a desordens na estrutura grafítica das paredes dos tubos, sendo comum em materiais contendo carbono sp^2 com a presença de defeitos. A posição desta banda muda com comprimento de onda de excitação e quiralidade do tubo. Muitos fatores podem influenciar a intensidade de seu espalhamento, como qualquer mudança do ambiente do átomo de C que afete a periodicidade da estrutura de carbono, por exemplo: a falta de átomos de carbono e presença de grupos funcionais inseridos intencionalmente ou não no retículo durante o crescimento, purificação ou modificação química dos nanotubos.^[xcvi,ci]

Observa-se na **Figura 56 b** que após o tratamento térmico houve a diminuição da intensidade banda D, indicando um aumento do ordenamento

estrutural nos nanotubos e/ou diminuição da quantidade de partículas de carbono amorfo ou grafítico. Após o tratamento com ácido, observa-se novamente o aumento de sua intensidade e deslocamento para maior número de onda. Kim e col.^[ci] descrevem que o aumento da desordem após o tratamento com ácido nítrico pode ser causado por três fatores: adição de grupos funcionais, vacância de átomos de C nas paredes dos tubos e decoração não homogênea das paredes dos tubos com ânions NO_3^- .

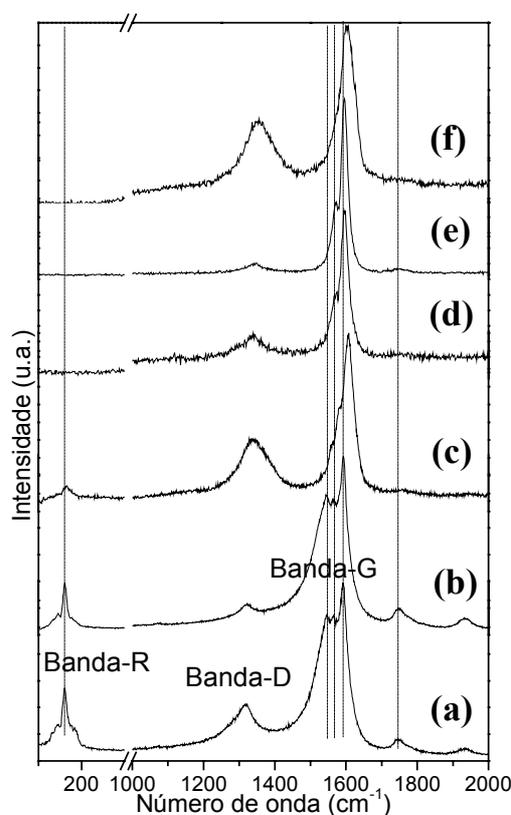


Figura 56: Espectros Raman normalizados dos nanotubos utilizando laser com $\lambda_{\text{laser}} = 633 \text{ nm}$ (a) “como recebidos”, (b) tratados termicamente e (c) tratados com HNO_3 ; e utilizando laser com $\lambda_{\text{laser}} = 514 \text{ nm}$ (d) “como recebidos”, (e) tratados termicamente e (f) tratados com HNO_3 .

A **banda G**, na região de $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, é relacionada com o modo ativo no espectro Raman do estiramento tangencial E_{2g} do grafite e é

experimentalmente observado como uma única vibração em aproximadamente 1580 cm^{-1} .^[xcvi] A banda G em nanotubos bem ordenados possui vários componentes devido ao confinamento dos vetores de onda ao longo da sua circunferência, ilustrados na **Figura 55**, decorrentes de sua simetria cilíndrica perfeita. O número de modos ativos no Raman da banda G depende da quiralidade dos nanotubos. A teoria de grupo prevê 6 modos ativos no Raman ($2A_{1g}$, $2E_{1g}$, $2E_{2g}$) para tubos quirais e apenas 3 modos (A_{1g} , E_{1g} , E_{2g}) para tubos não quirais.^[xcvi] Espectros Raman experimentais de SWNT individuais em geral apresentam 2 bandas principais, sendo que a forma e intensidade da banda de menor intensidade são dependentes da quiralidade dos nanotubos, isto é, se semicondutor ou metálico.^[xcvi] A componente de maior frequência (G^+) é associada às vibrações ao longo do eixo dos nanotubos e não sofre variação com o diâmetro, enquanto a componente de menor frequência (G^-), em 1540 cm^{-1} , é dependente do diâmetro dos tubos (esta dependência se pronuncia de modo diferente para os nanotubos metálicos ou semicondutores).^[xcvi,cii,ciii] Em nanotubos metálicos, a banda G^- é larga e assimétrica, e esta assimetria está relacionada com a interação dos fônons com as excitações eletrônicas no contínuo, resultando na chamada ressonância de Breit-Wigner-Fano (BWF), que também dá nome à forma da banda.^[cii,civ]

A banda G dos nanotubos “como recebidos” e após o tratamento térmico (**Figura 56 a e b**) mostra um perfil podendo conter uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores, possuindo 3 máximos em 1546 cm^{-1} ($G^-_{\text{metálico}}$), 1562 cm^{-1} ($G^-_{\text{semicondutor}}$) e 1592 cm^{-1} (G^+) e de acordo com o fabricante Carbolex, a amostra possui de fato uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores. A razão das intensidades (área) da banda D e da banda G tem sido considerada uma “sonda” de avaliação da integridade e funcionalização dos SWNT. A desordem da estrutura do esqueleto dos SWNT

causaria um alargamento dos componentes da banda G. ^[ci] Após o tratamento térmico não foi observada mudanças no perfil da banda G, indicando que não houve influência do tratamento no ordenamento do esqueleto dos SWNT. Após o tratamento em ácido nítrico, houve a diminuição da intensidade das bandas em 1546 e 1562 cm^{-1} , com o deslocamento da banda de 1593 para 1607 cm^{-1} . A supressão das características BWF pode ser atribuída à perda dos estados contínuos devido às modificações químicas ^[cii]. Tal deslocamento, também observado por vários autores, foi atribuído à transferência de elétrons dos feixes de nanotubos para ânions NO_3^- presentes, ^[ci] ou transferência de carga dos nanotubos para os grupamento $-\text{COOH}$. ^[cv] A razão das intensidades das bandas D/G aumentou após o tratamento com ácido, indicando o aumento da desordem nas paredes dos nanotubos, resultante do processo de oxidação.

Variando-se a energia de excitação utilizada no Raman, os nanotubos podem entrar em ressonância e ter suas bandas intensificadas. Esta relação foi descrita por Kataura e col. ^[cvi] na forma de um gráfico, em função do diâmetro dos tubos. No caso dos nanotubos “como recebidos” e tratados termicamente, utilizando-se laser de $\lambda = 633 \text{ nm}$, pode ser observado (**Figura 56 a e b**) que estes possuem a banda G com forte contribuição de nanotubos metálicos caracterizado pelo perfil da banda G⁻ do tipo BWF. Mudando-se o comprimento de onda do laser de excitação para 514 nm, o perfil da banda G muda, havendo uma maior contribuição de nanotubos semicondutores (banda G⁻ em $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$), como pode ser observado nas **Figura 56 d e e**. Com esta última radiação, a banda RBM não foi observada nos espectros dos nanotubos.

IV.2.1.4 Espectroscopia Infravermelho

Complementar à caracterização da ordem estrutural dos nanotubos por Raman, a espectroscopia IR é mais conveniente na observação das

funcionalizações das paredes dos nanotubos, uma vez que o sinal dos nanotubos nos espectros Raman é intensificado por ressonância, encobrendo possíveis sinais de outras substâncias/grupos presentes. As absorções ópticas na região do infravermelho médio possuem fortes contribuições eletrônicas dos SWNT, elevando a linha base do espectro, e por esse motivo, faz-se necessária a subtração da linha de base para a melhor visualização dos modos de vibração dos grupos funcionais.^[ci]

Observam-se no espectro FTIR dos SWNT “como recebidos”, na **Figura 57 a**, bandas em 1590 cm^{-1} referente a $\nu(\text{CC})_{\text{anel}}$ e em 1440 cm^{-1} , além de absorções na região de 1113 e 1040 cm^{-1} , referentes aos $\nu(\text{CO})$.^[ci] Embora os resultados de análise EDS tenham sugerido um aumento de 10 vezes da quantidade de oxigênio após o tratamento térmico, o espectro FTIR (**Figura 57 b**) não mostra novas bandas referentes à formação de grupamentos oxidados na superfície dos nanotubos de carbono. Este aumento na quantidade de O na amostra (observado por EDS) pode ser atribuído à oxidação dos metais catalisadores, com vibrações M-O esperadas na região de 500 a 800 cm^{-1} , limitada pela região espectral observada.

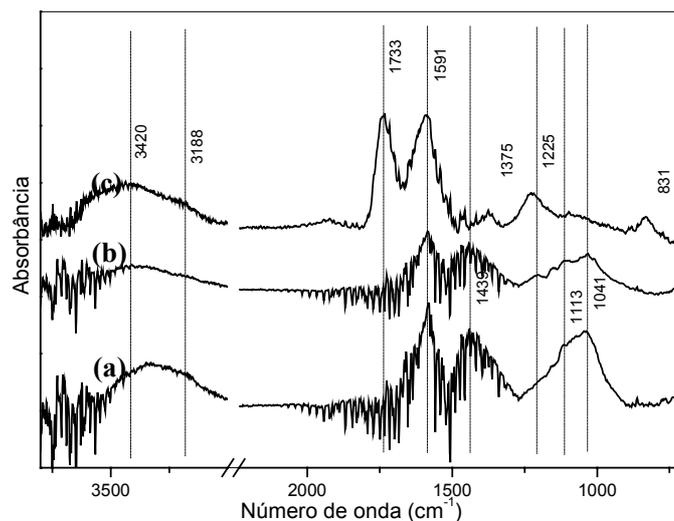


Figura 57: Espectros FTIR (região de 700-3800 cm^{-1}) com a linha base corrigida dos nanotubos de parede simples (a) como recebido, (b) tratado termicamente, (c) tratado com HNO_3 .

No espectro dos SWNT tratados com ácido nítrico, **Figura 57 c**, observam-se bandas na região de 1733 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O de acetona ou ácido carboxílico, e uma larga absorção na região de 3000 a 3600 cm^{-1} com ombros em 3420 e 3188 cm^{-1} referentes a estiramentos O-H de ácidos carboxílicos e álcoois, respectivamente. ^[ci] Desse modo, tais bandas indicam a funcionalização da superfície dos nanotubos com grupamentos oxidados, como ácidos carboxílicos, após o tratamento com ácido nítrico.

IV.2.2 Interação dos Nanotubos de Carbono Oxidados com Ácido Nítrico com Nanopartículas de Ouro

Foram feitas reações de interação dos nanotubos oxidados com ácido nítrico com NPs de Au, para comparação com as interações feitas utilizando-se outros nanotubos modificados. Utilizou-se o método *in situ* em meio aquoso e em meio orgânico, nos quais as nanopartículas de Au são formadas na presença dos nanotubos em suspensão, como ilustrado na **Figura 58**. A diferença da reação em meio orgânico e aquoso é a utilização do TOAB (agente transferidor de fase do $[\text{AuCl}_4]^-$) ou não, respectivamente, que auxilia na estabilização das nanopartículas, como visto no item IV.1.1.6.

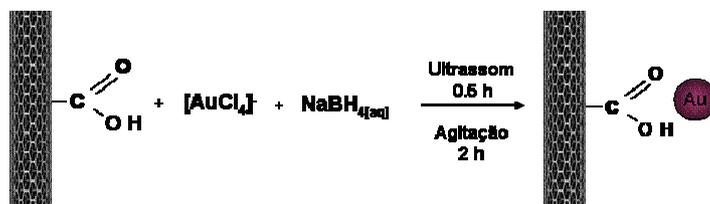


Figura 58: Esquema ilustrativo da reação de interação *in situ* dos nanotubos de carbono tratados com ácido nítrico e nanopartículas de Au.

Observou-se que após a reação de interação em meio orgânico, o sobrenadante da reação permaneceu com coloração violeta mesmo após o isolamento dos nanotubos de carbono, enquanto a reação feita em meio aquoso resultou em solução translúcida, sendo indicativo de resíduo de NP de Au no primeiro caso, e ausência de Au na solução residual no segundo (os espectros UV-Vis não estão apresentados).

IV.2.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos produtos de interação dos nanotubos oxidados com NPs de Au estão ilustrados na **Figura 59**, onde podem ser comparados com o espectro dos nanotubos precursores, tratados com ácido nítrico. Observa-se que após a reação em meio aquoso, houve o aumento de ~5% da relação da intensidade das bandas D/G, que sugere aumento da desordem do esqueleto dos nanotubos após a reação. Em seguida às reações em ambos meios, houve o alargamento da banda G, com o aumento da intensidade de sua componente G⁻, que sugere o aumento do caráter metálico dos nanotubos pela transferência de densidade eletrônica das NPs para os nanotubos.^[lviii]

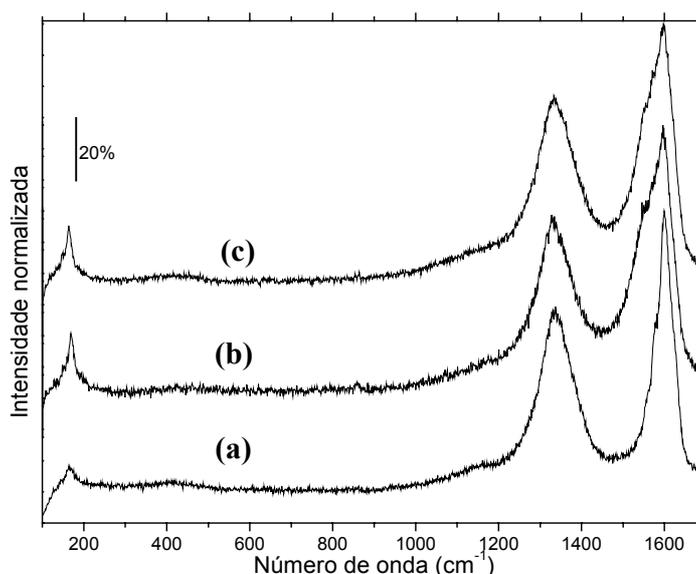


Figura 59: Espectros Raman das amostras (a) SWNT-HNO₃, (b) Au-SWNT-HNO₃-I-61 e (c) Au-SWNT-HNO₃-I-61-H₂O. ($\lambda_{\text{exc}} = 632,8 \text{ nm}$).

IV.2.2.2 Microscopias Eletrônicas

Foram obtidas imagens SEM da amostra da reação em meio aquoso (Au-SWNT-HNO₃-I-61-H₂O) nos modos convencional (elétrons secundários) e elétrons retroespalhados, **Figura 60 a e b**. A imagem de elétrons retroespalhados possui contraste que indica a segregação do Au nas regiões mais claras devido à diferença de massa atômica entre o Au e o C. Por outro lado, as imagens SEM da amostra obtida em meio orgânico (Au-SWNT-HNO₃-I-61) mostram aglomerados de nanotubos de carbono, com homogeneidade de contraste, sugerindo a ausência de partículas segregadas de Au.

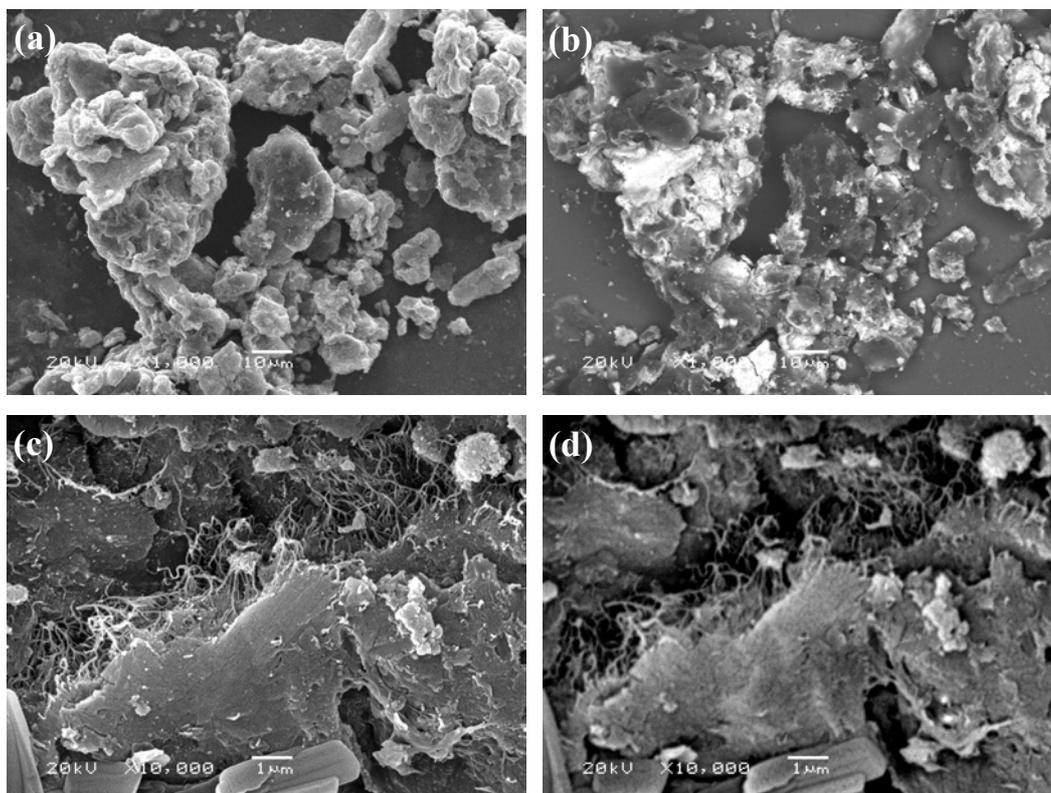


Figura 60: Imagens SEM das amostras Au-SWNT-HNO₃-I-61-H₂O obtida por (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados, e Au-SWNT-HNO₃-I-61 obtida por (c) elétrons secundários e (d) elétrons retroespalhados.

