UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

LEANDRO HOLANDA FERNANDES DE LIMA

**Síntese e caracterização de compósitos de
nanotubos de carbono e nanopartículas de
prata e sua aplicação como substrato SERS**

Versão corrigida

São Paulo

Data do depósito na SPG:

29/05/2013

LEANDRO HOLANDA FERNANDES DE LIMA

**Síntese e caracterização de compósitos de
nanotubos de carbono e nanopartículas de prata
e sua aplicação como substrato SERS**

*Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências – Programa
Química*

Orientador: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2013

Leandro Holanda Fernandes de Lima

Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata e sua aplicação como substrato SERS

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências – Programa Química*

Aprovada em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*À Lucinéia e Carla,
Mãe, irmã e mulheres da minha vida.
Tudo que conquistei foi graças a vocês.*

Agradecimentos

A Profa. Dra. Paola Corio pela orientação durante a construção deste trabalho e pelo apoio e incentivo nas minhas decisões.

A Profa. Dra Celly Mieko pela colaboração, sugestões, apoio e incentivo, sem os quais este trabalho não seria possível, e pela amizade, sempre presente.

A profa. Dra. Márcia Temperini e ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelos ensinamentos na disciplina de espectroscopia molecular, essencial para a concepção deste trabalho.

Ao Laboratório de Biologia Celular do Instituto Butantan, em especial à Profa. Dra. Sylvia M. Carneiro e à Simone Jared pela ajuda na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos professores e alunos do laboratório de espectroscopia molecular (LEM) que me ensinaram, apoiaram e incentivaram. Obrigado pelos bons momentos que compartilhamos.

Ao laboratório de Física de Materiais da Universidade de Minas Gerais, por fornecerem as amostras de nanotubos de carbono para a realização deste trabalho.

A Rede Nacional de Pesquisas em Nanotubos pelo auxílio financeiro para a participação de seus encontros, pela oportunidade de compartilhar este trabalho e pelas contribuições nas discussões durante os eventos.

Ao Laboratório de Sólidos Lamelares, especialmente à Michele Aparecida Rocha pela realização dos experimentos de termogravimetria.

Aos funcionários da Central Analítica, do IQ-USP, pela ajuda na realização dos experimentos.

Aos amigos, pela presença e apoio nos momentos difíceis, em especial a Arnaldo, Bruna, Nathalia, Fabiana, Rômulo, Gustavo, Tiago, Luciana, Mariana, Leandro, Conrado e Henrique.

À minha mãe, meu pai e minha irmã e toda minha família, obrigado pelo amor, pelo auxílio, compreensão, e por estarem sempre presente, apoiando minhas escolhas.

Ao CNPq, pelo fornecimento da bolsa.

À FAPESP e à Capes pelo apoio financeiro.

Á todos que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

Muito Obrigado!

“...É chato chegar a um objetivo num instante, eu prefiro ser essa metamorfose ambulante, do que ter aquela velha opinião formada sobre tudo.” (Raul Seixas)

Resumo

LIMA, L. H. F.; **Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata e sua aplicação como substrato SERS**. 2013. 106p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo

Neste trabalho foram produzidos compósitos de nanotubos de carbono contendo nanopartículas de prata, os quais foram testados como substratos SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) na detecção do cristal violeta.

Para obter tais compósitos foram necessárias modificações de nanotubos de carbono através de funcionalizações químicas para inserção de grupos carboxila e tiol, capazes de interferir no crescimento de nanopartículas metálicas através de um processo de redução térmica do acetato de prata sobre a superfície das amostras de nanotubo. Para a preparação de tais compósitos foram utilizadas duas amostras de nanotubos, uma de parede simples (SWNT) e outra de paredes múltiplas (MWNT) a fim de avaliar diferenças nos tamanhos e homogeneidade das nanopartículas formadas.

Utilizou-se como ferramenta investigativa a espectroscopia Raman na caracterização destes compósitos, que forneceu informações sobre interação dos nanotubos de carbono com as nanopartículas de prata e mudanças estruturais ocasionadas durante a gama de funcionalizações. Para avaliar a morfologia dos compósitos foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que forneceram informações sobre o tamanho e a disposição das nanopartículas formadas através do tratamento térmico dos nanotubos com acetato de prata.

Os compósitos preparados foram aplicados como substrato SERS na detecção do cristal violeta. Nesta aplicação foi avaliada a capacidade dos nanotubos em adsorver estas moléculas e o potencial do substrato na intensificação do espectro Raman do analito. Observou-se que a adsorção do cristal violeta sobre uma amostra de SWNT foi máxima após o tempo de 60 minutos de agitação. Já o substrato utilizado (SWNT-COOH@Ag) permitiu a detecção do cristal violeta em solução aquosa com concentração de até $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Utilizando o mapeamento Raman foi possível avaliar a presença do analito através do monitoramento de uma banda do espectro vibracional do analito intensificada pelo efeito SERS.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, SERS, compósitos, MWNT, SWNT, funcionalização, cristal violeta, nanopartículas de prata.

Abstract

LIMA, L. H. F.; **Synthesis and characterization of composites of carbon nanotubes and silver nanoparticles and their application as SERS substrate**. 2013. 106p. Thesis (Master) - Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, we produced carbon nanotube composites containing silver nanoparticles, which were tested as SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy) substrates in the detection of crystal violet.

For these the synthesis of these composites modifications of the carbon nanotubes surface through chemical functionalizations were necessary for insertion of carboxyl and thiol groups, that can affect the growth of metal nanoparticles in thermal reduction process of silver acetate on the surface of the nanotube samples. For the preparation of such composites have single walled carbon nanotubes (SWNT) and a multi-walled carbon nanotubes (MWNT) to evaluate differences in size and homogeneity of the nanoparticles formed.

Raman spectroscopy was used as an investigative tool in the characterization of these composites, which provided information on the interaction of carbon nanotubes with silver nanoparticles and structural changes occurring during the range of functionalizations. To evaluate the morphology of the composites scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used. These techniques provided information about the size and assembly of the silver nanoparticles formed by heat treatment of the nanotubes with silver acetate.

The nanotubes@Ag composites were applied as SERS substrates in the detection of crystal violet. In this application, we evaluated the ability of nanotubes to adsorb these molecules and the substrate potential in enhancing the Raman spectrum of the analyte. It was observed that the adsorption of the crystal violet on a sample of SWNT was maximal after 60 minutes of stirring. Substrate used (SWNT-COOH @ Ag) allowed detection of crystal violet in aqueous solution with a concentration as low as $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹. Using Raman mapping was possible to evaluate the presence of the analyte by monitoring a band of vibrational spectrum of the analyte enhanced by SERS effect.

Palavras-chave: carbon nanotubes, SERS, composites, MWNT, SWNT, functionalization, crystal violet, silver nanoparticles.

