Resumo

Santos, J. J. "Ouro: Um metal multifuncional. Estudo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas de suspensões e filmes de nanopartículas de ouro aplicados a sensoriamento". 2013. 211p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nanopartículas de ouro são "blocos de construção" muito versáteis para a preparação de novos nanomateriais híbridos funcionais. Suas propriedades físico-químicas permitem a criação de sistemas capazes de absorver luz, transportar elétrons ou, ainda, interagir com moléculas e biomoléculas. Nesta tese foram estudados os fatores que influenciam o Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (SERS), visando o aumento da sensibilidade da técnica pela formação de compósitos com nanopartículas magnéticas, além de explorar a estratégia de montagem coordenativa para a preparação de nanomateriais híbridos contendo complexos de rutênio visando o desenvolvimento de sensores para moléculas e/ou íons moleculares.

Assim, foi demonstrado como é possível aumentar o sinal de espalhamento Raman obtido em pelo menos 30%, através do controle da relação número de moléculas/nanopartícula de ouro. Ou seja, verificou-se que a melhor relação sinal ruído foi alcançado com cerca de 16 mil moléculas de fenantrolina por nanopartícula de ~42 nm, gerando espectros mais definidos e sem a presença de bandas indesejáveis, por exemplo associadas aos agentes estabilizantes.

Essa propriedade das nanopartículas de ouro foi potencializada por meio da associação com nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro gerando substratos SERS sensíveis, reprodutíveis, de preparação simples e baratos. A interação entre as nanopartículas de ouro e as nanopartículas superparamagnéticas foram monitoradas por espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão e microscopias de campo escuro e hiperespectral. Verificou-se que as nanopartículas interagem fortemente entre si gerando materiais supramoleculares que podem ser atraídas e concentradas utilizando-se um ímã, para a realização de medidas de espectroscopia Raman/SERS. Essa nova metodologia e substrato SERS possibilitaram a quantificação de azul de metileno e de fenantrolina em concentrações na faixa de 5×10^{-9} a 5×10^{-11} mol dm⁻³.

De fato, foi observado um aumento do sinal Raman de até 60 vezes, quando comparado ao sinal sem a concentração magnética.

Finalmente, a interação das nanopartículas de ouro com três diferentes clusters trigonais de acetato de rutênio (ou, simplesmente, clusters de rutênio) simétricos, com os ligantes 4-cianopiridina, 4,4'-bispiridina e trans-1,2-bis(4-piridil)etileno como substituintes axiais foi explorado para a preparação de polímeros de coordenação funcionais. Os clusters de rutênios foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível, eletroquímica e espectroeletroquímica. A seguir os clusters de rutênio foram utilizados como "régua molecular", explorando a diferença de tamanho e o fato delas funcionarem como "moléculas-pontes", para a realização de estudos de acoplamento plasmônico, acompanhando-se tal fenômeno por espectroscopia eletrônica no ultravioleta-visível. A interação entre as nanopartículas de ouro e os clusters de rutênio puderam ser estudadas por espectroscopia de ressonância plasmônica de superfície (SPR), onde foi investigado o processo de formação de filmes por meio da técnica. Estes foram caracterizados por espectroscopia Raman utilizando lasers de excitação de 532 e 785 nm, onde foram observados as bandas vibracionais dos clusters de rutênio e as contribuições ressonante, eletromagnética e de transferência de carga intensificação Raman. Esses nanomateriais híbridos foram ainda imobilizados sobre eletrodos de vidro condutor e utilizados como sensores eletroquímicos para detecção de nitrito na faixa de concentrações entre $0,5 \times 10^{-6}$ e 1×10^{-3} mol dm⁻³.

Palavras chaves: Nanopartículas de ouro, Nanopartículas de magnetita, SERS, montagem coordenativa, complexos de rutênio, sensores.