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra da reação em meio orgânico, **Figura 61**. Nelas, observou-se a presença de poucas NPs de Au ao longo da região observada, corroborando com as imagens SEM. Na **Figura 61 b** pode-se observar uma NP (indicada por uma seta) sobre o feixe de nanotubos, que sugere que as NPs estão apenas fracamente adsorvidas sobre a superfície dos nanotubos.

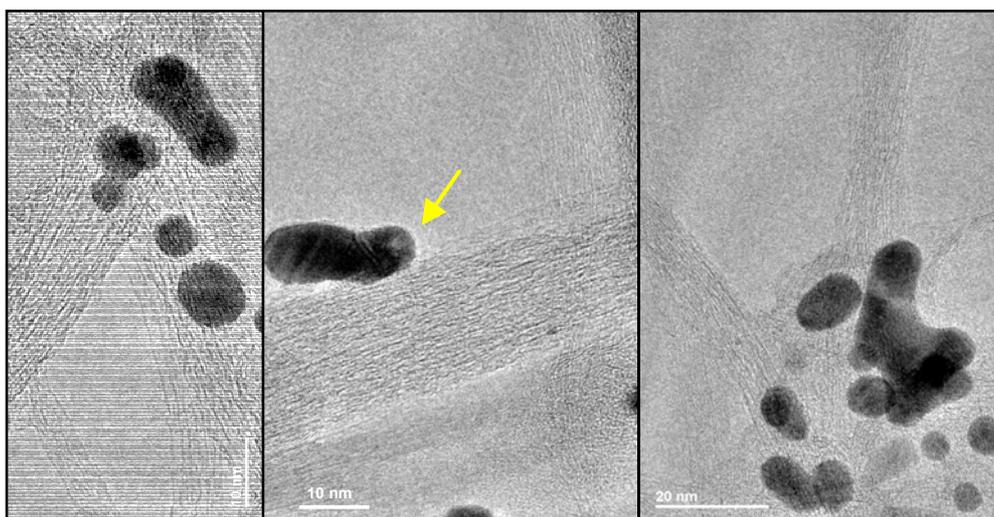


Figura 61: Imagens TEM da amostra Au-SWNT-HNO₃-I-61 em diferentes regiões.

Diferenças na quantidade de NP residual no sobrenadante, além do indicativo de fraca interação das NPs na superfície dos nanotubos, podem ser indicativos de pequena interação e baixa adsorção das NPs de Au nos nanotubos de carbono apenas oxidados com ácido nítrico.

IV.2.3 Modificação Química dos Nanotubos de Carbono: funcionalização com grupamentos amina

Na reação de modificação química dos nanotubos de carbono com amina partiu-se de nanotubos oxidados em ácido nítrico e utilizou-se a 4,4'-diaminodifenilmetano, DIANI. A estratégia utilizada é mostrada no esquema ilustrativo da **Figura 62**, onde temos a reação dos grupamentos ácido carboxílico na superfície dos nanotubos, com o cloreto de tionila, formando grupos de cloreto ácido. A partir dos grupos cloreto ácido formados na superfície dos nanotubos, foi feita a reação com a DIANI, com a formação de uma ligação amida.

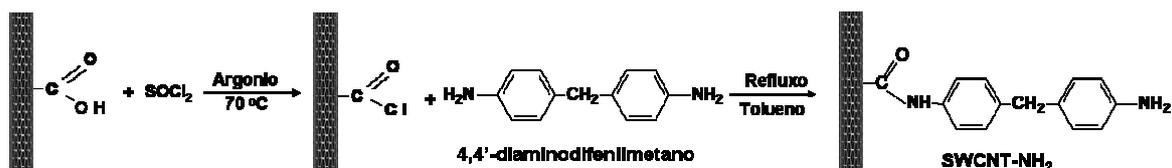


Figura 62: Esquema da metodologia utilizada para a modificação dos nanotubos de carbono com a DIANI.

IV.2.3.1 Espectroscopias Infravermelho e Raman

A Figura 63 mostra os espectros FTIR da DIANI, dos nanotubos após reação de modificação com a amina e do SWNT-HNO₃, material de partida da reação. As bandas no espectro da DIANI em 3414 e 3345 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos NH₂ assimétrico e simétrico, respectivamente, que não são observadas no espectro do SWNT-diani, região onde se observa uma banda larga. A reação leva a formação de uma amida e pode ter modificado o perfil da banda de ν(NH). É na região de 1800 a 1300 cm⁻¹ onde se observa a formação de novas bandas após a reação, não existentes no espectro do material de partida (Figura 63c). A banda em 1732 cm⁻¹ no SWNT-HNO₃ é

referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$. No espectro do SWNT-NH₂ podem ser observadas algumas bandas nesta região, com máximos em 1724, 1640 e 1600 cm⁻¹. A atribuição de tais bandas é dificultada pela sua sobreposição, mas sugere-se que são referentes à presença de $\nu(\text{C}=\text{O})$ de ácidos carboxílicos (1724 cm⁻¹), e de amida (1640 cm⁻¹), uma vez que ocorre a diminuição do número de onda desta banda pelo efeito de ressonância. A banda em 1600 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação NH₂, cuja banda no espectro da DIANI é observada em 1630 cm⁻¹ e a banda em 1280 cm⁻¹, à vibração $\nu(\text{CN})$.^[cviii] A banda em 1514 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações do anel e se encontra presente também no espectro do SWNT-NH₂. Assim, as bandas observadas após a reação sugerem a formação da amida de interesse e conseqüente funcionalização dos nanotubos.

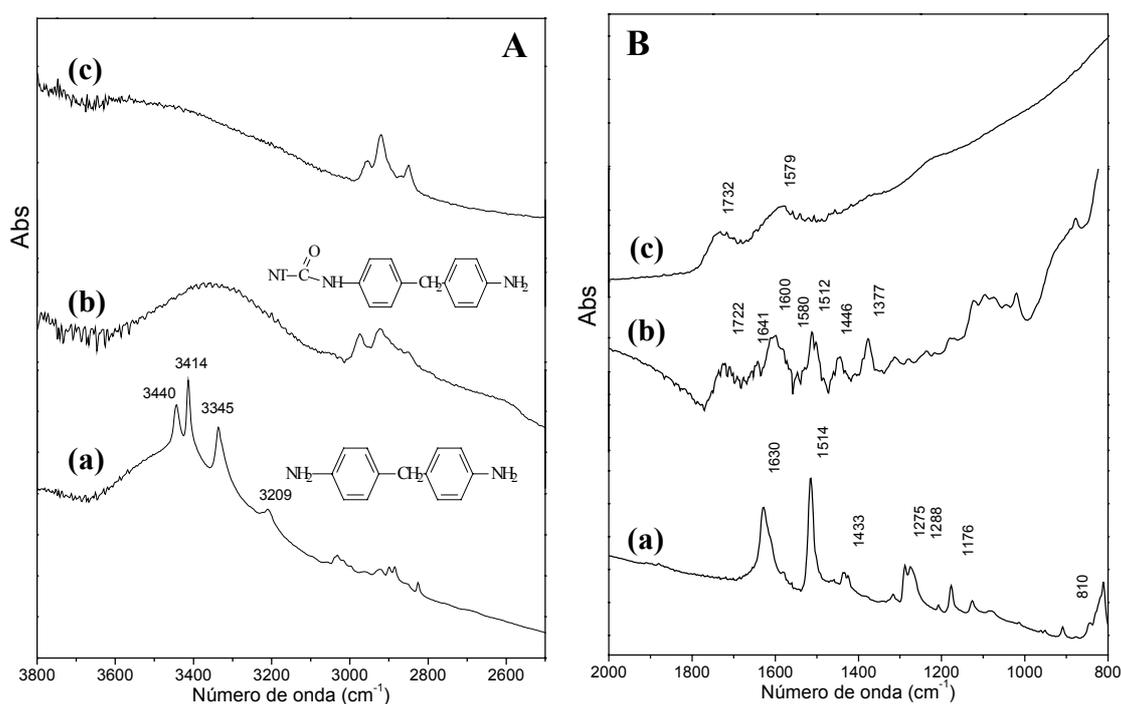


Figura 63: Espectro FTIR na região (A) de 2500 a 3800 cm⁻¹ e (B) de 800 a 200 cm⁻¹ do (a) 4,4'-diaminodifenilmetano (DIANI), (b) SWNT-NH₂ e (c) SWNT-HNO₃.

No espectro Raman dos SWNT-NH₂ na **Figura 64 b**, observa-se a presença de bandas de fraca intensidade na região de 200 a 900 cm⁻¹, e somente a banda em 850 cm⁻¹ é coincidente com bandas da DIANI, não sendo evidente a sua funcionalização através dos dados provenientes desta técnica. Quanto às bandas dos nanotubos, observa-se o estreitamento e deslocamento da banda G para menor número de onda, sugerindo a transferência de carga para os nanotubos.^[lviii] Observa-se também a diminuição da razão das intensidades D/G após a reação com a DIANI.

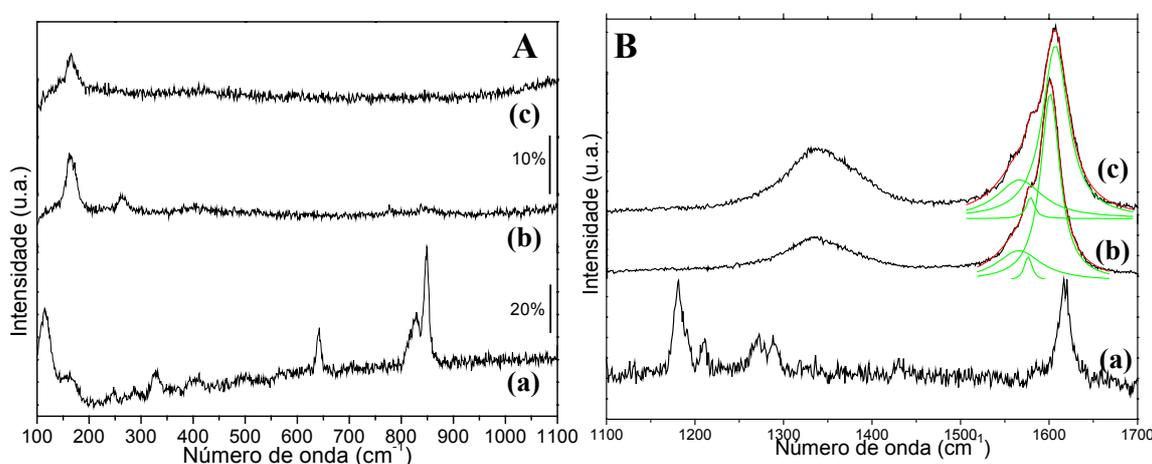


Figura 64: Espectros Raman na região de (A) 100 a 1100 cm⁻¹ e (B) 1100 a 1700 cm⁻¹ do (a) 4,4'-diaminodifenilmetano (DIANI), (b) SWNT-NH₂ e (c) SWNT-HNO₃. ($\lambda_{exc}=632,8$ nm).

IV.2.3.2 Microscopias Eletrônicas

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (**Figura 65**) mostram feixes de nanotubos ordenados. A caracterização por EDS desta amostra não permitiu a determinação de nitrogênio, por este se tratar de um elemento leve, e sua raia de energia é muito próxima à do carbono.

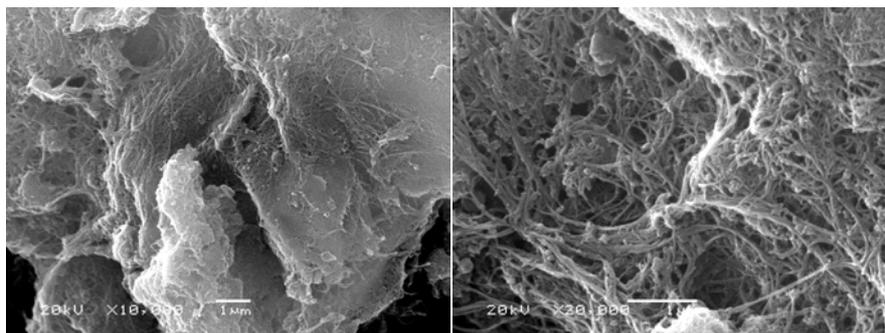


Figura 65: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra SWNT-diani em diferentes magnificações.

Nas micrografias de transmissão da amostra SWNT-diani (**Figura 66**) foi possível observar os feixes de nanotubos de carbono. Nota-se que estes estão recobertos por uma camada de material aparentemente não cristalino, possivelmente, devido à funcionalização dos nanotubos pela diamina.

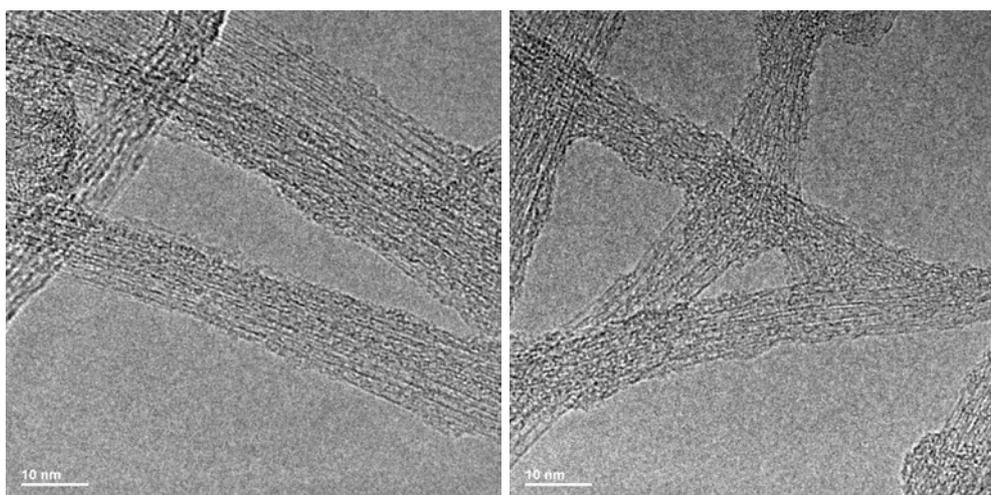


Figura 66: Micrografias eletrônicas de Transmissão da SWNT-NH₂.

IV.2.4 Interação dos Nanotubos de Carbono modificados com amina com Nanopartículas de Ouro

As reações de interação de nanopartículas de ouro com os nanotubos modificados com amina foram feitas através de duas metodologias: *in situ* e *ex*

situ, ilustrados na **Figura 67**. No método *in situ*, a redução do íon tetracloroaurato (III) é feita em presença dos nanotubos de carbono funcionalizados com amina, e no *ex situ*, é feita isoladamente a formação das NPs, seguida de adição dos nanotubos modificados. Adicionalmente, foram feitas reações *in situ*, em meio aquoso. Neste último experimento, os grupamentos amina seriam protonados em meio ácido, dado o uso de solução de HAuCl_4 , aumentando a sua dispersibilidade e interação com o $[\text{AuCl}_4]^-$.

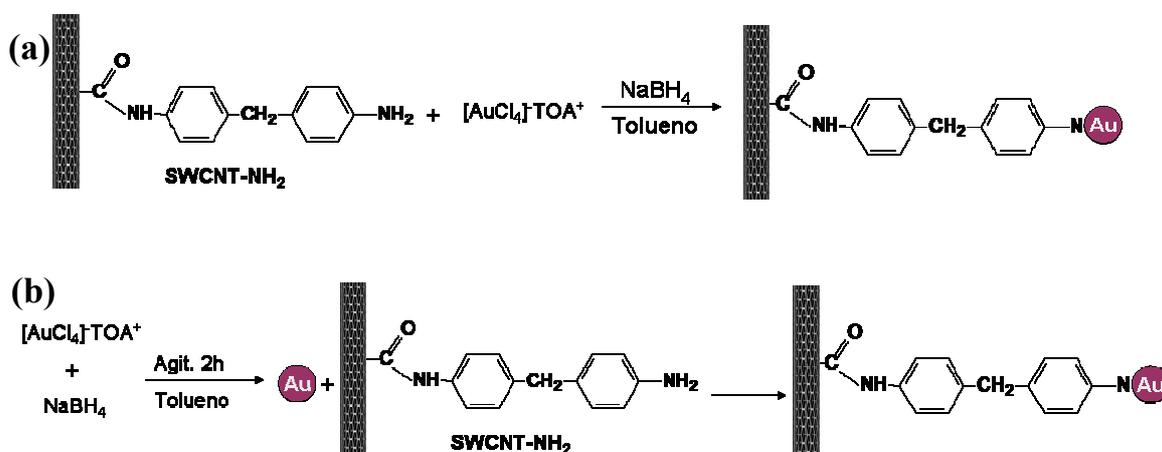
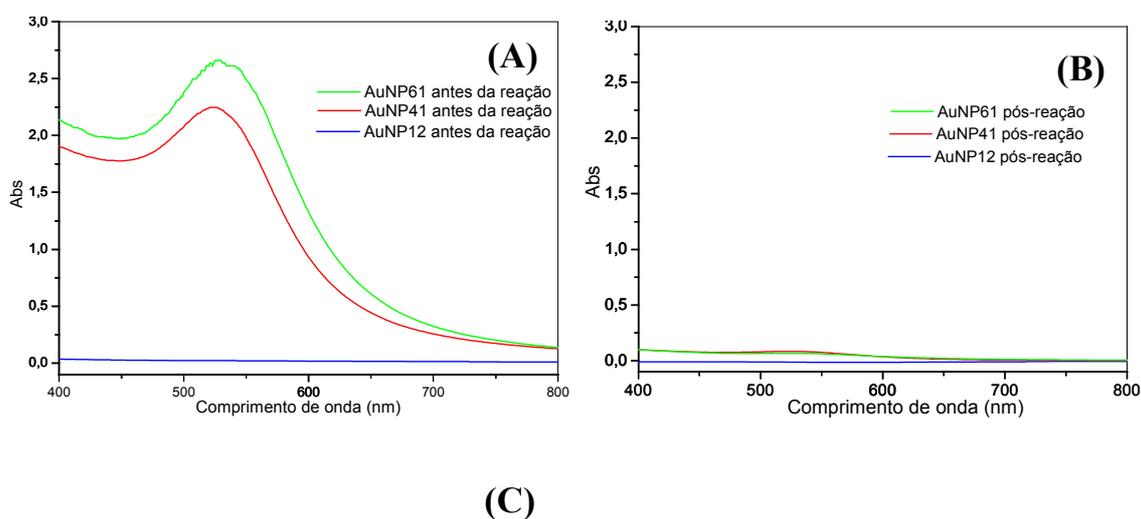


Figura 67: Esquema ilustrativo das reações de interação (A) *in situ* e (B) *ex situ* das nanopartículas de Au com os nanotubos de carbono modificados com DIANI (SWCNT-NH₂).