Lista de Figuras

Figura 1. Quatro formas cristalinas do carbono: diamante, grafita, C_{60} , uma pequena porção de um nanotubo de carbono (10,10).	17
Figura 2. Modelos esquemáticos para nanotubos de carbono de parede única, com eixo normal a (a) direção $\theta = 30^\circ$ (tubo armchair (n,n)), (b) direção $\theta = 0^\circ$ (tubo zigzag (n,0)) e (c) direção $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (tubo quiral (n,m)). Os valores de m e n especificam a simetria e o diâmetro do nanotubo.	21
Figura 3. Variedades de nanotubos de carbono.	22
Figura 4. Densidade de estados eletrônicos para nanotubos SWNT. A diferença de energia entre duas singularidades de <i>van Hove</i> é representada por E_{11} , entre uma singularidade na banda de condução (c_1) e a singularidade recíproca na banda de valência (v_1).	24
Figura 5. Algumas rotas de tratamentos covalentes utilizados na funcionalização de nanotubos de carbono (Souza Filho; Fagan, 2007).	28
Figura 6. Acoplamento de grupos aminas às extremidades carboxiladas de nanotubos funcionalizados.	29
Figura 7. Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	33
Figura 8. Espectro Raman característico de um SWNT não modificado.	35
Figura 9. Possíveis interações do feixe de elétrons com a amostra durante a obtenção de uma imagem de microscopia eletrônica (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).	47
Figura 10. <i>Imagens de MEV das amostras (A) MWNT, (B) MWNT-COOH, (C) MWNT-cisteamina e (D) extremidade aberta na amostra MWNT-COOH.</i>	52
Figura 11. Distribuição de diâmetros nas amostras de MWNT.	53
Figura 12. Espectros Raman das amostras de MWNT prístina e funcionalizadas.	55
Figura 13. Imagens TEM das amostras (a) SWNT, (b) SWNT-COOH e (c) SWNT-cisteamina.	58
Figura 14. <i>Distribuição de diâmetros nas amostras de SWNT.</i>	59
Figura 15. Gráfico de Kataura contendo as transições eletrônicas calculadas para nanotubos do tipo SWTN, onde os círculos vazios e totalmente preenchidos representam nanotubos do tipo semicondutor e os círculos preenchidos por um ponto representam nanotubos do tipo metálico (Araujo et al., 2007).	62
Figura 16. Bandas D e G do espectro Raman das amostras funcionalizadas obtidas com excitação em (a) 632,8 nm e (b) 514,5 nm.	63
Figura 17. Espectro Raman do modo RBM das amostras funcionalizadas obtidos com excitação em (a) 632,8 nm e (b) 514,5 nm.	65
Figura 18. Análise termogravimétrica do aquecimento de amostras de nanotubos de carbono com acetato de prata.	69

Figura 19. Imagens de MEV das amostras (A) MWNT@Ag, (B) MWNT-COOH@Ag, (C) MWNT-cisteamina@Ag e (D) MWNT-COOH@Ag ampliada.....	70
Figura 20. Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de prata nos compósitos preparados.	71
Figura 21. Espectros Raman das amostras de MWNT-AgNps, obtidos com fontes de excitação em 632,8 nm.	73
Figura 22. Análise termogravimétrica do aquecimento de amostras de nanotubos de carbono com acetato de prata.	76
Figura 23. Imagens de TEM das amostras (A) SWNT@Ag, (B) SWNT-COOH@Ag, (C) SWNT-cisteamina@Ag e (D) SWNT-COOH@Ag ampliada.	77
Figura 24. Distribuição dos diâmetros das nanopartículas das amostras de SWNT.	78
Figura 25. Bandas D e G do espectro Raman das amostras funcionalizadas obtidas com excitação em (a) 632,8 nm e (b) 514,5 nm.	80
26. Modo RBM do SWNT com nanopartículas de prata via funcionalização térmica a.632,8 nm e b. 514,5 nm.	81
Figura 27. Fórmula estrutural do cristal violeta 6B ($C_{25}H_{30}ClN_3$).	83
Figura 28. Espectro UV-Vis de uma solução aquosa de cristal violeta.	83
Figura 29. Espectros UV-Vis do sobrenadante após agitação com SWNT.	84
Figura 30. Espectro SERS do cristal violeta sobre os substratos preparados.	86
Figura 31. (a) Microscopia Raman do SWNT-COOH@Ag/CV imobilizado em placa de vidro ;(b) mapeamento Raman monitorando a intensidade da banda do CV em $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$ e (c) espectro SERS representativo do CV em SWNT-COOH@Ag mostrado em (b) em 632.8 nm.	88
Figura 32. Mapeamento Raman monitorando a intensidade da banda do CV em $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$: (a)SWNT-COOH@Ag; (b) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0\times 10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$; (c) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0\times 10^{-7}\text{ mol.L}^{-1}$ e (d) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0\times 10^{-8}\text{ mol.L}^{-1}$	89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes utilizados.	42
Tabela 2. Razões I_D/I_G para as amostras de MWNT prístina e funcionalizadas.	57
Tabela 3. Atribuição dos diâmetros observados no modo RBM das amostras de SWNT.	66
Tabela 4. Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) do espectro Raman ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$) e razão I_D/I_G	74
Tabela 5. Atribuição das bandas vibracionais do espectro SERS do CV sobre o compósito SWNT-COOH@Ag ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$).	87

Sumário

I. INTRODUÇÃO	14
I.1 PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO	19
I.2 CARACTERÍSTICAS ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO	23
I.3 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS EM NANOTUBOS	15
<i>I.3.1 Modificações covalentes</i>	<i>27</i>
<i>I.3.2 Funcionalizações não-covalentes</i>	<i>30</i>
I.4 NANOTUBOS DE CARBONO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	31
I.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
I.6 SERS – SURFACE ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY	36
II. OBJETIVOS	39
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
III.1 REAGENTES	42
III.2 MÉTODOS.....	43
<i>III.2.1 Reações de oxidação em meio ácido</i>	<i>43</i>
<i>III.2.2 Funcionalização com cisteamina.....</i>	<i>43</i>
<i>III.2.4 Redução de nanopartículas de prata em nanotubos de carbono via tratamento térmico.....</i>	<i>44</i>
<i>III.2.5 Estudos de atividade SERS dos compósitos produzidos</i>	<i>44</i>
III.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
<i>III.3.1 Espectroscopia Raman.....</i>	<i>45</i>
<i>III.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>45</i>
<i>III.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....</i>	<i>47</i>
<i>III.3.5 Termogravimetria</i>	<i>48</i>
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
IV.1. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA	51

<i>IV.1.1 Nanotubos de Paredes Múltiplas (MWNT)</i>	51
<i>IV.1.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT)</i>	58
IV.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS COM PARTÍCULAS	
METÁLICAS	68
<i>IV.2.1 Nanotubos de Paredes Múltiplas (MWNT)</i>	68
<i>IV.2.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT)</i>	75
IV.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDOS COMO SUBSTRATO SERS PARA DETECÇÃO DE	
CRISTAL VIOLETA	82
V. CONCLUSÕES	91
VI. REFERÊNCIAS	94
VII. SÚMULA CURRICULAR	102

I. INTRODUÇÃO

O termo *nano* foi usado por Lohmann pela primeira vez em 1908 para descrever pequenos organismos com menos de um micrometro, porém, apenas em 1974 foi publicado um trabalho sobre o primeiro transmissor eletrônico unimolecular. Desde então o termo nano é utilizado em diversas pesquisas e materiais relativamente pequenos (Whitesides, 2005).