IV.2.4.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis das soluções antes e/ou depois das reações de interação realizadas são mostrados na **Figura 68**. No caso das reações do tipo *ex situ*, foi possível a aquisição de espectros UV-Vis antes e depois da interação com os nanotubos (**Figura 68A e B**). Contudo, no caso das reações de interação *in situ* tanto em meio orgânico quanto em meio aquoso, foi possível apenas a aquisição dos espectros após o isolamento dos nanotubos (**Figura 68 C e D**).

Dessa maneira, nos espectros da **Figura 68 A e B**, observa-se que a intensidade da absorção do plasmon das NPs de Au diminuiu significativamente após as reações de interação *ex situ*, nas diferentes proporções Au:SWNT-NH₂ utilizadas, indicando a adsorção/sorção das NPs nos SWNT-NH₂. Os espectros das soluções pós-reação de interação *in situ* em meio orgânico, na **Figura 68 C**, não mostraram intensidades tão baixas quanto o pós-reação de interação *ex situ*. A intensidade da absorção sugere a diferença de concentração, apesar de não ser diretamente proporcional à concentração, uma vez que também está relacionado com o tamanho das nanopartículas. As reações de interação *in situ* em meio aquoso (**Figura 68 D**) deram origem a espectros sem a presença de bandas de absorção plasmon, indicando a ausência de NPs de Au na solução pós-reação. Visualmente, durante a reação, o comportamento em meio aquoso é diferente das reações em meio orgânico, sendo que com a adição do agente redutor ocorreu a imediata formação de agregados diminuindo a dispersabilidade do material em solução, comprovado pelos seus espectros de absorção UV-Vis.



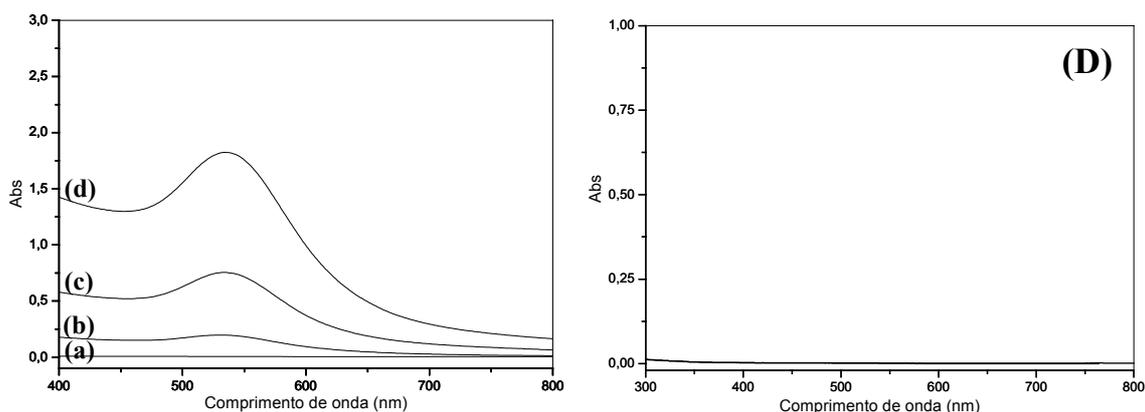


Figura 68: Espectros de absorção UV-Vis das soluções de NPs: (A) antes e (B) depois de interagirem com os SWNT-NH₂ (método *ex situ*) (C) após reações *in situ* em meio orgânico: (a) Au-SWNT-N-I-12, (b) Au-SWNT-N-I-41, (c) Au-SWNT-N-I-61 e (d) Au-SWNT-N-I-101; e (D) após reação de interação *in situ* em meio aquoso.

IV.2.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos SWNT-NH₂ após interação com as NPs de Au encontram-se na **Figura 69**, separados em duas regiões espectrais para facilitar a visualização. Observa-se que na região de 200 a 1200 cm⁻¹ há a presença de bandas relacionadas à amida formada na superfície dos tubos, havendo a intensificação de seus sinais, após interação com as NPs de Au nos espectros **d-j**. As bandas intensificadas podem ser atribuídas, por similaridade da seguinte forma: a banda em 266 cm⁻¹ à $\delta(\text{CN})$; a banda em 518 cm⁻¹ à $\gamma(\text{CCC})$ e as bandas em 730 , 790 e 845 cm⁻¹, às deformações C-H do tipo *wagging*.^[lxxxix]

Analisando-se as bandas dos nanotubos de carbono, observa-se que tanto o método *in situ* quanto *ex situ* levaram a mudanças no perfil das bandas D e G. No caso das reações feitas em meio orgânico, houve um grande aumento da razão D/G, indicando o aumento da desordem do esqueleto dos nanotubos e o seu elevado grau de funcionalização. Houve também um

alargamento da banda G, com modificações na relação entre as suas componentes, com aumento da intensidade das bandas em 1555 e 1620 cm^{-1} , em relação à banda de maior intensidade em 1600 cm^{-1} . O aumento da intensidade da componente em 1555 cm^{-1} está relacionado com o aumento do caráter metálico dos tubos, isto é, devido à transferência de densidade eletrônica para os tubos,^[lviii] enquanto o aumento da intensidade da banda em 1620 cm^{-1} , que se manifesta na formação de um ombro neste número de onda, é devido ao aumento dos defeitos nos tubos após a sua funcionalização com as NPs.

Após as reações de interação com as nanopartículas, observa-se um pequeno deslocamento para maior número de onda da banda RBM, que é geralmente observado quando da solvatação ou adsorção de moléculas na superfície dos nanotubos.^[cviii,cix]

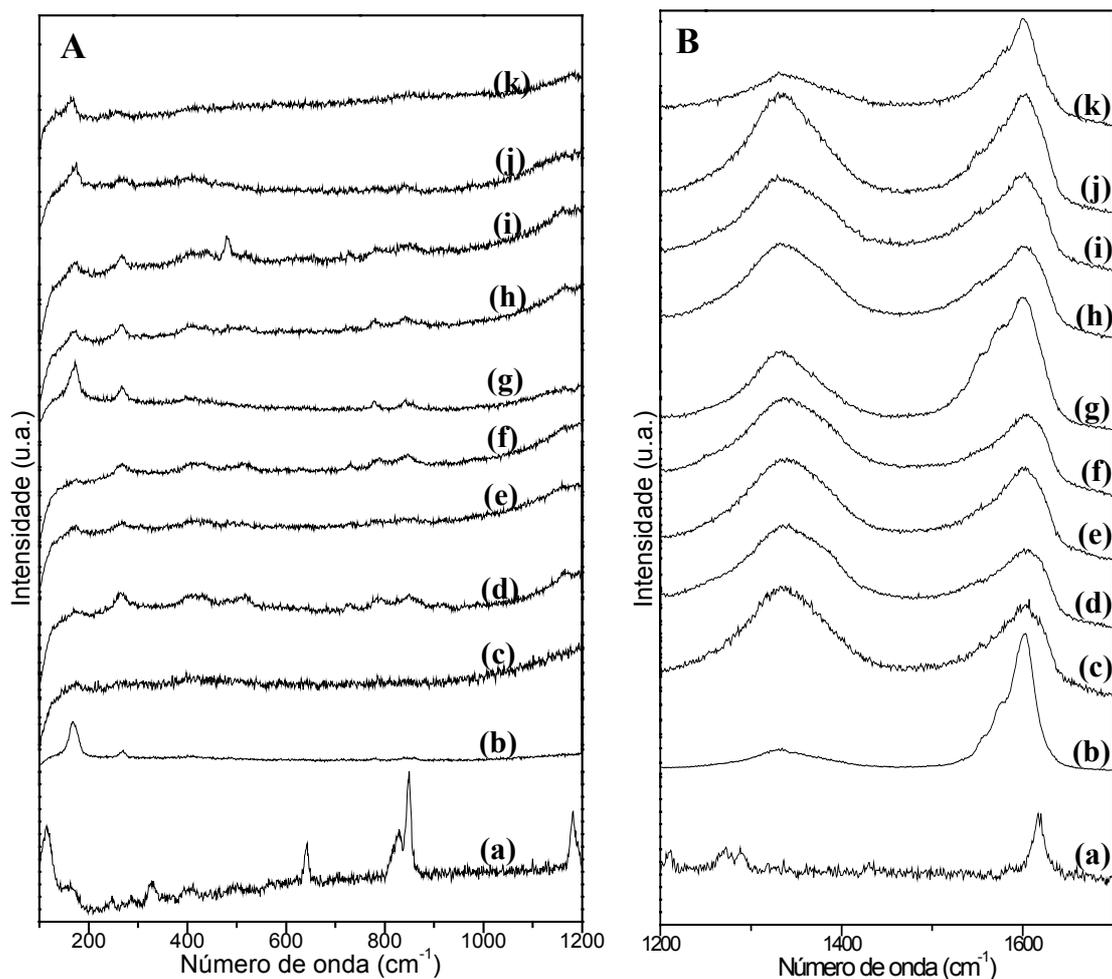


Figura 69: Espectros Raman na região de (A) 100-1200 cm^{-1} e (B) 1200 a 1700 cm^{-1} das amostras: (a) 4,4'-metilenodianilina, (b) SWNT-NH₂, (c) Au-SWNT-N-I-12, (d) Au-SWNT-N-I-41, (e) Au-SWNT-N-I-61, (f) Au-SWNT-N-I-101, (g) Au-SWNT-N-E-12, (h) Au-SWNT-N-E-41, (i) Au-SWNT-N-E-61, (j) Au-SWNT-N-E-101, (k) Au-SWNT-N-I-61-H₂O. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8 \text{ nm}$).

IV.2.4.3 Microscopias Eletrônicas

As imagens SEM das amostras de interação *in situ* e *ex situ* em meio orgânico, na **Figura 70**, mostram maior homogeneidade, em escala micrométrica, em relação às amostras obtidas em meio aquoso, na **Figura 71**.

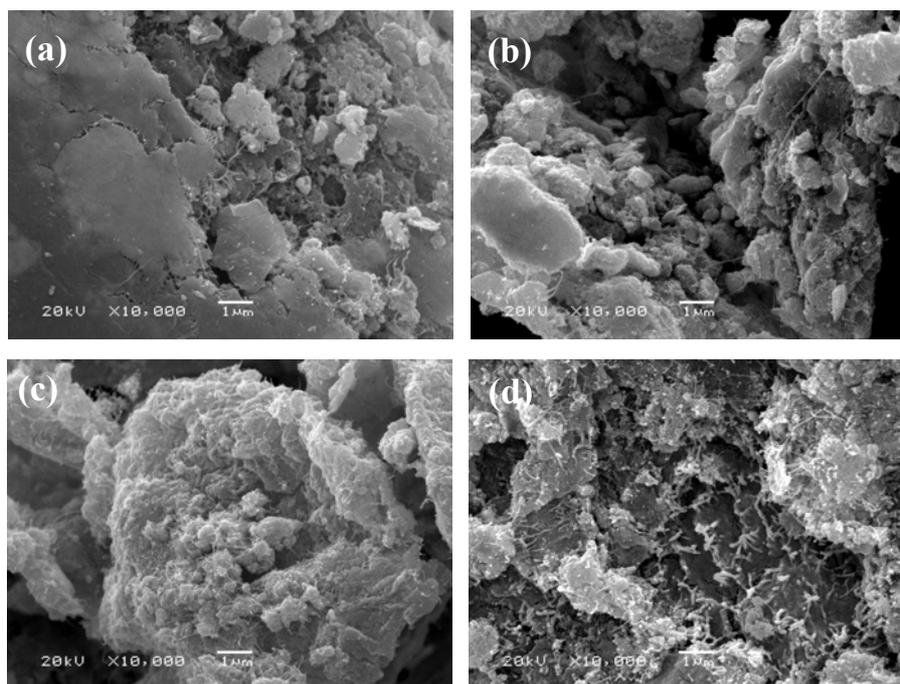


Figura 70: Imagens SEM das amostras (a) Au-SWNT-N-E-61, (b) Au-SWNT-N-E-41, (c) Au-SWNT-N-I-61, (d) Au-SWNT-N-I-41,

As imagens de elétrons retroespalhados das amostras obtidas em meio aquoso (**Figura 71 b**), indicam em suas áreas claras (partícula circulado), que houve a segregação de partículas de Au, o que corrobora com a observação de rápida agregação das partículas durante a reação de redução do tetracloro aurato (III). Em ambas as proporções (realizadas em meio aquoso) foram observadas partículas como as da **Figura 71 c e d**, sendo que suas microscopias levam ao entendimento que nestas amostras houve pouca difusão de Au para o interior dos agregados de nanotubos.

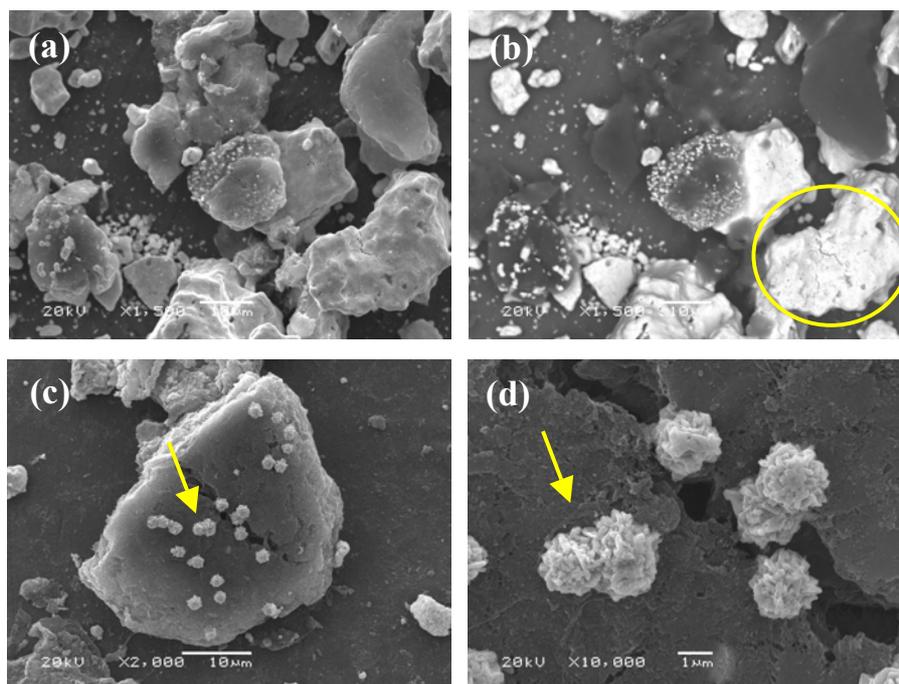


Figura 71: Imagens SEM das amostras (a) e (b) Au-SWNT-N-I-241-H₂O e (c) e (d) Au-SWNT-N-I-61-H₂O.

As micrografias eletrônicas de transmissão das reações feitas de interação dos SWNT-NH₂ com NPs de Au são mostradas na **Figura 72**. Observa-se que as reações *in situ* levaram a formação de NPs de Au de formatos irregulares, indicando a coalescência das NPs entre si, simultaneamente à sua interação com os nanotubos de carbono, distribuindo-se ao longo de sua superfície de forma irregular. Nota-se, ainda, que na utilização de uma menor concentração de Au inicial, caso da amostra Au-SWNT-N-I-41 (**Figura 72 c**), houve a formação de NPs menores em relação à amostra Au-SWNT-N-I-61 (**Figura 72 a**).

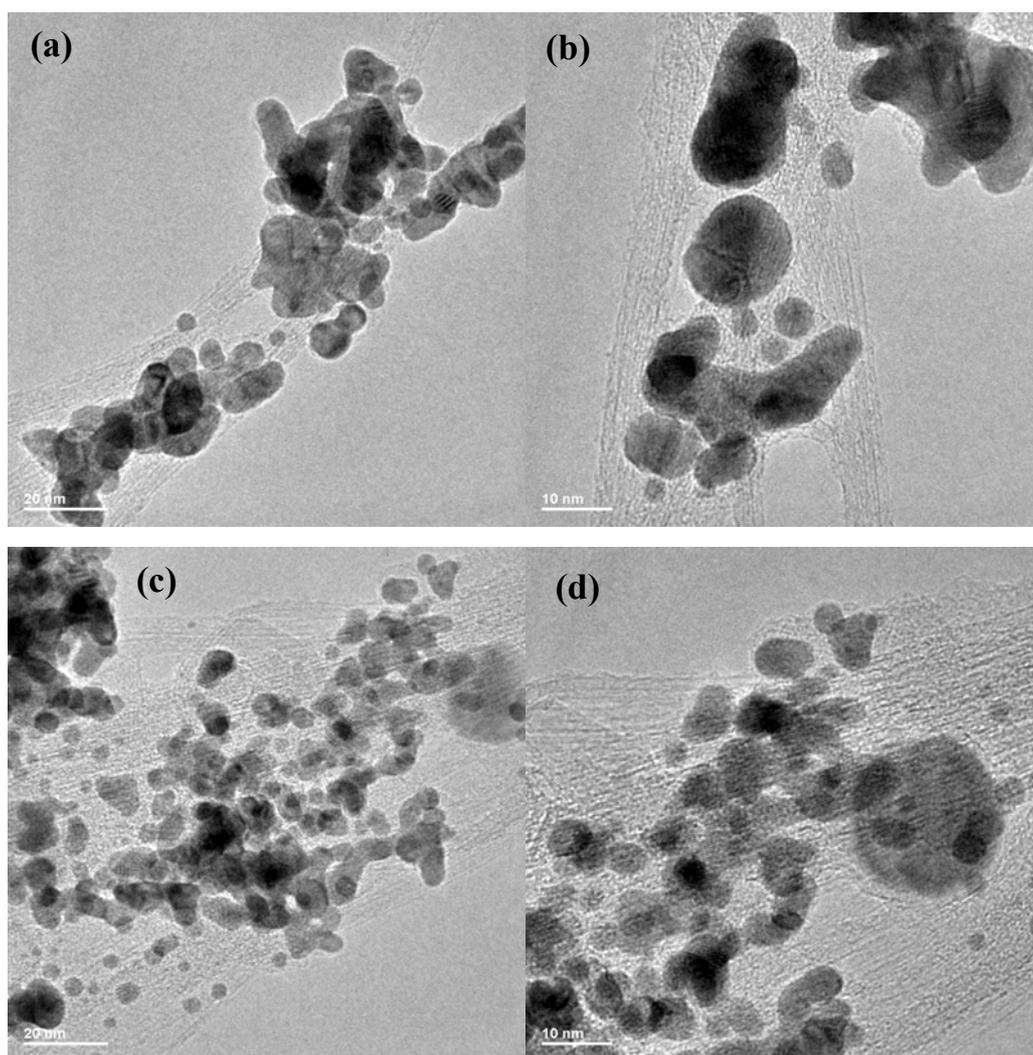


Figura 72: Imagens TEM das amostras obtidas pelo método *in situ*: (a) e (b) Au-SWNT-N-I-61, (c) e (d) Au-SWNT-N-I-41.

Analisando-se as micrografias eletrônicas de transmissão das amostras obtidas pelo método *ex situ* na **Figura 73**, observa-se uma distribuição de partículas com tamanhos diferentes, sendo que NPs menores encontram-se mais próximas à superfície dos nanotubos, e outra de NPs maiores mais externas à superfície dos nanotubos. Este resultado é indicativo de que a aderência aos nanotubos fornece maior estabilidade às NPs e as mais externas ainda são capazes de coalescer entre si e crescer com o passar do tempo. Na

micrografia da **Figura 73 b** pode ser observado ainda, no detalhe circulado, as pontas abertas de um feixe de nanotubos de carbono. Comparando-se as micrografias das **Figura 73**, percebe-se a diferença nos produtos de interação resultante da utilização dos métodos *in situ* e *ex situ* principalmente no formato e distribuição de tamanhos das NPs.

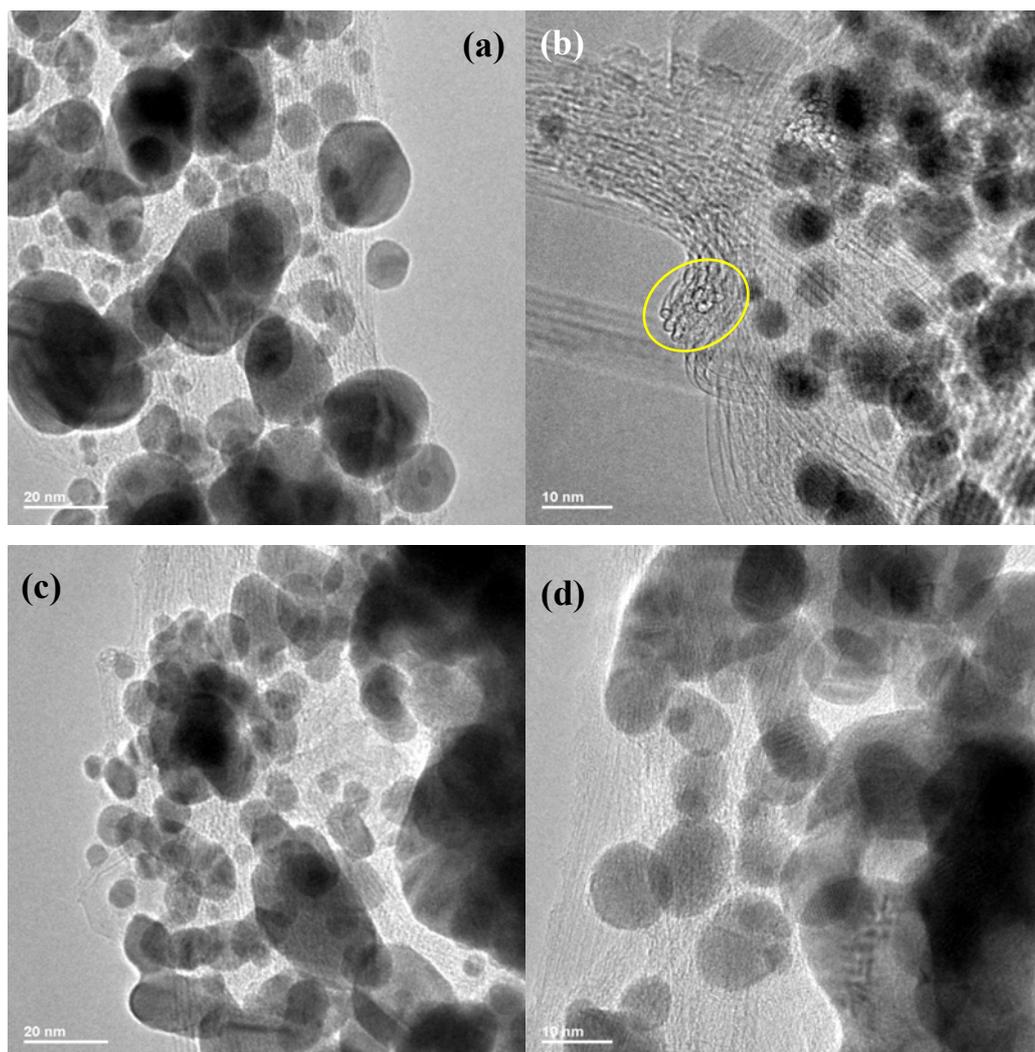


Figura 73: Imagens TEM das amostras obtidas pelo método *ex situ*: (a) e (b) Au-SWNT-N-E-61 e (c) e (d) Au-SWNT-N-E-41.

IV.2.5 Modificação Química dos nanotubos de carbono: funcionalização com grupamentos tiol

As reações de modificação dos nanotubos de carbono com tiol foram feitas partindo-se dos nanotubos purificados por tratamento oxidante. Tal tratamento, além de eliminar grande parte das partículas de carbono amorfo e grafítico e nanopartículas metálicas de catalisadores, é responsável também por introduzir grupamentos carbonilas, hidroxilas e ácidos carboxílicos na superfície dos tubos, como mencionado anteriormente. Tais sítios podem ser utilizados como ponto de partida para reações com outras espécies e obter os nanotubos funcionalizados com outros grupamentos de interesse. Desse modo, os tubos foram tratados com SOCl_2 de modo a formar sítios de cloreto ácido na superfície dos nanotubos, tendo, tais grupos alta reatividade frente a substâncias como água, álcoois, tiois e aminas, por exemplo. Por causa da fácil hidrólise do cloreto ácido, as reações tanto com o tiol de interesse, 4,4'-tiobisbenzenotiol, quanto com a amina de interesse, 4,4'-diaminodifenilmetano, descrita na seção IV.2.3, foram feitas sob atmosfera inerte e seca, segundo o esquema a baixo:

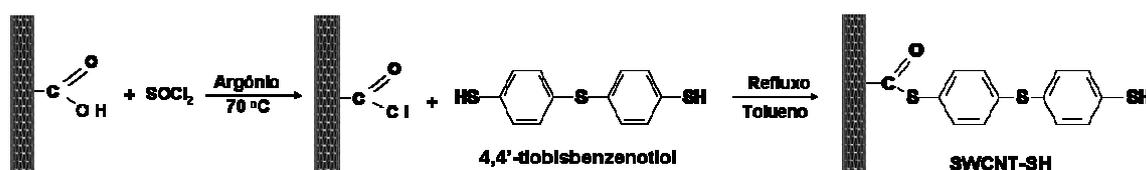


Figura 74: Esquema ilustrativo da seqüência de reações de funcionalização dos nanotubos de carbono como tiol.

IV.2.5.1 Espectroscopias Infravermelho e Raman

O espectro FTIR do tiol utilizado na modificação química dos nanotubos, o 4,4'-tiobisbenzenotiol, é mostrado na **Figura 75b**, e já fora

discutido na seção IV.1.1.2. Embora a caracterização de funcionalizações de nanotubos de carbono seja feita usualmente por FTIR, a banda característica de tióis referente ao estiramento $\nu(\text{S-H})$, em 2550 cm^{-1} é muito pouco intensa. Nos espectros da amostra de nanotubos modificados com tiol, SWNT-SH **Figura 75a**, não foi possível de ser observada a referida banda.

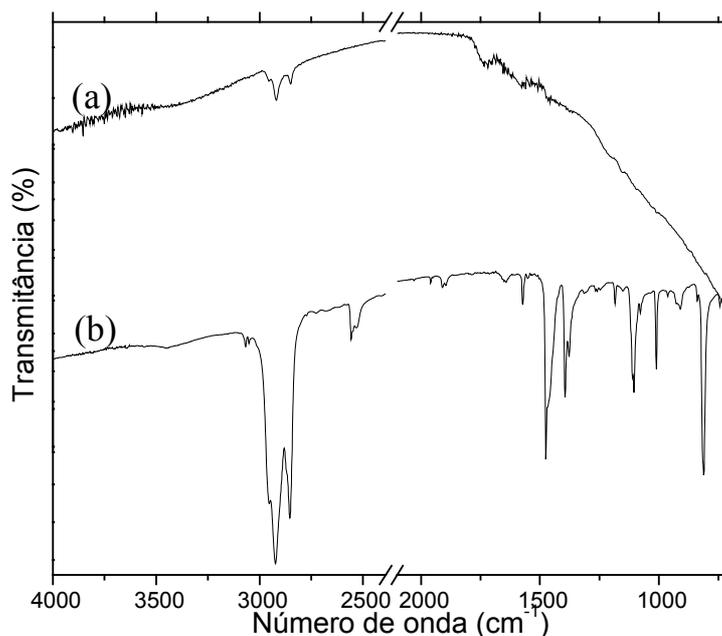


Figura 75: Espectros FTIR na região de 700 a 4000 cm^{-1} do (a) SWNT-SH (filme sobre janela de ZnSe) e (b) 4,4'-tiobisbenzenotiol (pastilha de KBr).

Tais bandas são mais intensas e mais facilmente observadas nos espectros Raman, contudo também não foram observadas no espectro do SWNT-SH **Figura 75d**, sendo a banda observada em 2650 cm^{-1} atribuída à banda G' dos nanotubos de carbono, podendo ser confundida com a banda de estiramento S-H, geralmente localizada em 2550 cm^{-1} . A observação de sinais referentes a substâncias adsorvidas ou ligadas à superfície dos tubos é dificultada porque o sinal dos nanotubos de carbono está muito intensificado no espectro Raman devido ao efeito ressonante. Mesmo assim, informações importantes podem ser adquiridas se observadas as bandas dos nanotubos de

carbono no espectro Raman, pelo fato de serem sensíveis às desordens estruturais causadas pelos diversos tratamentos aos quais os nanotubos são submetidos durante a sua purificação e funcionalização, além de ser um processo de espalhamento ressonante seletivo para o diâmetro do SWNT, como já observamos anteriormente.

O espectro Raman do SWNT-SH (**Figura 76 b**) em relação ao espectro dos SWNT-HNO₃ da (**Figura 76 a**), apresenta mudança na relação das intensidades das componentes da banda G, com a diminuição da intensidade da banda de menor número de onda, após a reação com TIOB. A razão entre as intensidades das bandas D/G diminuiu de forma pouco significativa em relação ao SWNT-HNO₃, sugerindo um aumento do ordenamento do esqueleto dos nanotubos, mesmo após a funcionalização com as moléculas de TIOB.

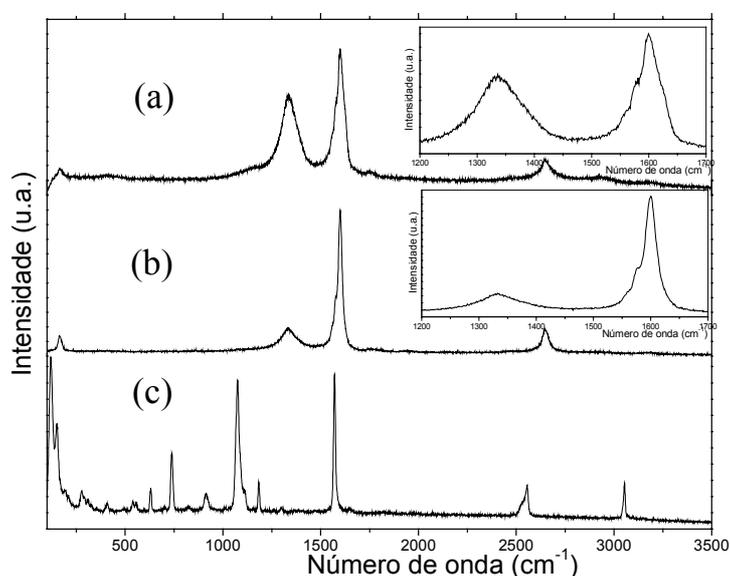


Figura 76: Espectros Raman do (a) SWNT-HNO₃, (b) SWNT-SH e (c) 4,4'-tiobisbenzenotiol ($\lambda_{exc}=632,8$ nm). No *inset*, região de 1200 a 1700 cm⁻¹.

IV.2.5.2 Microscopias Eletrônicas e EDS acoplado

Embora não tenha sido possível evidenciar a presença de tiol na superfície dos nanotubos através das espectroscopias IV e Raman, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplada ao SEM, permitiu a determinação da presença de S na amostra, numa razão de C/S (% atômica) de $32,2 \pm 5,2$, isto é, 32 átomos de carbono para cada átomo de S. Deve-se lembrar que cada molécula de tiol possui 3 átomos de S.

As micrografias eletrônicas de varredura da amostra SWNT-SH referentes aos espectros EDS obtidos, encontram-se na **Figura 77**. Observa-se a presença de feixes de nanotubos, em meio a partículas de morfologia irregular, sugerindo a presença de impurezas (aglomerado de partículas de carbono amorfo, grafitico ou mesmo resíduo de reagente) na amostra após as reações com cloreto de tionila e TIOB, embora a resolução da imagem não permita uma atribuição rigorosa. A funcionalização dos nanotubos pelo tiol não é seletiva, podendo reagir também com as impurezas presentes. Dessa maneira, o EDS acoplado ao SEM analisa uma área da amostra podendo conter não somente tubos, mas também as partículas de impurezas, “mascarando” a região exata onde ocorre nanotubos funcionalizados.

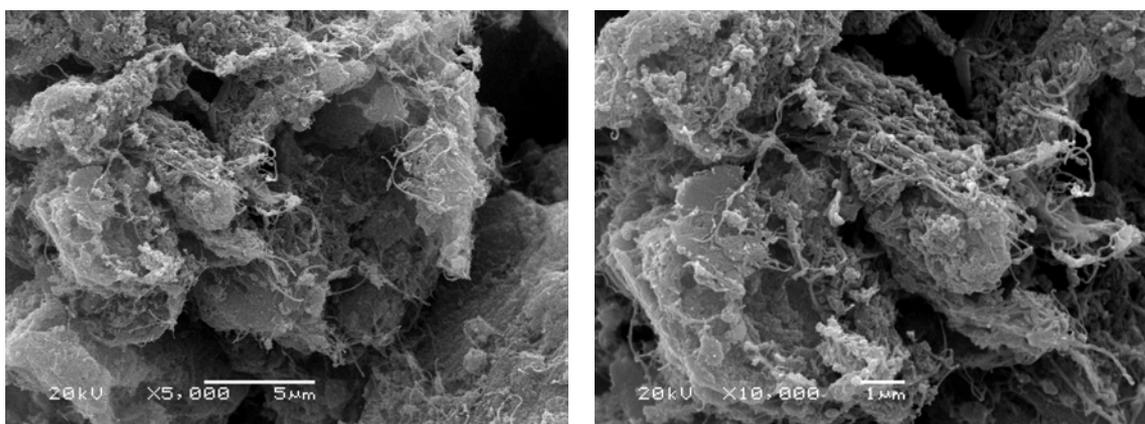


Figura 77: Micrografias eletrônicas de varredura do SWNT-SH.

Para a confirmação da funcionalização da superfície dos nanotubos com tiol, foi feita a determinação de S por EDS acoplado ao HRTEM, o que possibilita, em função da alta resolução, sondar um feixe de nanotubos ou um aglomerado de partículas amorfas isoladamente.

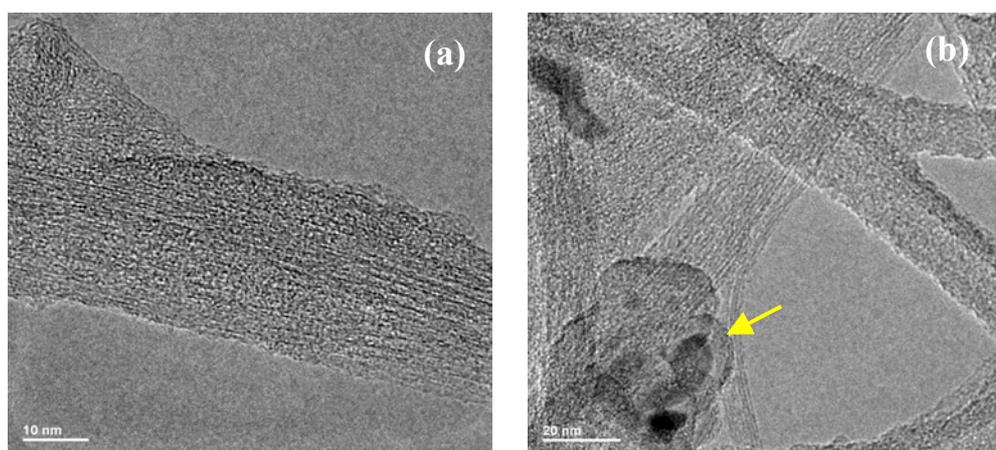


Figura 78: Micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução do SWNT-SH. (a) feixe de nanotubos; (b) área contendo feixes de nanotubos, partículas amorfas e partículas de catalisadores indicada com seta.