Ainda em 1974, Feynman afirmou que estes novos materiais teriam suas propriedades explicadas principalmente pela física do estado sólido (Whitesides, 2005). Em 2004 o relatório final da NANOTEC trouxe a seguinte definição: *“Nanociência é o estudo de fenômenos e manipulações de materiais em nível atômico ou molecular que possuem propriedades significativamente diferentes de materiais similares em escalas maiores”* (Lövestam et al., 2010).

Seguindo estas definições é possível caracterizar nanoestruturas por possuírem propriedades diferenciadas em relação aos sistemas *bulk*. Em geral ao menos uma das dimensões destes materiais é menor do que 100 nm, isto é, reduzindo-se uma, duas ou três dimensões de um sistema macroscópico para a escala de nanômetros são produzidas camadas bidimensionais (2D), estruturas unidimensionais (1D – como nanofios), ou ainda de dimensão zero (0D – como *nanoclusters* ou *quantum dots*).

O estudo de nanoestruturas é um campo interdisciplinar, pois existem polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, que podem ser obtidos estruturados em escala nanométrica. O crescimento de trabalhos sobre nanomateriais pode ser observado em uma simples busca com o termo *“nanomaterial”* na *Web of Science*^(c) que mostra 625 trabalhos para o ano de 2011 contra apenas três trabalhos em 1995.

Existem duas questões centrais para o estudo da química e da física dessas nanoestruturas: como fabricar nanoestruturas com dimensionalidade controlada; e quais são as propriedades intrínsecas e potencialmente peculiares desses materiais.

As propriedades diferenciadas destas nanoestruturas podem ser interpretadas pela mudança de intensidade de forças fundamentais que atuam sobre elas. Em materiais em macroescala predominam a atuação de efeitos das forças atrito e gravidade, enquanto que em nanomateriais são observados efeitos relacionados à força eletrostática, movimento browniano e mecânica quântica. Tanto os elétrons quanto as vibrações das ligações químicas apresentam comportamento diferenciado em materiais nanoestruturados (Duran; Mattoso; Moraes, 2006).

As formas inorgânicas do carbono apresentam diferentes dimensionalidades e, exceção feita ao diamante, servem como exemplo de nanoestruturas. Enquanto o diamante tem uma estrutura eletrônica em 3D, a grafita e o grafeno têm estrutura em 2D, os nanotubos em 1D, e os fulerenos em 0D. Entre as nanoestruturas 1D, destacam-se os nanotubos de carbono, que são estruturas cujos diâmetros são da ordem de nanômetros, mas de comprimentos muito maiores.

Em 1985 foi reportada por Kroto, Smalley e colaboradores (Kroto et al., 1985) a formação espontânea de uma nova classe de compostos de carbono – chamados de fulerenos – quando vapor de carbono condensa a altas temperaturas em atmosfera de hélio. O principal composto formado nestas condições é o mais simétrico dos fulerenos – o C_{60} , uma molécula formada por hexágonos e pentágonos de carbono, com o formato de um icosaedro truncado. O segundo fullereno mais abundante seria a molécula de C_{70} . A descoberta desta nova variedade alotrópica do carbono, o C_{60} e demais fulerenos, originou uma nova e promissora linha de

pesquisa - a química de fulerenos - a respeito da síntese, propriedades e aplicações destes novos materiais.

Em 1991, foi observado que as mesmas condições experimentais que levavam à formação dos fulerenos esféricos levavam também à formação de pequenas quantidades de tubos de carbono, fechados nas suas extremidades por domos com a estrutura de pentágonos e hexágonos, ou semi-esferas de fulerenos. O descobrimento de nanotubos de carbono por Iijima (Iijima, 1991) estimulou um grande número de pesquisas a respeito das propriedades dessas estruturas cilíndricas de carbono, com dimensões da ordem de nanômetros. O material sintetizado foi descrito como sendo composto por cilindros concêntricos com diâmetro externo tipicamente da ordem de dezenas de nanômetros, e comprimento da ordem de micrometros.

Os diferentes arranjos de materiais à base de carbono no estado sólido, como a grafita, o diamante, o C_{60} , e os mais recentemente descobertos nanotubos, são mostrados na Figura 1.

Figura 1. Quatro formas cristalinas do carbono: diamante, grafita, C_{60} , uma pequena porção de um nanotubo de carbono (10,10).

O nanotubo representado na Figura 1 aparece fechado por um semifulereo – uma semi-esfera, ou metade de uma molécula de C_{240} (os índices entre parênteses se referem ao diâmetro e à simetria do tubo).

Os nanotubos de carbono têm sido objeto de crescente interesse por parte dos pesquisadores, interessados não apenas no estudo de suas singulares propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, mas também em suas possíveis aplicações nanotecnológicas. Por exemplo, materiais à base de nanotubos de carbono funcionalizados têm sido empregados como pontas de prova em microscópios de força atômica (AFM) (Wong et al., 1998). Dessa maneira, imagens AFM de sistemas biológicos com alta resolução foram obtidas. A aplicação de nanotubos em experimentos eletroquímicos também tem sido estudada – como no caso de proteínas que, imobilizadas em nanotubos, mostraram comportamento voltamétrico reprodutível (Davis; Coles; Hill, 1997).

As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono constituem outro objeto de interesse. Analogamente à grafita e às fibras de carbono, os nanotubos apresentam elevada resistência mecânica (Dai, 2002; Dresselhaus et al., 1998). Estes últimos, entretanto, são muito flexíveis, podendo ser dobrados e torcidos sem se romper. Mostram-se, portanto, interessantes para o reforço mecânico de outros materiais, como por exemplo, polímeros (Souza Filho; Fagan, 2007).

Nanotubos são ainda bons emissores de elétrons, e seu uso tem sido proposto para o desenvolvimento de tecnologia para monitores de emissão de campo (*field emission displays*, FEDs) (Dimitrijevic et al., 1999; Fan et al., 1999; Keller et al., 2005; Kim et al., 2000; Monteiro et al., 2000; Talin; Dean; Jaskie, 2001). Foram sugeridas ainda diversas outras aplicações potenciais para os nanotubos de carbono, tais como transporte de pequenas moléculas (Dumee et al., 2010), células

combustíveis (Golikand et al., 2009), eletrodos transparentes (Chien et al., 2010), baterias (Reddy et al., 2009) e na excitação de células neurais (Gheith et al., 2006).

A concretização de toda essa gama de possibilidades, entretanto, requer ainda muitos estudos que levem à melhor compreensão das estruturas e propriedades desses materiais. Este objetivo é carregado em diversos trabalhos que têm como anseio a compreensão das propriedades dos nanomateriais para que aplicações nanotecnológicas possam ser desenvolvidas.

I.1 Propriedades dos nanotubos de carbono

O átomo de carbono pode formar ligações químicas de diferentes naturezas, levando à formação de estruturas com propriedades distintas, como por exemplo, a grafita e o diamante. A diferença está na hibridização do átomo de carbono. Quando os quatro elétrons de valência estão envolvidos em ligações covalentes, de hibridização sp^3 , forma-se a estrutura isotrópica do diamante. Porém, quando apenas três dos elétrons estão envolvidos em ligações covalentes entre átomos vizinhos no plano, e o quarto elétron encontra-se deslocalizado, temos a formação de grafita. Esse tipo de ligação (sp^2) leva à formação de uma estrutura de camadas, com fortes ligações no plano, e fracas ligações do tipo van der Waals entre os planos. Embora a grafita seja a forma termodinamicamente estável do carbono, sabe-se que este não é o caso quando existe um menor número de átomos de carbono. A explicação para isso estaria no grande número de ligações não satisfeitas quando o tamanho dos cristais de grafita é pequeno, no caso das nanoestruturas. Em pequenos tamanhos, a estrutura é energeticamente favorecida através da formação de uma estrutura fechada, que leva à eliminação das ligações insatisfeitas.

A formação de estruturas curvas, como os fulerenos, a partir de fragmentos planares de grafita, requer que alguns defeitos topológicos sejam introduzidos no retículo hexagonal da grafita. Isso é feito criando pentágonos. Como consequência do princípio de Euler, são sempre necessários 12 pentágonos para criar a curvatura necessária para fechar completamente qualquer retículo hexagonal. Podemos imaginar então a formação de um grande e longo fullereno, formado por 12 pentágonos e milhares de hexágonos. Essa estrutura corresponde a um nanotubo de carbono: um longo cilindro formado por uma folha de grafita enrolada, ligada a duas semi-esferas de fulerenos nas pontas, de maneira que não existam ligações insatisfeitas. O diâmetro do nanotubo dependerá do tamanho do semi-fullereno na extremidade.

Em termos físicos, um nanotubo de carbono pode, portanto, ser descrito como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafita – isto é, uma rede de átomos de carbono sp^2 – enrolada, com diâmetro externo tipicamente da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros.

O processo de se curvar uma folha de grafita, de maneira a originar um nanotubo, pode, a princípio, ser feito ao longo de diferentes direções, dando origem a estruturas com diferentes simetrias e diâmetros. A Figura 2 mostra modelos esquemáticos para nanotubos de carbono de diferentes simetrias. O vetor quiral $\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ é definido no retículo hexagonal de átomos de carbono e especifica unicamente a simetria e o diâmetro do nanotubo formado. Possíveis ângulos quirais são especificados pelos pares de índices (n,m) . Nanotubos do tipo $(n,0)$ são chamados *zigzag*, enquanto nanotubos do tipo (n,n) são chamados *armchair*. Os demais são chamados *quirais*.

Figura 2. Modelos esquemáticos para nanotubos de carbono de parede única, com eixo normal a (a) direção $\theta = 30^\circ$ (tubo armchair (n,n)), (b) direção $\theta = 0^\circ$ (tubo zigzag $(n,0)$) e (c) direção $0^\circ < \theta < 30^\circ$ (tubo quiral (n,m)). Os valores de m e n especificam a simetria e o diâmetro do nanotubo.

Duas variedades de nanotubos são conhecidas atualmente, como mostra a Figura 3. A primeira, chamada de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs, ou *multi-wall nanotubes*) foram os primeiros descobertos. Suas estruturas são bastante próximas às das fibras de grafita (Dresselhaus et al., 1988), porém têm um grau muito maior de perfeição estrutural. Os MWNTs são formados por cilindros concêntricos com espaçamento entre as camadas da mesma ordem daquele encontrado na grafita. A segunda variedade é a dos chamados nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs, ou *single-wall nanotubes*). Esses apresentam boa uniformidade em diâmetros (entre 0,7 e 2,0 nm), sendo também relativamente longos (alguns μm). Esses nanotubos podem ser considerados como protótipos de *fios quânticos* unidimensionais (1D *quantum wires*).

Figura 3. Variedades de nanotubos de carbono.

A estrutura dos nanotubos de carbono permanece distinta daquelas previamente conhecidas como fibras e filamentos de carbono. A diferença mais importante é que, com os nanotubos, obteve-se pela primeira vez uma fibra de carbono cuja estrutura é determinada em escala atômica. Fibras de carbono sintetizadas através dos métodos tradicionais variam em sua morfologia e estrutura, de fibra para fibra e de região para região em uma mesma fibra. Nanotubos podem ser considerados como sistemas macromoleculares com uma estrutura determinada. Uma vez que as posições dos átomos na estrutura são precisamente conhecidas, modelos teóricos podem ser empregados para prever as propriedades dos nanotubos. Essa previsibilidade distingue nanotubos das demais fibras de carbono, e os associa com espécies moleculares.

O método para a síntese e purificação de quantidades macroscópicas de nanotubos compostos por uma única camada de átomos de carbono foi proposto em 1993 (Bethune et al., 1993; Iijima; Ichihashi, 1993). Foi então observado que a vaporização de grafita por pulsos de *laser*, em presença de pequenas quantidades de átomos de níquel ou cobalto no vapor de carbono, faz diminuir a tendência de condensação dos átomos de carbono que leva à formação de fulerenos esféricos.

Estes resultados proporcionaram a oportunidade de estudar experimentalmente as propriedades físico-químicas desse sistema ordenado em uma dimensão.

I.2 Características eletrônicas de nanotubos de carbono

As propriedades eletrônicas diversificadas dos nanotubos se devem ao confinamento quântico de elétrons ao longo do seu eixo principal. Dessa maneira, devido à grande relação *comprimento/diâmetro*, a condução eletrônica pode ocorrer apenas ao longo do eixo principal do nanotubo. Foi demonstrada uma marcante dependência entre o diâmetro e a quiralidade de um SWNT e suas propriedades eletrônicas e magnéticas (Dresselhaus et al., 2002). Estabeleceu-se que esses nanotubos poderiam apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo de sua simetria e diâmetro.

Quando a estrutura eletrônica de bandas da grafita é calculada, verifica-se que existe um nó na densidade de estados na região do nível de Fermi. Este resultado é uma consequência da simetria hexagonal de seu retículo, e confere à grafita um caráter semicondutor. Por outro lado, as propriedades de simetria do retículo hexagonal tubular dos nanotubos conferem a eles propriedades eletrônicas bastante peculiares. Pode ser demonstrado que um nanotubo (n,m) será metálico quando $n - m = 3q$, onde q é um número inteiro. Consequentemente, através de considerações de simetria, conclui-se que um terço dos nanotubos de pequeno diâmetro devem apresentar características metálicas, enquanto dois terços devem apresentar características semicondutoras. De fato, a estrutura da densidade unidimensional eletrônica de estados (1D-DOS) para nanotubos metálicos e semicondutores é significativamente diferente.