Os espectros da **Figura 79** foram obtidos por EDS acoplado ao HRTEM, e foram obtidos em dois tipos de regiões, como as mostradas nas micrografias eletrônicas de transmissão da **Figura 78**. Nestas medidas, observam-se imagens dos feixes de SWNT-SH (**Figura 78a**), assim como regiões contendo nanotubos misturados com resíduo de partículas de carbono amorfo e partículas dos catalisadores metálicos (indicado com seta na **Figura 78b**). Os espectros EDS obtidos não podem ser considerados quantitativos, mas indicam a presença de S tanto nas regiões de mistura de partículas, bem como evidenciam claramente a funcionalização dos nanotubos de carbono. No espectro da **Figura 79c**, observa-se a presença de metais como o Ni, Y e Cu, sendo os dois primeiros provenientes de resíduo de catalisadores observados nas **Figura 78d**, e o último (Cu), devido à grade do porta-amostra.

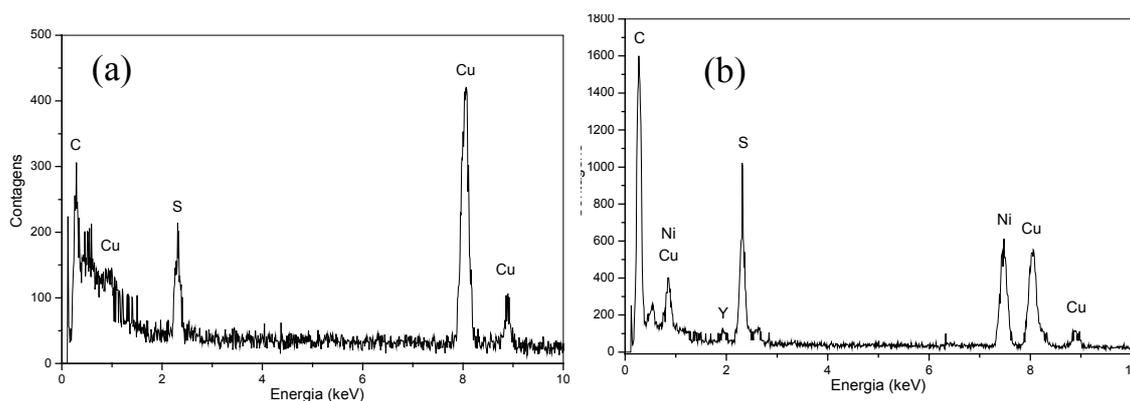


Figura 79: Espectros de energia dispersiva (EDS) sobre (a) área de feixe de nanotubos e (b) área contendo feixes de nanotubos, partículas amorfas e partículas de catalisadores.

IV.2.6 Interação dos Nanotubos de Carbono modificados com Tiol com Nanopartículas de Ouro

Partindo-se dos nanotubos de carbono modificados com tiol (SWNT-SH), foram utilizados dois métodos de interação com nanopartículas de ouro, o *in situ* e o *ex situ*, como ilustrado na **Figura 80**. No método *in situ* (**Figura 80a**), o ouro foi reduzido por borohidreto de sódio diretamente na suspensão contendo SWNT-SH, em tolueno. No denominado método *ex situ* (**Figura 80b**), primeiramente o ouro foi reduzido, formando-se as nanopartículas estabilizadas somente em presença de tetraoctilamônio, para em seguida interagir com o SWNT-SH.

O método *in situ* também foi realizado em meio aquoso, no qual o SWNT-SH foi disperso em solução aquosa de HAuCl_4 , que em seguida foi reduzido com a adição de NaBH_4 . Nesta preparação foi dispensada a utilização do agente transferidor de fase, TOAB.

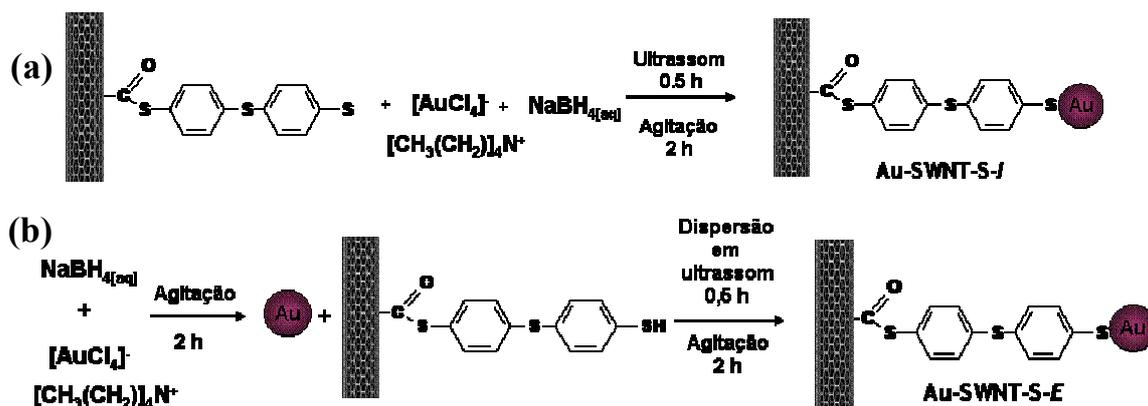


Figura 80: Esquema ilustrativo dos métodos utilizados na interação dos SWNT-SH com nanopartículas de ouro (a) *in situ* e (b) *ex situ*.

IV.2.6.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Espalhamento de Luz Dinâmico

No método *ex situ*, as nanopartículas preparadas separadamente foram caracterizadas pela técnica de espalhamento de luz e absorção UV-Vis, tendo sua distribuição de tamanhos médio compreendido entre 3 e 10 nm (D_{90} menor que 6,5 nm) e banda de absorção do plasmon de superfície com máximo em 535 nm, como pode ser observado no histograma e espectro de absorção UV-Vis das **Figura 81 a e b**, respectivamente.

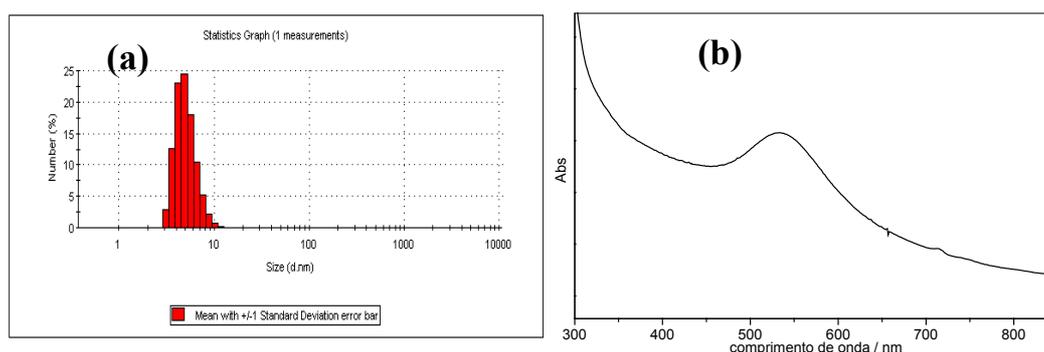


Figura 81: (a) Histograma da distribuição de tamanhos determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico, e (b) espectro de absorção UV-Vis das NPs de ouro estabilizadas com tetraoctilamônio.

Os espectros das **Figura 82 a e b** são referentes às soluções de AuNP preparadas em meio orgânico antes e depois de interagirem com os SWNT-SH, respectivamente. O espectro de absorção UV-Vis da solução antes da interação com os SWNT-SH indica a formação das nanopartículas de Au, com sua banda plasmon característica, com máximo de absorção em 535 nm. A diferença de intensidade entre as bandas de absorção plasmon das proporções 1:2 e 4:1 pode ser atribuída à diferença de concentração inicial de Au em solução, uma vez que nestas reações a quantidade inicial de nanotubos foi mantida fixa, variando-se a quantidade de ouro. Observa-se que as bandas de absorção referente ao plasmon das AuNPs diminuí após interação com os nanotubos, indicando a boa afinidade das NPs pelos nanotubos, uma vez que ficaram retidas neles. Da mesma forma, os espectros obtidos das soluções isoladas, após as reações de interação *in situ* em meio orgânico, indicaram a adsorção do Au aos SWNT-SH, pela ausência da banda de absorção plasmon em seu espectro (**Figura 82 c**).

Os espectros da **Figura 82 b e c** são referentes aos sobrenadantes isolados após as reações em meio orgânico, representando o que restou dos reagentes em solução após as reações. Observa-se nos espectros, a presença de uma banda de absorção com máximo em 300 nm, que sugere a difusão de moléculas de TIOB da superfície dos nanotubos para a solução após a reação. A origem de tais moléculas pode ser tanto moléculas de tiol em excesso fisiosorvidas na superfície dos nanotubos, como lixiviação de moléculas de TIOB durante a reação de redução do Au com borohidreto de sódio, uma vez que nas reações *ex situ*, nas quais os SWNT-SH entram em pouco ou nenhum contato com o borohidreto, a ocorrência de tal banda pode apenas ser observada para a reação 4:1 (baixa intensidade).

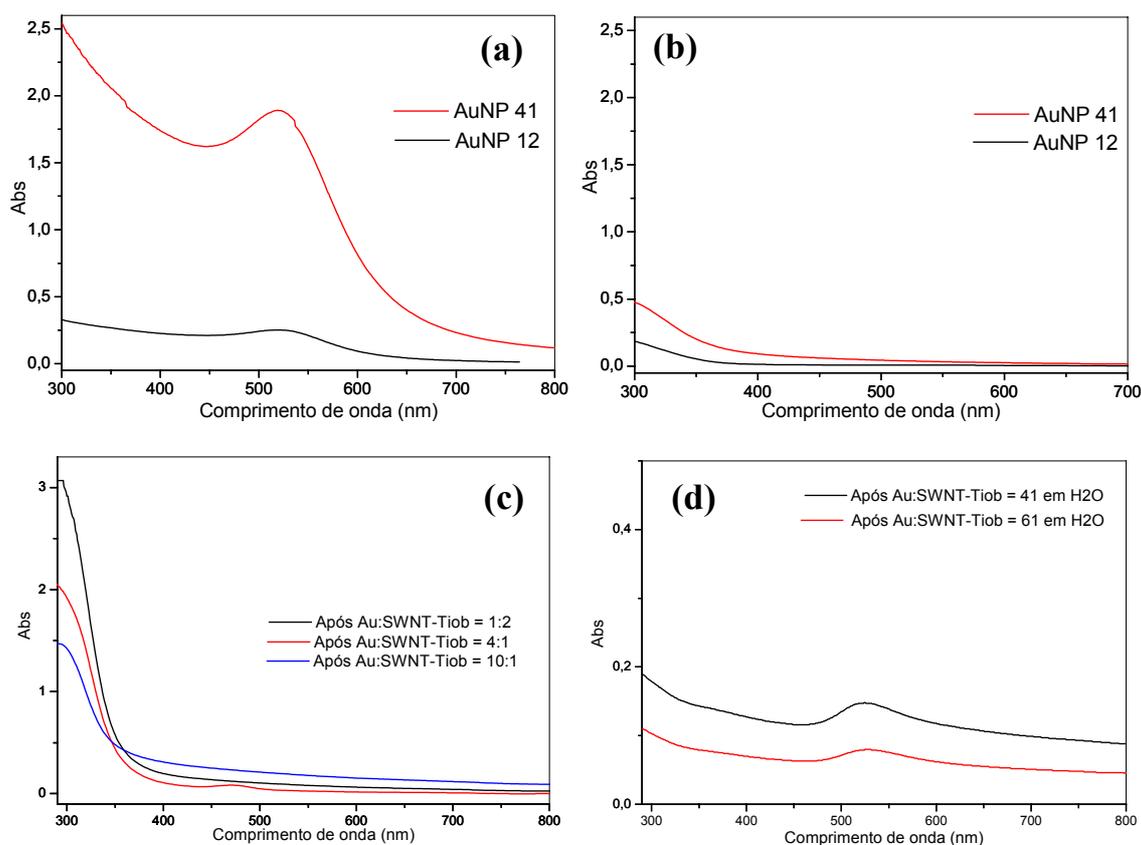


Figura 82: Espectros de absorção UV-Vis das soluções de NPs (a) antes de (b) depois de interagirem com os SWNT-SH (método *ex situ*); Espectros de absorção UV-Vis após reação de interação *in situ* (c) em meio orgânico e (d) em meio aquoso.

Os espectros da **Figura 82d** são referentes às soluções residuais da reação *in situ* em meio aquoso. Observa-se que mesmo após a reação em presença dos nanotubos ainda há a absorção da banda plasmon em 525 nm, indicando que não foi completa a adesão das NPs de Au aos nanotubos. A comparação dos espectros das reações em meio aquoso e em meio orgânico indicou que o meio em que se encontram os nanotubos e as NPs influencia fortemente o tipo de interação. Sugere-se, desse modo, que a dispersibilidade dos nanotubos modificados em meio aquoso pode ser menor do que em meio

orgânico, diminuindo a disponibilidade de superfície de contato com as NPs de Au. Em relação às reações feitas em meio aquoso, utilizando-se os SWNT-NH₂, observou-se comportamento diferente, ou seja, a ausência de absorção no UV-Vis na solução sobrenadante.

IV.2.6.2 Espectroscopia Raman

Como mencionado anteriormente, nos espectros Raman dos nanotubos modificados com TIOB não são observados modos de vibração referentes ao grupamento tiol. Entretanto, a análise dos espectros Raman dos nanotubos após interação com as NPs de Au mostra resultados bastante interessantes. Nos espectros Raman da **Figura 83A**, podem ser observadas bandas na região de 200 a 1200 cm⁻¹ referentes às bandas do tiol, não observadas antes no espectro do material de partida, SWNT-SH (**Figura 83 a**). Observou-se, ainda, que houve a intensificação do sinal de algumas bandas do tiol, como as bandas em 738 cm⁻¹ e 1075 cm⁻¹, atribuídas ao $\nu_{\text{ass}}(\text{C-S-C})$ e $\nu(\text{C-S})$, respectivamente, após interação com as NPs de Au. A presença da banda de estiramento C-S-C indica que não houve a clivagem das moléculas de ditiol. A intensificação do espalhamento Raman após a interação com as NPs de Au pode ser atribuída ao efeito SERS, como observado no espectro das NPs de Au da seção IV.1.1.2, todavia neste caso, as moléculas de tiol encontram-se ligadas às paredes dos nanotubos de carbono, e a intensificação de seu sinal indica a proximidade e interação das NPs de Au com elas e, dessa forma, com os nanotubos de carbono. Adicionalmente, a intensificação mostrou-se relacionada à quantidade de NPs presentes interagindo com os nanotubos, aderidas à superfície destes, causando um efeito ressonante e intensificando seu sinal de espalhamento no espectro. Não foram observadas as bandas referentes à ligação S-H, como o $\nu(\text{S-H})$ em 2550 cm⁻¹ e a $\delta(\text{C-S-H})$ em 913 cm⁻¹:

Finalmente, vale destacar que houve o deslocamento das bandas do tiol para menores números de onda, indicando, dessa maneira, uma forte interação das NPs de Au com os SWNT-SH através das moléculas de TIOB.

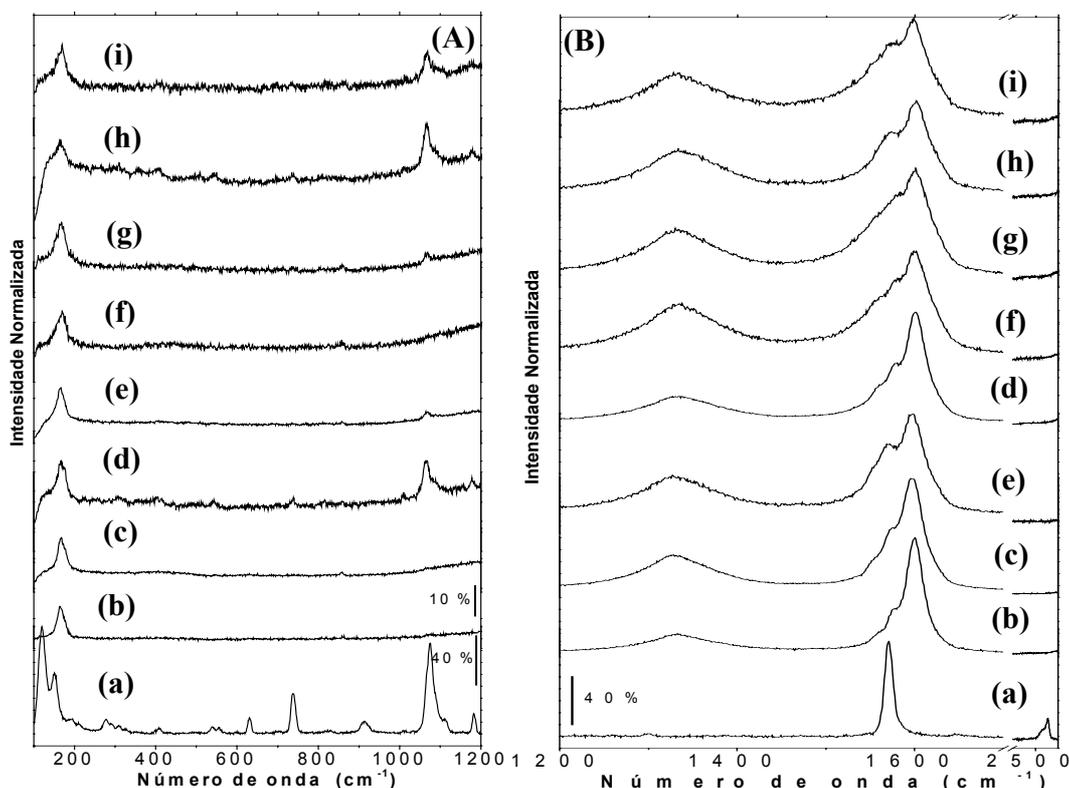


Figura 83: Espectros Raman de diferentes regiões do espectro (A) 100 a 1200 cm^{-1} , (B) 1200 a 2600 cm^{-1} , referente às amostras: (a) 4,4'-tiobisbenzenotiol, (b) SWNT-Tiob, as amostras obtidas *ex situ*: (c) Au-SWNT-S-E-12, (d) Au-SWNT-S-E-41, (e) Au-SWNT-S-E-61 e as amostras obtidas *in situ*: (f) Au-SWNT-S-I-12, (g) Au-SWNT-S-I-41, (h) Au-SWNT-S-I-61 e (i) Au-SWNT-S-I-101. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8 \text{ nm}$)

Analisando-se a região do espectro de 1200 a 2600 cm^{-1} , podemos observar as mudanças causadas nas bandas dos nanotubos. Houve um alargamento da banda G (aumento de intensidade das bandas G), atribuído à

transferência de carga aos nanotubos.^[lviii] No caso dos produtos de reação *in situ*, suas bandas G são mais largas, sugerindo que a interação com as NPs de Au conferiu aos nanotubos um caráter “mais metálico”.

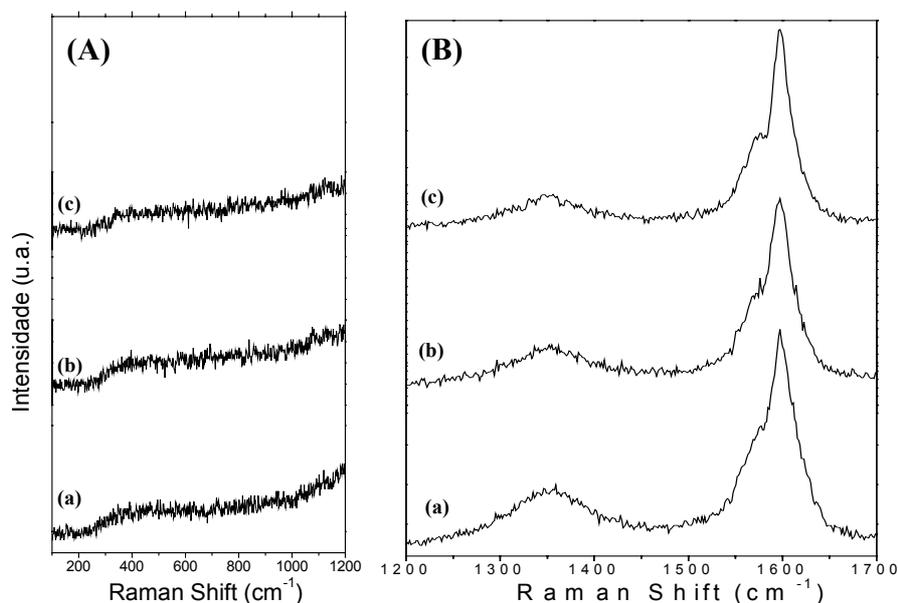


Figura 84: Espectros Raman na região (A) 100 a 1200 cm^{-1} e (B) 1200 a 1700 cm^{-1} , das amostras (a) Au-SWNT-S-I-12, (b) Au-SWNT-S-I-41, (c) Au-SWNT-S-I-101. ($\lambda_{\text{exc}}=514 \text{ nm}$).

Foram obtidos espectros Raman das amostras Au-SWNT-S-I, obtidas pelo método *in situ*, trocando-se o comprimento de onda do laser de 632 nm (utilizado na obtenção dos espectros da Figura 83 A e B) para 514 nm, Figura 84. Observa-se que mudando o comprimento de onda do laser de excitação, as bandas referentes às vibrações das moléculas de TIOB não aparecem, indicando que neste comprimento de onda, não ocorre o efeito SERS por que a energia de excitação do laser não está em ressonância com a energia do plasmon das NPs em questão, responsáveis pela intensificação do sinal. As bandas RBM e G dos nanotubos de carbono também são sensíveis à mudança

do comprimento de onda do laser, e neste comprimento de onda (514 nm) a banda dos modos RBM não é observada. Observam-se, também, mudanças no perfil da banda G, com diminuição da intensidade da componente G'. Tais mudanças são observadas porque os nanotubos de diâmetros específicos são ressonantes somente em certas energias, como já mencionado anteriormente, contribuindo mais ou menos para a intensidade dos espectros conforme o laser utilizado.

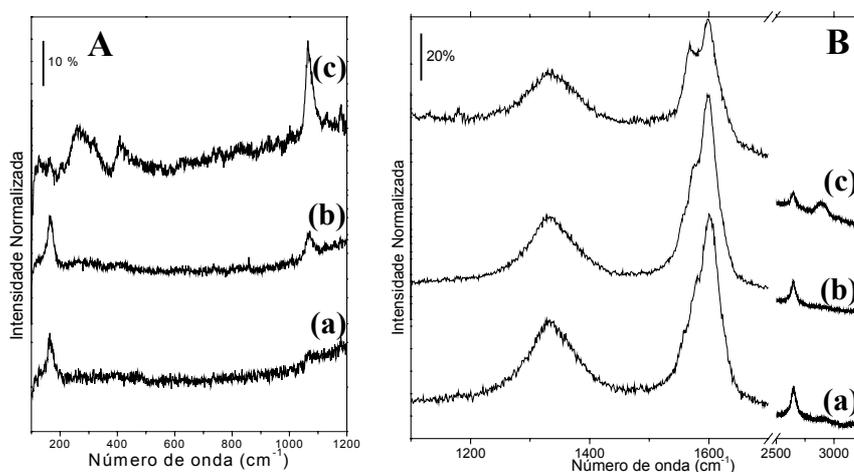


Figura 85: Espectros Raman na região (A) 100 a 1200 cm^{-1} e (B) 1100 a 3250 cm^{-1} , das amostras obtidas pelo método *in situ* em meio aquoso (a) Au-SWNT-S-I-61- H_2O e (b) e (c) Au-SWNT-S-I-61- H_2O em diferentes regiões da amostra. ($\lambda_{\text{exc}}=632,8$ nm).

No experimento feito em meio aquoso houve o aparecimento das bandas do tiol nos espectros Raman, **Figura 85**. Observou-se que o sinal da banda em 1067 cm^{-1} atribuído ao $\nu(\text{C-S})$. A ausência da banda de $\nu_{\text{ass}}(\text{C-S-C})$ em 738 cm^{-1} sugere que as moléculas de ditiol podem ter sofrido clivagem durante a reação. Foram feitos espectros em várias regiões da amostra, e como pode ser observado nos espectros da **Figura 85** (b) e (c), a amostra Au-SWNT-S-I-41- H_2O obtida não possui grande homogeneidade, apresentando

regiões com maior e menor intensificação dos sinais do TIOB no espectro. Foi possível observar uma banda em 1567 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$, observado anteriormente apenas para o TIOB puro, uma vez que fica sobreposta à banda G dos nanotubos. O espectro (c) foi obtido de uma região mais clara da amostra, visualmente mais rica em Au. A homogeneidade da amostra será discutida mais a frente nos resultados obtidos por SEM. A presença das bandas do TIOB nos espectros obtidos em meio aquoso, no qual não se utilizou TOAB, foram importantes também para se excluir a possibilidade de tais bandas poderem ser atribuídas ao TOAB, que também possui uma banda próxima de 1065 cm^{-1} .

IV.2.6.3 Microscopias Eletrônicas

As imagens SEM adquiridas para as amostras Au-SWNT-S-I, sintetizadas pelo método *in situ*, tanto por elétrons secundários quanto retroespalhados, são mostradas na **Figura 86**. As imagens formadas por elétrons secundários mostram a superfície da amostra, enquanto que os elétrons retroespalhados mostram contrastes de composição. Aliado às análises feitas por EDS, podemos atribuir a composição dos diferentes tipos de contraste observados, sendo que áreas mais claras são referentes a composição de elementos de massa atômica maior (e por isso espalham mais elétrons), e áreas mais escuras referentes a elementos mais leves. Observamos nas **Figura 86 a1** e **a2** que a Au-SWNT-S-I-12 é uma amostra homogênea (em escala micrométrica) em composição, sendo que a quantidade de Au determinada por EDS foi mínima. Este resultado concorda com seu espectro Raman, no qual não se observou a presença de bandas de tiol, provavelmente devido à baixa concentração ou ausência de NPs de Au, responsáveis pela intensificação de seu sinal.

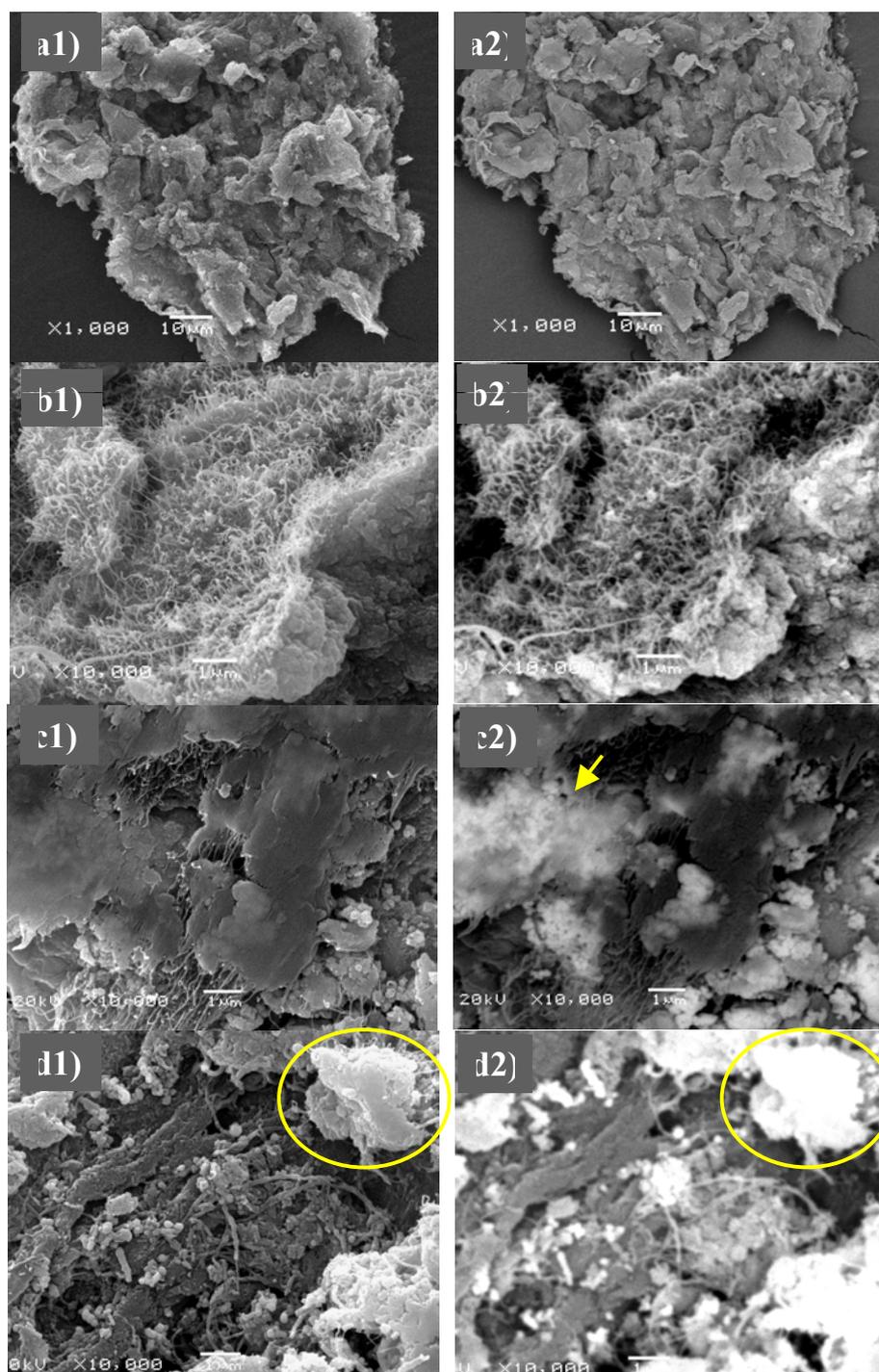


Figura 86: Imagens SEM de (1) electrons secundários e (2) retroespalhados respectivamente para as amostras: (a) Au-SWNT-S-I-12, (b) Au-SWNT-S-I-41 e (c) Au-SWNT-S-I-61. (d) da Au-SWNT-S-E-41.

Nas micrografias da amostra Au-SWNT-S-I-41, **Figura 86b**, podemos observar que esta também possui contraste bastante homogêneo, mas desta vez, as análises de EDS, concordante com o contraste observado, indicaram a presença de Au. Por outro lado, as micrografias da amostra Au-SWNT-S-I-61 (**Figura 86c**) mostraram a não homogeneidade da amostra pela presença de partículas brilhantes em meio ao restante do material. Tais partículas, de morfologia muito semelhante aos agregados de NPs preparadas na primeira parte desta Tese, são regiões mais ricas em ouro do que as regiões mais escuras, mostrando que o aumento da quantidade de Au adicionado à reação não aumentou de modo homogêneo o recobrimento dos nanotubos de carbono, apesar de ter aumentado significativamente o sinal no espectro Raman das moléculas de TIOB. É interessante notar que mesmo estando sob folha de carbono, as partículas ricas em ouro aparecem na imagem de elétrons retroespalhados (indicado na **Figura 86c2** com uma seta). De modo semelhante comportou-se a amostra Au-SWNT-S-I-101, não mostrada aqui, havendo regiões mais homogêneas e outras de menor homogeneidade.

As micrografias eletrônicas de varredura feitas das amostras obtidas pelo método *ex situ* mostraram a manutenção da morfologia dos SWNT-SH, sendo que a amostra Au-SWNT-S-E-12 apresentou-se homogênea, sem indicação de segregação de Au. As **Figura 86 d1** e **d2** mostram as micrografias da amostra Au-SWNT-S-E-41, obtidas por elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Observa-se que existem partículas muito brilhantes, referentes a regiões ricas em Au, assim como a amostra obtida pelo método *in situ*, Au-SWNT-S-E-61, que mostrou a presença de vários pontos brilhantes, indicativos de sua não homogeneidade. Por outro lado, se observado na região circulada na micrografica do método *ex situ* (**Figura**

86d), podemos constatar a presença de uma partícula composta por feixes de nanotubos de carbono, e composição rica em Au.

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras Au-SWNT-S-I-41-H₂O e Au-SWNT-S-I-61-H₂O obtidas pelo método *in situ* em meio aquoso são mostradas nas **Figura 87** e **Figura 88a**, respectivamente. Observa-se a presença de partículas de contraste claro em meio aos agregados de nanotubos de carbono, cujo contraste é mais escuro. Tais partículas foram identificadas por EDS como ricas em Au e S, indicando a segregação do Au no processo de redução realizado em uma única fase (reduzidor e Au³⁺ estavam em meio aquoso). A não homogeneidade observada por SEM, também observada nas reações em fase aquosa com os SWNT-NH₂, explica a obtenção de espectros Raman como os mostrados na **Figura 85**, havendo maior intensificação do sinal do tiol nas regiões mais ricas em ouro.

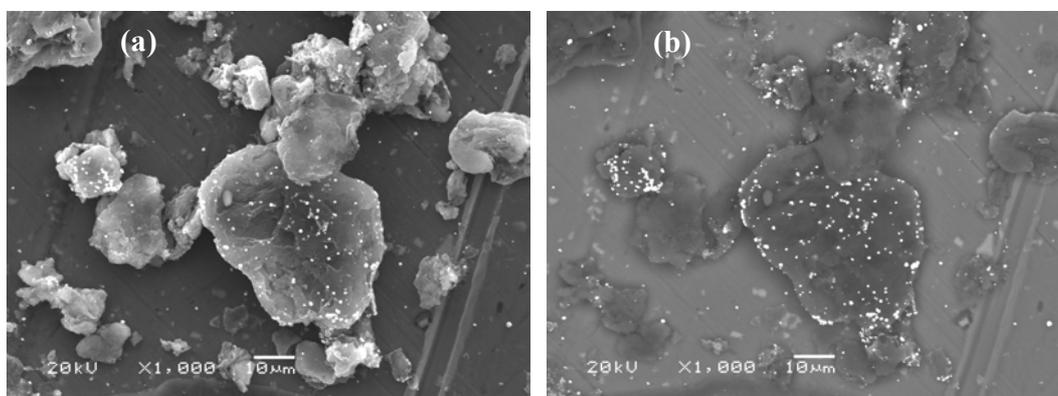


Figura 87: Imagens SEM da amostra Au-SWNT-S-I-41-H₂O obtida por (a) elétrons secundários e (b) retroespalhados.

As micrografias da amostra Au-SWNT-S-I-61-H₂O também mostraram a não homogeneidade da amostra, possuindo partículas de contraste claro, ricas em Au. A **Figura 88a** mostra a micrografia de uma região da amostra,

com tais partículas, cuja área em destaque amarelo foi mapeada por EDS. As imagens de mapeamento de Au, C e S encontram-se nas **Figura 88 c, d e e**, respectivamente. Observa-se que as regiões ricas em Au são também ricas em S, indicando a difusão de parte das moléculas de TIOB para a solução e seguinte interação com o Au. Observa-se que embora marcante sua presença junto à região das partículas de Au, o S também se apresenta distribuído uniformemente no restante do agregado de SWNT-SH.