Figura 4. Densidade de estados eletrônicos para nanotubos SWNT. A diferença de energia entre duas singularidades de *van Hove* é representada por E_{11} , entre uma singularidade na banda de condução (c_1) e a singularidade recíproca na banda de valência (v_1).

Uma das características mais marcantes na densidade de estados de SWNTs é a presença de regiões com altas densidades de estados eletrônicos, as quais são conhecidas como singularidades de *van Hove*. Isso não se observa para a grafita, pois é uma consequência da natureza unidimensional da estrutura eletrônica dos SWNTs. Devido à presença dessas singularidades, espera-se uma alta absorção quando a energia do fóton incidente corresponder à diferença de energia entre um estado eletrônico ocupado e um desocupado, como mostra a Figura 4. Essas transições podem ocorrer tanto para nanotubos metálicos quanto para nanotubos semicondutores.

Em resumo, pode-se dizer que modelos teóricos previram que todos os nanotubos do tipo *armchair* serão metálicos, enquanto os demais podem ser tanto metálicos quanto semicondutores. A estrutura eletrônica depende, de maneira

fundamental, da simetria e do diâmetro de um dado nanotubo – as quais são definidas pelos seus índices (n,m) .

Um interessante resultado para nanotubos semicondutores é que o seu *gap* de energia (E_g) é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo (d_t), segundo a equação: $E_g = \frac{\gamma_0 a_{C-C}}{d_t}$, onde a_{C-C} é a distância C-C e γ_0 é a integral de recobrimento entre átomos de carbonos vizinhos. À medida que o diâmetro aumenta, o valor de E_g tende a zero, e a estrutura eletrônica resultante tende àquela de um semicondutor com *gap* zero, ou seja, o equivalente eletrônico à grafita. Assim, a estrutura eletrônica de nanotubos com maiores diâmetros torna-se mais bidimensional, e o *gap* semicondutor tende a desaparecer. Além disso, esses resultados explicam porque o comportamento peculiar da estrutura eletrônica ocorre apenas para nanotubos de pequeno diâmetro. Para um nanotubo com diâmetro em torno de 3 nm, o valor de E_g torna-se comparável à energia térmica à temperatura ambiente, mostrando que efeitos 1D somente serão observados em nanotubos de pequeno diâmetro.

Previsões teóricas acerca da estrutura eletrônica unidimensional de nanotubos têm sido verificadas experimentalmente. A evidência mais conclusiva provém de estudos *STM/STS* (do inglês, *Scanning Tunneling Microscopy / Spectroscopy*), os quais mostraram imagens em resolução atômica e as correspondentes estruturas eletrônicas para nanotubos metálicos e semicondutores (Odom et al., 2000; Wildoer et al., 1998). Essas técnicas forneceram, portanto informações simultâneas a respeito da estrutura atômica e eletrônica dos nanotubos, e verificaram a dependência das propriedades eletrônicas em relação ao diâmetro e à helicidade. A densidade de estados pode então ser medida diretamente

para nanotubos individuais, caracterizados pelos seus índices (n,m) . Essas medidas experimentais comprovaram que aproximadamente um terço dos nanotubos são metálicos, enquanto dois terços são semicondutores, bem como o fato de que E_g é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo.

Portanto, a estrutura eletrônica de nanotubos – uma das suas propriedades mais importantes – depende apenas da sua simetria, sendo bastante peculiar para a física do estado sólido. Especificamente, a estrutura eletrônica pode ser metálica ou semicondutora, dependendo do diâmetro e da quiralidade, embora não exista nenhuma diferença nas ligações químicas entre os átomos de carbono nos diferentes nanotubos, nem a necessidade de algum dopante. Além disso, o valor da energia de transição E_g para nanotubos semicondutores pode variar continuamente entre 0 e 1 eV, variando-se o diâmetro do nanotubo. Seria possível então, a princípio, definir uma propriedade semicondutora desejada usando apenas átomos de carbono com uma estrutura geométrica definida.

I.3 Modificações químicas em nanotubos

Um passo de fundamental importância para o desenvolvimento da ciência molecular de macromoléculas derivadas de fulerenos consiste em fazer uso da riqueza de possibilidades de transformações químicas (Banerjee; Hemraj-Benny; Wong, 2005; Niyogi et al., 2002). Essas transformações podem ocorrer de três formas (Tasis et al., 2006): (a) modificações covalentes na estrutura π conjugada dos nanotubos de carbono, (b) adsorção não covalente pela interação de outros sistemas com a superfície do nanotubo de carbono e (c) preenchimento da cavidade no interior dos nanotubos. Neste trabalho foram utilizadas as duas primeiras formas, abordadas a seguir.

I.3.1 Modificações covalentes

Os domos que mantêm os nanotubos fechados apresentam pentágonos de carbono, o que os torna mais reativos do que as laterais dos tubos, que apresentam apenas arranjos hexagonais de átomos. SWNTs podem ser seletivamente abertos, através do tratamento do material com HCl concentrado ou HNO_3 . (Sloan et al., 1998) Nanotubos tratados com oxidantes têm grupos COOH em suas extremidades. Estas extremidades podem facilmente formar ligações covalentes do tipo C-O, C-N, C-S ou C-C, e podem se ligar a praticamente qualquer molécula ou superfície. Algumas funcionalizações exploradas em diversos estudos podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5. Algumas rotas de tratamentos covalentes utilizados na funcionalização de nanotubos de carbono (Souza Filho; Fagan, 2007).

Uma abordagem que tem sido bastante utilizada consiste no acoplamento de grupos amina a esses grupos carboxila através da reação com compostos do tipo RNH_2 (onde o grupo R pode apresentar características hidrofóbicas ou hidrofílicas), como mostra a Figura 6.

Figura 6. Acoplamento de grupos aminas às extremidades carboxiladas de nanotubos funcionalizados.

Modificações covalentes podem ser utilizadas e exploradas a fim de criar nanotubos funcionalizados. De fato, a funcionalização covalente é uma condição para a imobilização de nanotubos em superfícies. Para muitas das aplicações propostas para nanotubos, a obtenção de um arranjo ordenado seria bastante conveniente. A imobilização de nanotubos em uma orientação controlada é um passo importante para sua aplicação em uma variedade de dispositivos. Nanotubos oxidados foram imobilizados sobre eletrodos de prata, através da adsorção espontânea dos grupos carboxila à superfície metálica (Wu et al., 2001). Medidas de AFM e TEM mostraram a formação de um arranjo bastante organizado, com os nanotubos dispostos de maneira quase perpendicular à superfície.

A funcionalização de nanotubos de carbono com grupos tióis, por exemplo, pode levar a fortes interações com superfícies metálicas, abrindo a possibilidade de formação de monocamadas auto-organizadas (*self-assembled monolayers* - SAM). Por exemplo, um arranjo ordenado de nanotubos foi obtido em ouro pela adsorção química espontânea de nanotubos funcionalizados com tióis (Liu et al., 2000). A funcionalização de nanotubos de carbono com nanopartículas de ouro tem sido aplicada em sistemas de sensoriamento e no aprimoramento de técnicas de catálise heterogênea (Jiang et al., 2009).