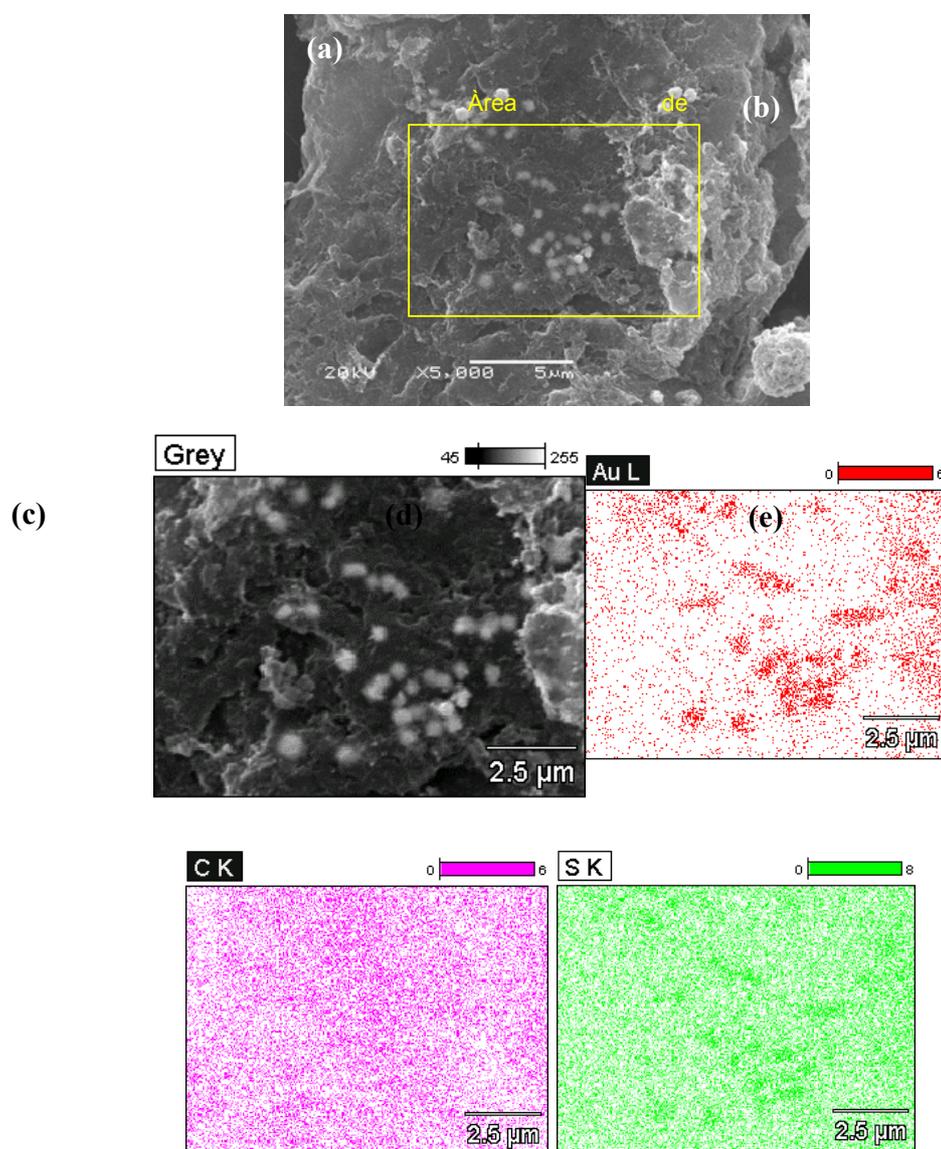


Figura 88: (a) imagem SEM da amostra Au-SWNT-S-I-61-H₂O, (b) região mapeada, mapeamento dos elementos: (c) Au, (d) C e (e) S.

IV.2.6.4 Microscopias Eletrônica de Transmissão

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras obtidas pelo método *in situ* estão contempladas nas **Figura 89 a e b**. Elas mostram os feixes de nanotubos (indicado com setas) recobertos com NPs de Au. Observa-se apenas a decoração dos feixes de nanotubos de carbono com baixa quantidade recobrimento pelas NPs. Analisando-se varias regiões das amostras, observou-se também áreas com nanotubos sem recobrimento, assim como agregados de NPs de Au, não registradas aqui. A micrografia da amostra Au-SWNT-S-I-41 mostra que houve a formação de NPs de tamanhos irregulares, sugerindo a coalescência de algumas partículas sobre a superfície dos nanotubos durante a reação de redução. A micrografia da amostra Au-SWNT-S-I-61 mostra NPs de tamanho mais uniforme. O aumento na quantidade de $[\text{AuCl}]_4^+$, adicionada inicialmente à reação, mostrou apenas influenciar na concentração de NPs na amostra (e intensificação do espalhamento Raman) e não na distribuição de tamanho das NPs.

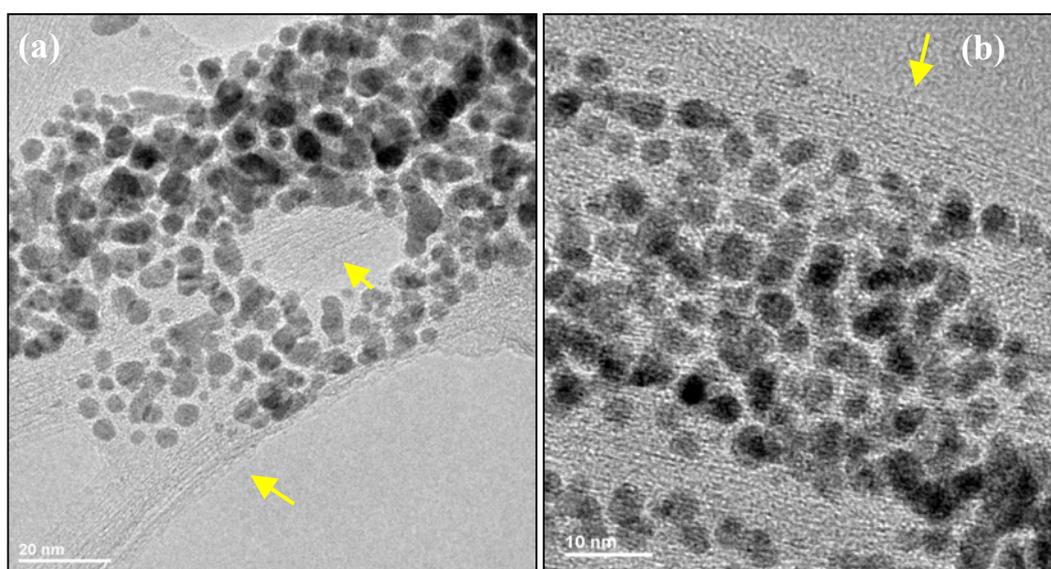
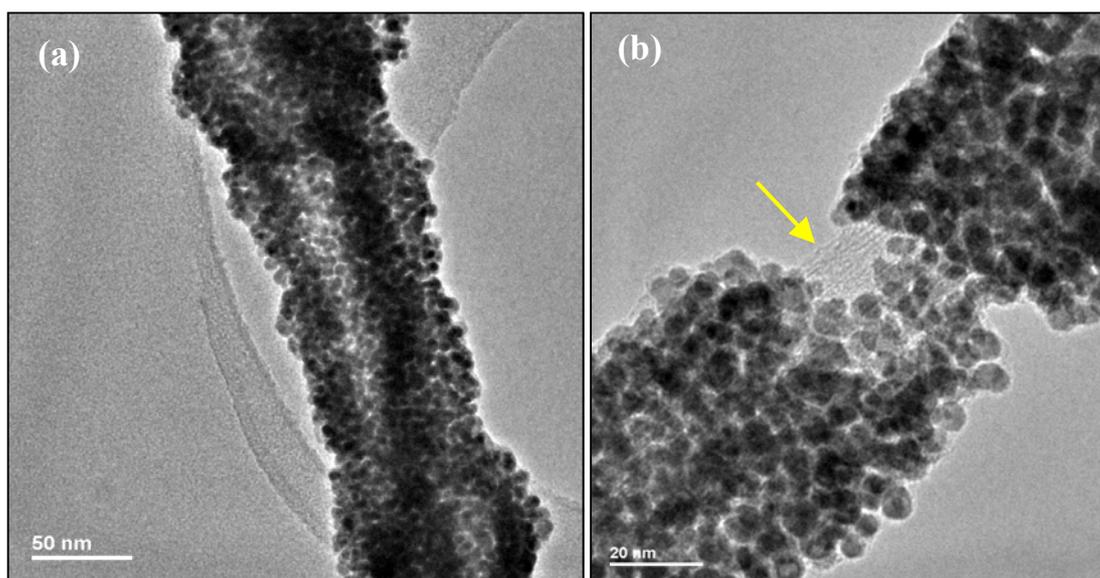


Figura 89: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (a) Au-SWNT-S-I-41 (b) Au-SWNT-S-I-61,

Por outro lado, as micrografias de transmissão na **Figura 90** das amostras obtidas pelo método *ex situ*, mostraram resultados altamente relevantes. Nelas, podemos observar que o método *ex situ* levou a feixes de nanotubos altamente recobertos por NPs. Embora tenha sido visto a não homogeneidade destas amostras em escala micrométrica (por SEM), nas áreas investigadas por TEM a amostra mostrou ser composta por grande quantidade de feixes recobertos por NPs. Na **Figura 90 b** pode ser observada uma região do feixe de nanotubo (indicada pela seta), o que confirma a presença do feixe de nanotubos sob as NPs.



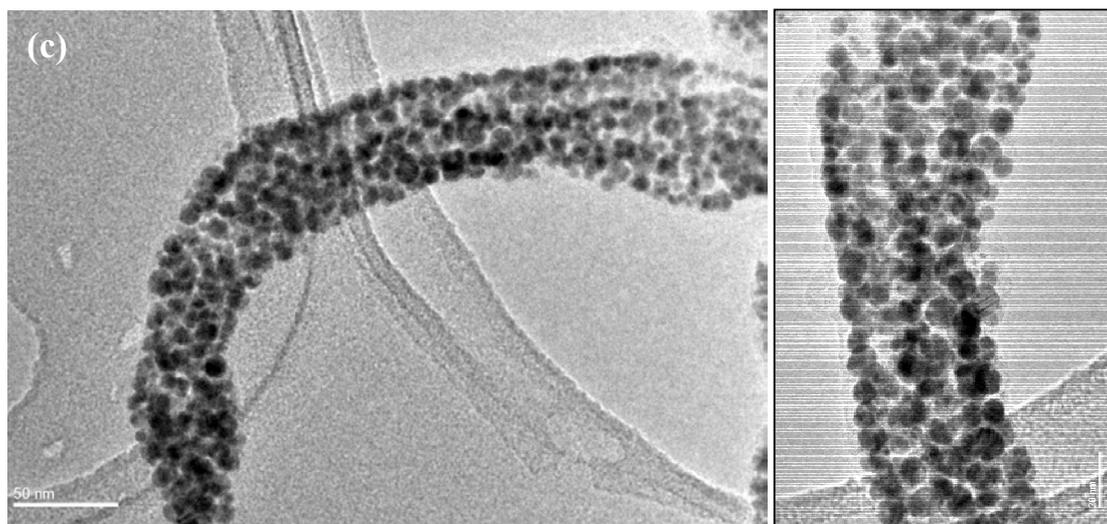


Figura 90: Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras (a) e (b) Au-SWNT-S-E-41; (c) e (d) Au-SWNT-S-E-61. Setas indicam feixes de nanotubos.

A grande quantidade de NPs aderidas à superfície dos nanotubos indica a alta afinidade destas pelos mesmos, dada a presença dos grupamentos tiol em sua superfície. Com relação aos nanotubos oxidados com ácido nítrico e modificados com amina, mostrou-se com estes resultados a importância da funcionalização dos nanotubos de carbono quando da sua interação com outras nanoestruturas, como as nanopartículas de Au.

V - Conclusões

Foram sintetizadas nanopartículas de ouro pelo método bifásico utilizando-se diferentes passivadores. Observou-se que com a utilização de moléculas bifuncionalizadas, como o ditiol e aminotiol, foram obtidos blocos de NPs, conectadas através destas. As NPs passivadas com aminotiofenol mostraram-se na forma de blocos densos, indicando interações também do grupamento amino com a superfície da NP. Tal consideração é feita dado que obteve-se uma mudança de coloração das NPs dependendo da proximidade e tipo de interação, as quais estão submetidas. As NPs conectadas covalentemente através de tais moléculas podem ser estudadas visando sua utilização em sensores, uma vez que podem apresentar propriedades ópticas e elétricas muito interessantes.

Com a utilização de monotióis, como o benzenotiol e tiocolesterol, obteve-se NPs individuais, com a estabilidade coloidal diretamente relacionada com o comprimento da cadeia das moléculas passivadoras. Utilizando-se o benzenotiol, observou-se a agregação irreversível das NPs, enquanto que as NPs passivadas com tiocolesterol demonstraram comportamento coloidal liofílico, facilmente redispersável em solvente orgânico. Este comportamento indica a importância da cadeia do tiol, na estabilidade das NPs, analogamente à formação de micelas, onde o

empacotamento e comprimento favorecem a estabilidade frente à coalescência. Comparando-se as NPs sintetizadas, observou-se que as estabilizadas com benzenotiol foram as mais sensíveis frente ao feixe de elétrons do TEM, outro indicativo de sua menor estabilidade.

Os estudos de cinética de formação feitos por espectroscopia de absorção UV-Vis das nanopartículas estabilizadas por ditiol (TIOB) e o monotiol (BZT) mostraram diferenças no perfil de evolução da banda de absorção plasmon, como por exemplo para as nanopartículas obtidas pela razão 1:2 de Au:BZT, que apresentou a absorção da banda plasmon, não observada para a mesma razão de Au:TIOB. Tais resultados indicam a influência das substâncias passivadoras também no tamanho das nanopartículas formadas, além da posição da banda devido à sua constante dielétrica e distância interpartículas.

Os estudos da formação das nanopartículas de ouro realizados em duas etapas auxiliaram no entendimento da formação e deslocamento da banda de absorção plasmon, uma vez que esta é sensível ao ambiente na vizinhança das partículas. Desse modo, após a formação das NPs, com a adição do ditiol observou-se, de pronto, a transição da cor da dispersão das nanopartículas de vinho para azul. Tal mudança de coloração é um indicativo claro da agregação das nanopartículas, causado por sua maior proximidade. Como consequência da rápida troca do estabilizante eletrostático utilizado (TOA^+) pelo tiol, este foi o estabilizante escolhido na etapa de interação dos nanotubos de carbono modificados com tiol com as nanopartículas de ouro.

Para a aplicação, em geral, a funcionalidade de materiais nanoestruturados requer que estes estejam espacialmente organizados, de maneira controlada e devidamente caracterizados. As NPs sintetizadas mostraram possuir certo ordenamento, indicado pela presença do pico de

difração em baixo ângulo, diferindo no grau de ordenamento dependendo do tiol utilizado como passivador e a relação Au:tiol. Neste sentido, observou-se que o tiocolesterol e o tiobisbenzenotiol permitiram o maior ordenamento das NPs dentro do bloco formado, sendo que no primeiro caso, a redispersabilidade das NPs foi possível e no segundo, houve a formação de um “bloco reticulado”.

Os estudos feitos de tratamento hidrotérmico das nanopartículas mostraram mais uma vez o papel importante nas propriedades destas desempenhado pelas moléculas estabilizadoras, sendo que o ditiol conferiu aos agregados de nanopartículas uma maior estabilidade. Observou-se através dos espectros UV-Vis e DRX, que após o tratamento hidrotérmico houve uma diminuição na distribuição de tamanhos das nanopartículas de ouro estabilizadas por BZT, em função do aumento de seu tamanho médio das nanopartículas. Por outro lado, quando passivadas com o ditiol TIOB, observou-se a manutenção tanto do tamanho médio quanto da larga banda de absorção do plasmon, indicando que os blocos de agregados se mantêm de forma pouco alterada mesmo após o tratamento hidrotérmico.

Na etapa de purificação e modificação química dos nanotubos de carbono, foi possível obter-se nanotubos com maior pureza após os tratamentos térmico e oxidante, sendo que o aquecimento em ar sintético foi responsável pela diminuição da quantidade de partículas de carbono amorfo ou grafíticos, e o tratamento oxidante em ácido inorgânico foi responsável pela remoção das nanopartículas metálicas dos catalisadores. Após o tratamento ácido, foram formados grupos ácidos carboxílicos na superfície dos nanotubos, caracterizados pela espectroscopia FTIR. A partir de tais grupos foram feitas reações de funcionalização com moléculas de diamina e ditiol. Os

grupamentos das moléculas de tiol não foram observados por FTIR, contudo as análises elementares feitas por EDS indicaram a presença de S na amostra de nanotubo modificado. No caso dos nanotubos modificados com a diamina, sua caracterização por espectroscopia FTIR permitiu mostrar claramente a modificação química dos nanotubos.

Foram feitas reações de interação das NPs de Au com os nanotubos tratados com ácido nítrico, de modo a obter-se padrão de comparação com os nanotubos modificados. Observou-se que no caso do método *in situ* em meio orgânico, não houve aderência de grande quantidade de NPs de Au sobre os nanotubos de carbono, e que a interação entre as NPs e os nanotubos ocorreu de maneira bastante fraca.

Com os nanotubos modificados foram feitas reações através de duas metodologias para interação com nanopartículas de ouro, a *in situ* e a *ex situ*. A espectroscopia Raman mostrou ser importante na caracterização dos compostos de interação das NPs com os nanotubos de carbono, apresentando, como resultado da interação, a intensificação das bandas tanto do tiol quanto da amida e deslocamentos das bandas dos nanotubos, sensíveis às interações ocorridas. As microscopias eletrônicas de alta resolução indicaram a obtenção de nanotubos decorados com nanopartículas de ouro, e que ambos métodos resultam em diferentes tipos de recobrimento.

No caso dos nanotubos modificados com amina, observou-se que ambos os métodos levaram à presença de NPs de Au de tamanhos irregulares aderidas à superfície dos SWNT-NH₂, com diferença na morfologia e distribuição de tamanho. O método *in situ* levou a uma distribuição de partículas irregulares, resultado da coalescência de NPs ao longo da superfície dos nanotubos. Nesse caso, a diminuição da concentração de ouro inicial mostrou levar à obtenção de partículas menores (embora de tamanho

irregular). O método *ex situ* mostrou uma distribuição de duas populações distintas de NPs, sendo que as menores são as mais próximas à superfície dos nanotubos e as maiores, as mais externas, indicando o crescimento destas em função do tempo.