O estudo das propriedades de nanotubos em solução também começa a ser possível, a partir da constatação de que a funcionalização de nanotubos com

diferentes grupos – como, por exemplo, longas aminas alifáticas – produz compostos solúveis em solventes orgânicos (Herbst; Macedo; Rocco, 2004). Para muitas aplicações, manusear SWNTs em solução é muito útil. SWNTs foram também solubilizados em água com a ajuda de surfactantes (Liu et al., 1998).

1.3.2 Funcionalizações não-covalentes

Uma rota alternativa para funcionalização de nanotubos de carbono é a adsorção de moléculas, polímeros e nanopartículas metálicas, por interações não covalentes. Neste processo predominam as forças de van der Waals e/ou interações do tipo π - π entre uma molécula e o nanotubo de carbono.

A capacidade de nanotubos de carbono adsorver compostos aromáticos permite sua aplicação na remoção de poluentes em ambientes aquáticos (Umbuzeiro et al., 2011), como dioxinas, diclorobenzeno e corantes diversos (Ren et al., 2011).

Outra abordagem de interação não-covalente é a adsorção de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono. Estes materiais têm sido aplicados em catálise (Lordi; Yao; Wei, 2001), biosensores (Zhao, H.-Z. et al., 2010), células combustíveis (Le Goff et al., 2009) e substratos SERS ativos (Zhao, H. et al., 2010).

I.4 Nanotubos de Carbono com nanopartículas metálicas

As nanopartículas metálicas têm sido objeto frequente de estudo em diversos ramos da química por apresentarem propriedades óticas, mecânicas e eletromagnéticas diferentes de materiais análogos em macroescala. O interesse na síntese, caracterização, funcionalização e aplicação de nanopartículas metálicas se dão de forma interdisciplinar, sendo encontrados trabalhos em ciências de materiais, física, química e biologia (Kudelski, 2009). Recentemente, nanopartículas de prata foram empregadas em estudos microbiológicos para a produção de materiais antimicrobianos; utilizadas em pontas de microscópios para a adsorção de moléculas, dentre muitas aplicações.

Nanopartículas de prata são utilizadas para intensificar o espalhamento Raman através do fenômeno conhecido como SERS (*surface enhanced Raman scattering*) (Creighton; Blatchford; Albrecht, 1979). A espectroscopia Raman intensificada por superfícies é uma ferramenta analítica poderosa, a qual faz uso do processo de intensificação óptica característico de nanoestruturas que suportam excitações de plasmon localizadas.

Este efeito de intensificação do efeito Raman se beneficia portanto da intensificação do campo eletromagnético local gerado quando uma radiação de frequência adequada incide sobre nanopartículas metálica, ou agregados desta. Os metais utilizados para estas nanopartículas são principalmente prata, ouro e cobre (Faria; Temperini; Sala, 1999).

As nanopartículas metálicas apresentam propriedades óticas e eletrônicas diferenciadas em função de sua forma e tamanho. São inúmeras as rotas disponíveis na literatura para a síntese de nanopartículas metálicas, sendo que cada uma delas leva a uma estrutura particular. Entre os métodos de síntese, destaca-se

o método de redução de nitrato de prata (AgNO_3), pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) ou pelo citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Estas rotas foram modificadas em diversas pesquisas visando à produção de suspensões coloidais mais estáveis (Goesmann; Feldmann, 2010).

Existem também rotas alternativas por decomposição térmica de sais de prata, que dispensa o uso de solventes. Esta rota foi usada para a síntese de nanopartículas de prata sobre a superfície de folhas de grafeno e nanotubos de carbono (Lin et al., 2009). Neste caso, a grande vantagem é eliminar etapas de funcionalização química dos materiais de carbono para que estes sejam capazes de adsorver as nanopartículas de prata. Este foi o método utilizado neste trabalho para a produção de compósitos nanopartículas de prata/nanotubos de carbono.

1.5 Espectroscopia Raman

Uma das técnicas mais aplicadas para caracterização e estudo de nanotubos de carbono é a espectroscopia Raman. Esta técnica é baseada na variação da polarizabilidade de uma molécula em relação ao campo elétrico incidente. A radiação incidente possui caráter monocromático e seu espalhamento, através de colisões inelásticas, fornece informações vibracionais sobre a molécula. A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, que permite trabalhar com pequenas quantidades de amostras, o que é extremamente vantajoso quando se trabalha com nanotubos de carbono devido ao elevado custo de algumas amostras.

Ao interagir com a molécula, um fóton promove-a a um estado virtual (Figura 7). No espalhamento Raman Stokes, o decaimento deste estado virtual ocorre para um estado vibracional excitado. No espalhamento Raman anti-Stokes a transição para o estado virtual parte de um estado vibracional excitado e decai para um estado

vibracional de menor energia. Geralmente as bandas Stokes são mais intensas que as bandas anti-Stokes (considerando-se medidas em temperatura ambiente) e por isso as primeiras são utilizadas para a representação de um espectro Raman.

O efeito Raman ressonante é observado quando a energia de excitação usada é próxima ou igual à energia de uma transição eletrônica da amostra. Este efeito é responsável por intensificar bandas do espectro da amostra em até 10^6 vezes e ocorre de forma seletiva, não intensificando todo o espectro Raman, mas apenas modos relacionados ao cromóforo. Esta intensificação está então condicionada as ligações ou partes da estrutura da molécula/material onde ocorrem transições eletrônicas com energia próxima à da radiação utilizada na excitação da amostra.

Figura 7. Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Como citado anteriormente, os nanotubos são classificados como nanomateriais unidimensionais e suas propriedades eletrônicas e vibracionais se assemelham - sob certos aspectos - às propriedades de um sistema molecular, o que permite o uso da técnica Raman ressonante para sua caracterização. No caso

do estudo dos nanotubos de carbono por espectroscopia Raman, o interesse está focado para alguns modos vibracionais característicos, como observado na Figura 8.

O modo vibracional conhecido como RBM (*radial breathing mode*) é descrito pela vibração totalmente simétrica dos átomos de carbono na direção radial do nanotubo (Dresselhaus et al., 2005). Este modo descreve uma vibração que funciona como uma respiração onde o nanotubo aumenta e diminui de diâmetro sequencialmente. As frequências onde este modo é observado estão na região entre $120\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ e ocorrem apenas para nanotubos de parede única que possuem diâmetro menor que 10 nm. Este modo é característico dos nanotubos de parede simples, e não é observado no espectro do grafite, por isso pode ser usado também para identificar a presença de SWNT em uma determinada amostra.

Quando a energia do laser coincide com a energia de uma transição eletrônica permitida entre duas singularidades de *van Hove*, apresentadas anteriormente, é possível observar o espectro Raman ressonante do nanotubos de carbono. O modo RBM só pode ser observado no espectro devido a esta condição de ressonância e depende diretamente do diâmetro do nanotubo, segundo a equação: $dt(nm) = \frac{248}{\omega_{RBM}(cm^{-1})}$. Neste caso, o espectro Raman é determinado pela estrutura eletrônica do sistema (Tománek; Enbody, 2000).

Uma amostra de nanotubos é constituída por uma distribuição estatística de diâmetros e quiralidades, e a espectroscopia Raman permite selecionar os diâmetros observados alterando-se apenas o comprimento de onda da radiação excitante.

Figura 8. Espectro Raman característico de um SWNT não modificado.

A banda G é encontrada no espectro Raman geralmente entre 1570-1600 cm^{-1} , sendo observada também no espectro do grafite e associada à vibração entre dois átomos de carbono vizinhos. A diferença no nanotubo é que esta vibração está confinada na circunferência do nanotubo e pode variar também com defeitos na rede devido à curvatura do nanotubo. Este confinamento gera um aspecto diferente na banda G proveniente de nanotubos de carbono.

O estudo do formato da banda G permite distinguir o caráter dos nanotubos metálico de nanotubos de carbono em uma determinada amostra.

No espectro Raman esta banda pode ser observada na forma de uma única banda ou de mais bandas, dependendo do comprimento de onda do laser de excitação usado na obtenção do espectro (Brown; Jorio; Corio; et al., 2001).

Espera-se que um nanotubo ideal não apresente defeitos na rede cristalina ao longo do nanotubo, porém não é o que se observa. No espectro é observada uma banda D próximo a 1350 cm^{-1} relacionada a defeitos na rede do nanotubo. Este modo é útil para estudar funcionalizações e defeitos introduzidos das paredes dos nanotubos. Para nanotubos do tipo SWNT esta banda é bem menos acentuada quando comparada ao espectro de um nanotubo MWNT.

Com a relação entre as intensidades das bandas D e G é possível obter informações sobre o grau de funcionalização para nanotubos modificados, pois uma depende dos defeitos e a outra da ordem na rede cristalina do nanotubo de carbono (Saito et al., 2011).

I.6 SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy

O efeito SERS é a intensificação do sinal Raman pela adsorção do analito em uma determinada superfície, geralmente metálica. Este efeito foi apresentado em 1977 por Fleischmann e colaboradores (Fleischm; Hendra; Mcquilla, 1973). A técnica se tornou uma importante ferramenta na análise traços em diferentes áreas. Atualmente pode ser encontrada uma quantidade extensiva de estudos que utilizam o SERS para a detecção de poluentes ambientais e moléculas de interesse biológico como o DNA e proteínas.

Esta intensificação é explicada por dois mecanismos, o eletromagnético e o molecular. No mecanismo eletromagnético é abordado a ressonância do campo eletromagnético da radiação excitante com o plasmon de superfície formado por

elétrons livres no metal. Este mecanismo descreve o efeito a longa distancia, e o aumento de intensidade do sinal Raman é atribuído apenas ao aumento do momento de dipolo induzido pelo plasmon ressonante.

No modelo molecular é considerado que, com a adsorção da molécula à superfície metálica, existe uma variação na sua polarizabilidade e isso afeta não somente as intensidades, mas também o aspecto e a posição das bandas. Neste caso considera-se então o contato da molécula com a superfície que pode ser dar por uma ligação química, interação eletrostática, dentre outros. É em geral aceito que ambos mecanismos se complementam para explicar o efeito de intensificação causado pelas superfícies metálicas, porém, os fatores mais importantes são a natureza e a morfologia da superfície metálica, elucidados através do modelo eletromagnético (Sant'ana; Corio; Temperini, 2006).

Um dos principais objetivos da pesquisa em SERS é a produção de substratos reprodutíveis e estáveis, que forneçam uma intensificação significativa do espectro Raman. A morfologia e a agregação de nanopartículas metálicas tem papel fundamental, por fornecerem uma superfície otimizada para se observar tal fenômeno. Estudos de diferentes moléculas foram realizados em soluções aquosas de nanopartículas metálicas (Jurasekova et al., 2012), ou em materiais onde estas nanopartículas encontram-se imobilizadas (Santana et al., 2006; Wen et al., 2013).

A possibilidade de imobilização das nanopartículas metálicas incentivou a busca por novos materiais que trouxessem uma sinergia entre as propriedades das nanopartículas metálicas e a do material na qual estas se encontram imobilizadas. Neste ponto, os nanotubos de carbono podem ser empregados por serem capazes tanto de imobilizar nanopartículas metálicas quanto de adsorver compostos

orgânicos poliaromáticos (Wang et al., 2012), gerando um interessante substrato SERS ativo.

Considerando o uso de tais sistemas híbridos como substratos SERS-ativos, os nanotubos de carbono podem atuar como uma fase de extração associada à plataforma SERS, favorecendo assim a interação entre substâncias orgânicas hidrofóbicas e as nanopartículas metálicas. Essa abordagem pode ser usada para aumentar a sensibilidade e a seletividade da técnica SERS.

II. OBJETIVOS

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi a investigação de diferentes rotas para o preparo de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata. Para isto, usaram-se dois tipos de nanotubos de carbono, para avaliar as diferenças nas propriedades dos materiais preparados. Foi investigado também a influencia de grupos químicos sobre os nanotubos de carbono durante o processo de produção dos compósitos.

Como objetivo secundário, este estudo buscou demonstrar a aplicação do material produzido para identificação do cristal violeta através do fenômeno de intensificação SERS. Neste experimento avaliou-se a capacidade de adsorção do cristal violeta sobre o substrato híbrido de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata, assim como sua distribuição sobre o material.

A investigação também buscou compreender como a distribuição e tamanhos de nanopartículas de prata no substrato influenciaram em sua atividade SERS para a detecção do cristal violeta em baixas concentrações.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos métodos descritos a seguir estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Massa molar g.mol ⁻¹	Teor	Procedência
Nanotubo de carbono de paredes múltiplas	MWNT	--	60	UFMG
Nanotubo de carbono de parede simples	SWNT	--	99	Carbon solutions
Cristal Violeta B	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃	408	99	Synth
Cisteamina	NH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	77,15	95	Merck
N,N'-Diciclohexilcarbodiimida	C ₆ H ₁₁ N=C=NC ₆ H ₁₁	206,33	99	Aldrich
Acetato de prata	CH ₃ COOAg	166,91	99	Aldrich
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	99,5	Synth
N,N-Dimetilformamida	HCON(CH ₃) ₂	73,09	99,8	Sigma
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	98	Merck
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	65	Vetec

Os compósitos preparados possuem como base dois tipos de nanotubos de carbono. A amostra de MWNT foi produzida pelo laboratório de materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, com possui pureza de 60%, sendo as impurezas principalmente ferro metálico e carbono amorfo. O diâmetro médio dos nanotubos é de 90 nm na parede mais externa. A amostra de SWNT foi importada da empresa Carbon Solution^(c) e possui uma pureza de 99%. O diâmetro médio do nanotubo é de 2 nm.