No caso dos nanotubos modificados com tiol, o método *ex situ* mostrou ser capaz de um maior recobrimentos dos nanotubos com NPs de Au, em relação ao método *in situ*, sendo que a variação da proporção de Au:SWNT-SH adicionada foi relevante apenas na concentração de NPs em solução, e não teve relação direta com o tamanho das NPs formadas.

Diferenças na quantidade de NPs aderidas aos nanotubos com os diferentes tratamentos, além do indicativo de fraca interação das NPs com os nanotubos somente oxidados com ácido nítrico, mostraram claramente a diferença da utilização dos nanotubos antes e após a modificação química na interação com as NPs de Au. Além disso, os experimentos mostraram que os diferentes tipos de modificação dos nanotubos levam a interações diferenciadas com as NPs metálicas, mesmo utilizando-se os mesmos protocolos de preparação. Dessa maneira, havendo o interesse por um maior recobrimento dos nanotubos de carbono por NPs de Au, pode ser utilizada a metodologia *ex situ* aplicada aos SWNT-SH, e para o caso de um menor recobrimento, a utilização do método *in situ*.

Finalmente, esta Tese permitiu um grande detalhamento no entendimento da formação de nanopartículas de ouro passivadas, como um excelente exemplo do uso combinado de diferentes técnicas físico-químicas modernas aplicadas a sistemas nanoestruturados.

VI - Trabalhos Futuros

Considerando os resultados desta Tese, novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, destacamos:

- i) Deposição das nanopartículas sobre eletrodos para o estudo de suas propriedades eletrônicas,
- ii) Utilização dos materiais híbridos nanoestruturados de nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de ouro na obtenção de compósitos poliméricos
- iii) Avaliação das propriedades de sensoriamento das nanopartículas e dos nanotubos de carbono decorados com nanopartículas.

VII - Bibliografia

- ⁱ Rao, C.N.R.; Kulkarni, G.U.; Thomas, P.J.; Edwards, P.P.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 28-35.
- ⁱⁱ Alves, O.L., “Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo”, *Parcerias Estratégicas*, **2004**, *18*, 23-40.
- ⁱⁱⁱ Poole Jr., C.P.; Owens, F.J., “*Introduction to Nanotechnology*”, Wiley-Interscience, EUA, **2003**.
- ^{iv} Klabunde, K.J., “*Nanoscale materials in chemistry*”, Wiley Interscience, EUA, **2001**.
- ^v Shipway, A.N.; Katz, E.; Willner, I., *Chem. Phys. Chem.*, **2000**, *1*, 18.
- ^{vi} http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_cultural/lqes_cultural_cultura_quimica9-1.html
- ^{vii} <http://www.britannica.com/eb/article-9064335>
- ^{viii} http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1925/zsigmondy-bio.html
- ^{ix} Schmid, G., *Chem. Ver.*, **1992**, *92*, 1709-1727.
- ^x Brust, M.; Walker, M.; Bethel, D.; Schiffrin, D.J.; Whyman, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801-802.
- ^{xi} Daniel, M.C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293-346.
- ^{xii} Ozin, G.; Arsenault, A. “*Nanochemistry, A Chemical Approach to Nanomaterials*” University of Toronto, RSC Publishing, Canadá, **2005**.

- ^{xiii} Leff, D. V.; Ohara, P.C.; Heath, J.R; Gelbart, W.M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7036-7041.
- ^{xiv} Link, S.; El-Sayed, M..A., *J.Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4212-4217.
- ^{xv} Shipway, A.N.; Willner, I., *Chem. Commun.*, **2001**, *20*, 2035-2045.
- ^{xvi} Jortner, J.; Rao, C.N.R., *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 1491-1506.
- ^{xvii} Thomas, K.G.; Ipe, B.I; Sudeep, P.K, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74*, 1731-1738.
- ^{xviii} Aryal, S., Bahadur, R.K.C., Kim, C.K., Kim, H.Y., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2006**, *299*, 191-197.
- ^{xix} Pandey, P., Singh, S.P., Arya, S.K., Gupta, V, Datta, Monika, Singh, S., Malhotra, B.D., *Langmuir*, **2007**, *23*, 3333.
- ^{xx} Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *J. Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- ^{xxi} Klimov, V.I. (editor), “Semiconductor and metal nanocrystal. Synthesis and electronic and optical properties”, CRC press, New Mexico, USA, **2003**.
- ^{xxii} Schmid, G. Pfeil, R. Boese, R. Bandermann, F. Meyer, S. Calis, G. H. M. van der Velden, J. W. A. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642.
- ^{xxiii} Bethell, D.; Brust, M.; Schiffrin, D.J.; Kiely, C., *J. Electroanalytical Chem.*, **1996**, *409*, 137-143.
- ^{xxiv} Li, D.; Zhang, Y.; Jiang, J.; Li, J., *J. Coll. and Interf. Sci.*, **2003**, *264*, 109-113.
- ^{xxv} Gimenez, I.F.; Anazetti, M.C.; Melo, P.S.; Haun, M.; Azevedo, M.M.M.; Caballero, N.E.D.; Alves, O.L.; *J. of Biom. Nanotech.*, **2005**, *1*, 352-358.
- ^{xxvi} Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9389-9401.
- ^{xxvii} Gerdy, J.J.; Goodard, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3233-3236.
- ^{xxviii} Weckenmann, U.; Mittler, S.; Naumann, K.; Fischer, R.A., *Langmuir*, **2002**, *18*, 5479-5486.
- ^{xxix} Liu, H.; Bhushan, B.; Eck, W.; Stadler, V., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2001**, *19*, 1234-1240.
- ^{xxx} Sabatini, E.; Cohen-Boulakia, J.; Bruening, M.; Rubinstein, I., *Langmuir*, **1993**, *9*, 2974-2981.

- ^{xxx}_i Tao, Y.; Wu, C.; Eu, J.; Lin, W.; Wu, K.; Chen, C., “Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on evaporated Gold”, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4018-4023.
- ^{xxx}_{ii} Himmel, H.; Terfort, A.; Wöll, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12069-12074.
- ^{xxx}_{iii} Liu, H.; Bhushan, B.; Eck, W.; Stadler, V., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2001**, *19*, 1234-1240.
- ^{xxx}_{iv} Azzam, W.; Wehner, B.I.; Fischer, R.A.; Terfort, A.; Wöll, C., *Langmuir*, **2002**, *18*, 7766-7769.
- ^{xxx}_v Dhirani, A.; Zehner, R.W.; Hsung, R.P.; Guyot-Sionnest, P.; Sita, L.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3319-3320.
- ^{xxx}_{vi} Templeton, A.C.; Wuelfing, W.P.; Murray, R.W., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 27-36.
- ^{xxx}_{vii} Imagem disponibilizada no *site*: web.mse.uiuc.edu/.../2000/team1/final/main.html 18/05/2004
- ^{xxx}_{viii} Imagem disponibilizada no *site*: www.nec.com/global/corp/H0602.html 18/05/2004
- ^{xxx}_{ix} Iijima, S., *Nature*, **1991**, *354*, 56-58
- ^{xl} Ajayan P.M., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1787-1799
- ^{xli} Rao, C.N.R., Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., Nath, M., Nanotubes, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, *2*, 78-105.
- ^{xlii} Imagem disponibilizada no *site*: www.lbl.gov/wonder/louie-2.html, 06/03/2003
- ^{xliii} Imagem disponibilizada no *site*: www.nano.physik.uni-muenchen.de/beierlein/nanotubes.html, 06/02/2003.
- ^{xliv} Govindara, A.; Rao, C.N.R., Capítulo: “Synthesis, growth mechanism and processing of carbon nanotubes”; Lin, Y.; Shiral Fernando K. A.; Wang, W.; Sun, Y.-P.; Capítulo: “Separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes”; Qu, L.; Lee, K.M.; Dai, L. Chapter 8 “Functionalization and applications of carbon nanotubes” em “*Carbon Nanotechnology*”, editor: Dai, L., editora Elsevier, **2006**.
- ^{xlv} Dai, H, Capítulo em “*Topics in Applied Physics 80: Carbon Nanotubes*”, editores: Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, Ph., **2001**, p. 29-53.

- ^{xlvi} Hirsch, A., *Angw. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1853-1859.
- ^{xlvii} Zhang, J.; Wang, G.; Shon, Y.; Zhou, O.; Superfine, R.; Murray, R.W.; *J. Phys. Chem B.*, **2003**, *107*, 3726-3732.
- ^{xlviii} Jiang, L.; Gao, L., *Carbon*, **2003**, *41*, 2923-2929.
- ^{xliv} Ellis, A.V.; Vijayamahanan, K.; Goswami, R.; Chakrapani, N.; Ramanathan, L.S.; Ajayan, P.M.; Ramanath, G., *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 279-282.
- ^l D'Este, M.; De Nardi, M.; Menna, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2517–2522.
- ^{li} Bae, J.H.; Shanmugaraj, A.M.; Noh, W.H.; Choi, W.S.; Ryu, S.H. *Applied Surface Science*, **2007**, *253*, 4150–4155.
- ^{lii} Liu, X.; Pichler, T.; Knupfer, M.; Fink, J.; Kataura, H. *Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 205405.
- ^{liii} Souza Filho, A.G.; Fagan, S.B. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 1695-1703.
- ^{liv} Kim, U.J.; Furtado, C.A.; Liu, X.; Chen, G.; Eklund, P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15437-15445.
- ^{lv} Yu, H.; Jin, Y.; Peng, F.; Wang, H.; Yang, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 758-6763.
- ^{lvi} Ramanathan, T.; Fisher, F. T.; Ruoff, R. S.; Brinson, L. C. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1290-1295.
- ^{lvii} Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S.S, *Adv. Mater.*, **2005**, *1*, 17-29.
- ^{lviii} Voggu, R.; Pal S.; Pati, S.K.; Rao, C.N.R. *J. Phys. Condens. Mater.*, **2008** *20*, 215211 (5pp).
- ^{lix} Zanella, R.; Basiuk, E.V; Santiago, P.; Basiuk, V.A.; Mireles, E.; Puente-Lee, I.; Saniger, J.M.; *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 16290-16295.
- ^{lx} Raghuvver, M.S.; Agrawal, S.; Bishop, N.; Ramanath, G.; *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1390-1393.
- ^{lxi} Lim, J.K.; Yun, W.S.; Yoon, M.; Lee, S.K.; Kim, C.H., K., K.; Kim, S.K.; *Synth. Met.*, **2003**, *139*, 521-527.
- ^{lxii} Kim, Y.-T.; Uruga, T.; Mitani, T.; *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2634-2638.
- ^{lxiii} Chen, Y-C.; Young, R.J.; Macpherson, J.V.; Wilson, N.R. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16167-16173.

- ^{lxiv} Scolari, M.; Mews, A.; Fu, N.; Myalitsin, A.; Assmus, T.; Balasubramanian, K.; Burghard, M.; Kern, K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 391-396.
- ^{lxv} Liu, L.; Wang, T.; Li, J.; Guo, Z.; Dai, L.; Zhang, D.; Zhu, D., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *367*, 747-752.
- ^{lxvi} Zhao, L.; Shingaya, Y.; Tomimoto, H.; Huang, Q.; Nakayama, T.; *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4759-4761.
- ^{lxvii} Jiang, K.; Eitan, A.; Schadler, L.S.; Ajayan, P.M.; Siegel, R.W.; *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 275-277.
- ^{lxviii} Lim, J.K.; Yun, W.S.; Yoon, M.; Lee, S.K.; Kim, C.H., K., K.; Kim, S.K., *Synthetic Metals*, **2003**, *139*, 521-527.
- ^{lxix} Hu, J.; Shi, J.; Li, S.; Qin, Y.; Guo, Z-X; Song, Y.; Zhu, D. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *401*, 352-356.
- ^{lxx} Morita, T.; Assumpção R.M.V., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Editora Edgard Blücher Ltda., Brasil, 1972, 12^a impressão **2003**, p. 421-424.
- ^{lxxi} Peng, H.; Alemany, L. B.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15174-1518.
- ^{lxxii} Liz-Marzán, L.M.; “Nanometals: formation and color”, *Mat. Today*, **2004**, *7*, 26-31.
- ^{lxxiii} Hostetler, M.J., Wingate, J.E., Zhong, C.J., Harris, J.E., Vachet, R.W., Clark, M.R., Londono, J.D., Green, S.J., Stokes, J.J., Wingnall, G.D., Glish, G.L., Porter, M.D., Evans, N.D., Murray, R.W., *Langmuir*, **1998**, *14*, 17-30.
- ^{lxxiv} Sendroiu, I.E.; Mertens, S.F.L. Schiffrin, D.J., *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2006**, *8*, 1430-1436.
- ^{lxxv} Bellany, L.J., *Advances in infrared group frequencies*, The Chaucer Press Ltd., **1968**.
- ^{lxxvi} Dollish, F.R., Fateley, W.G., Bentley, F.F., *Characteristic Raman frequencies of organic compounds*, John Wiley & Sons, EUA, **1974**.
- ^{lxxvii} Wang, Y.; Chen, H.; Dong, S.; Wang, E. *J. Raman Spec.*, **2008**, *39*, 389-394.
- ^{lxxviii} Wang, Y.; Gan, L.; Chen, H.; Dong, S.; Wang, J., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20418-20425.

- ^{lxxix} Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R.R. and Feld, M.S., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2957-2975.
- ^{lxxx} site <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/>, acessado 01/02/09.
- ^{lxxx}_i Nagasawa, H.; Maruyama, M.; Komatsu, T.; Isoda, S.; Kobayashi, T., *Phys. Stat. Sol. A*, **2002**, *191*, 67-76.
- ^{lxxx}_{ii} Hall, B.D.; Zanchet, D.; Ugarte, D., *J. App. Cryst.*, **2000**, *33*, 1335-1341.
- ^{lxxx}_{iii} Smart, L.; Moore, E., *Solid State Chemistry An Introduction*, 2nd ed., editora Chapman & Hall, Inglaterra, 1995, pg 84-87.
- ^{lxxx}_{iv} Whetten, R.L.; Shafigullin, M.N.; Khoury, J.T.; Shaaff, T.G.; Vezmar, I.; Alvarez, M.M.; Wilkinson, A., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 397-406.
- ^{lxxx}_v David R.Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76^a ed., CRCpress.
- ^{lxxx}_{vi} Busby, M.; Scandola, F., *Chem. Comm.*, **2006**, 4324-4326.
- ^{lxxx}_{vii} Li, S.; Wu, D.; Xu, X.; Gu, R., *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, *38*, 1436-1443.
- ^{lxxx}_{viii} Carron, K.T.; and Hurley, L.G., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9979-9984.
- ^{lxxx}_{ix} Osawa, M.; Matsuda, N.; Yoshii, K.; Uchida, I. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 12702-12707.
- ^{xc} Wang, Y.; Zou, X.; Ren, W.; Wang, W.; Wang, E. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 3259-3265.
- ^{xc}_i Zhang, D-F.; Niu, L.Y.; Jiang, L.; Yin, P.G.; Sun, L.D.; Zhang, H.; Zhang, R.; Guo, L.; Yan, C.H. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16011-16016.
- ^{xc}_{ii} Yang, Z.P.; Enguist, I.; Kauffmann, J.M.; Liedberg, B., *Langmuir*, **1996**, *12*, 1704-1707.
- ^{xc}_{iii} Yang, Z.P.; Enguist, I.; Liedberg, B.; Kauffmann, J.M., *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *430*, 189-195.
- ^{xc}_{iv} Yang, Z.P.; Kauffmann, J.M., Valenzuela, M.I.A. Özkan, S., *Microchim. Acta*, **1999**, *131*, 85-90.
- ^{xc}_v Huang, Z.; Li, W.; Mackay, J.A.; Szoka Jr., F.C.; *Mol. Ther.*, **2005**, *11*, 409-417.
- ^{xc}_{vi} Burghd, M., *Surf. Science Reports*, **2005**, *58*, 1-109.
- ^{xc}_{vii} Graupner, R., *J. Raman Spec.*, **2007**, *38*, 678-683.

- ^{xcviii} Rao, A.M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P.C.; Williams, K.A.; Fang, S.; Subbaswamy, K.R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., *Science*, **1997**, *275*, 187-191.
- ^{xcix} Nagasawa, S.; Yudasaka, M.; Hirahara, K.; Ichihashi, T.; Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *328*, 374-380.
- ^c Jorio, A.; Pimenta, M.A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *New Journal of Physics*, **2003**, *5*, 139.1–139.17
- ^{ci} Kim, U.J.; Furtado, C.A.; Liu, X.; Chen, G.; Eklund, P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15437-15445.
- ^{cii} Dettlaff-Weglikowska, U.; Skakalova, V.; Graupner, R.; Jhang, S.H.; Kim, B.H.; Lee, H.J.; Ley, L.; Park, Y.W.; Berber, S.; Tomanek, D.; Roth, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5125-5131.
- ^{ciii} Lianming Tong, Zhipeng Li, Tao Zhu, Hongxing Xu, and Zhongfan Liu, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 7119-7123.
- ^{civ} Freiman, S.; H., Stephanie; M., K.; Arepalli, S., *Practice Guide: Measurement in SWNT – Nist*, **2008**.
- ^{cv} Barros, E.B.; Souza Filho, A.G.; Lemos, V.; Mendes Filho, J. ; Fagan, S.B.; Herbst, M.H.; Rosolen, J.M.; Luengo, C.A.; Huber, J.G.; *Carbon*, **2005**, *43*, 2495–2500.
- ^{cvi} Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y., *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2555.
- ^{cvii} Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S., “*Introduction to Spectroscopy*”, 3a ed., Thomsom Learnig, **2001**.
- ^{cviii} Utsumi, S.; Kanamaru, M.; Honda, H.; Kanoh, H.; Tanaka, H.; Ohkubo, T.; Sakai, H.; Abe, M.; Kaneko, K.; *J. Coll. and Interf. Scie.*, **2007**, *308*, 276–284.
- ^{cix} Fantini, C.; Jorio, A.; Souza, M.; Strano, M. S.; Dresselhaus, M. S.; Pimenta, M. A. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 147406.