III.2 Métodos

III.2.1 Reações de oxidação em meio ácido

Para purificar e inserir grupos carboxílicos nas amostras de nanotubos de carbono utilizou-se uma purificação ácida através de uma mistura sulfonítrica (Zhang et al., 2003). Uma alíquota de 100 mg de nanotubos de carbono foi dispersa em 200 mL de uma mistura sulfonítrica 3:1 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$). A mistura foi submetida a ultrasonificação por 30 minutos seguida de agitação magnética por 24 horas. Em seguida a amostra foi lavada, até que o resíduo de lavagem alcançasse um valor de pH 7,0, filtrada e seca a vácuo. Este procedimento foi aplicado nas duas amostras de nanotubos comerciais, dando origem às amostras SWNT-COOH e MWNT-COOH.

III.2.2 Funcionalização com cisteamina

Em um erlenmeyer foram adicionados 30 mg de nanotubos de carbono purificados (SWNT-COOH ou MWNT-COOH) e dispersos em DMF por ultrasonificação durante 30 minutos (Conturbia et al., 2009). Em seguida foram adicionados 20 mg de DCC e 200 mg de cisteamina. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 24 horas. As amostras foram filtradas e lavadas com DMF e etanol e submetidas a aquecimento em 200°C por 2 horas. As amostras funcionalizadas foram nomeadas de SWNTc e MWNTc.

III.2.4 Redução de nanopartículas de prata em nanotubos de carbono via tratamento térmico

Este procedimento foi realizado nas seguintes amostras: SWNT, SWNT-COOH, SWNTc, MWNT, MWNT-COOH e MWNTc. Preparou-se uma mistura sólida de 100 mg de cada amostra com 13 mg de acetato de prata com o auxílio de um gral e um pistilo (Lin et al., 2009). O conteúdo foi homogeneizado por 15 minutos e em seguida aquecido em atmosfera de N₂ inicialmente com uma rampa de 5°/min até 300 graus onde permaneceu por três horas. Após o aquecimento as amostras foram armazenadas a vácuo. Nesta etapa foram preparadas as amostras SWNT@Ag, SWNT-COOH@Ag, SWNTc@Ag, MWNT@Ag, MWNT-COOH@Ag e MWNTc@Ag, onde @Ag representa a presença de nanopartículas de prata.

III.2.5 Estudos de atividade SERS dos compósitos produzidos

Neste ensaio foi avaliada a possibilidade de aplicação dos materiais produzidos como substrato SERS ativo na detecção do cristal violeta (CV). Os testes foram realizados com todas as amostras contendo nanopartículas metálicas. Em um frasco erlenmeyer foi adicionado 10 mg da amostra de nanotubo modificado e agitado com 20 mL de uma solução de CV 10^{-6} mol.L⁻¹ por 60 minutos. A suspensão resultante foi filtrada e lavada com água. O material sólido seco a vácuo e colocado sobre uma lâmina de vidro. Estas lâminas foram investigadas por espectroscopia Raman para a detecção do CV. Foram testadas também soluções de CV de 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} e 10^{-10} mol.L⁻¹.

As amostras foram investigadas utilizando o mapeamento Raman de uma banda em 1175 cm⁻¹ referente ao cristal violeta. Para este estudo foi realizado o mapeamento de uma área de aproximadamente 5 mm².

III.3 Métodos de Caracterização

III.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada neste trabalho para investigar as modificações estruturais nos nanotubos de carbono funcionalizados. O princípio deste método foi discutido na introdução deste trabalho por se tratar de uma técnica fundamental para a caracterização de nanotubos de carbono modificados.

Os espectros Raman das amostras sólidas foram obtidos em microscópio Raman Renishaw System 3000 acoplado a um detector CCD. O foco nas amostras foi feito através de um microscópio Olympus modelo BH2-UMA. Foi utilizada a linha de excitação em 514,5 com um laser de Ar⁺ Omnichrome 543-AP. Os espectros foram obtidos com tempo de aquisição de 10s com potencia do laser ajustada em 2,0 mW.

Espectros Raman das mesmas amostras foram também obtidos em um microscópio Raman Renishaw in Via acoplado a um detector CCD. O foco nas amostras foi obtido através de um microscópio óptico Leica DM 2500M. Foi utilizada a linha de excitação em 632,8 nm com um laser He-Ne. Os espectros foram obtidos com tempo de aquisição de 10s com potência do laser ajustada em 0,8 mW.

III.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia óptica é limitada a materiais que consigam difratar a luz no comprimento de onda do visível e por isso não possui sensibilidade suficiente para definir superfícies com dimensões menores que este comprimento de onda. Para estes materiais utiliza-se a microscopia eletrônica. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra e a detecção dos elétrons

espalhados. Para formar a imagem observada, a amostra é varrida com um feixe de elétrons que se deslocam pela sua superfície diversas vezes e em seguida são deslocados para fora dela. Isto justifica o fato desta técnica ser aplicada a amostras condutoras ou semicondutoras. Para visualizar amostras não condutoras estas devem ser recobertas com uma fina camada metálica, geralmente de ouro. Este tratamento não se aplica aos nanotubos que já são materiais condutores/semicondutores.

A microscopia eletrônica possui diversas vertentes com algumas modificações na detecção e potencia do feixe de elétrons utilizado. A interação do feixe com a amostra pode ocorrer de diversas formas, o que também aumenta a gama de aplicações da técnica. A microscopia eletrônica de varredura detecta os elétrons espalhados e por isso precisa de uma energia menor no feixe de elétrons, geralmente entre 0 e 50 keV.

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra os elétrons podem sofrer dois tipos de colisão. As colisões podem ser elásticas e modificarem apenas a trajetória dos elétrons que são retroespalhados ou inelásticas que promovem a transferência da energia dos elétrons para a amostra. Quando a colisão é inelástica a energia que é absorvida pela amostra é logo emitida, na forma de elétrons secundários, raios X ou fótons de comprimento de ondas maiores (Holler; Skoog; Crouch, 2009), como mostra a Figura 9. A região de interação dos elétrons com a amostra é pequena. Se a amostra for fina suficiente alguns elétrons ainda podem atravessá-la.

Figura 9. Possíveis interações do feixe de elétrons com a amostra durante a obtenção de uma imagem de microscopia eletrônica (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

As imagens MEV dos materiais foram obtidas em um *Field Emission Scanning Electrons Microscope* (JEOL, JSM 7401F), na Central Analítica do Instituto de Química da USP/SP, operando a 2,0 kV e 10 mA com detector LEI. Os materiais foram suspensos em água ultra-pura (Milli-Q) e depositados sobre uma placa de silício (aderida ao porta-amostra de cobre). As amostras foram secas a vácuo e deixadas em repouso em dessecador por aproximadamente 24 horas.

III.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Utilizando um feixe de elétrons com uma potencia maior é possível também detectar os elétrons que atravessam a amostra, o que dá origem a espectroscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para amostras cristalinas utiliza-se a potencia do feixe de elétrons na faixa de 100-1000 kV.

A amostra deve ser extremamente fina para que os elétrons consigam atravessá-la. Para uma potencia de 100 kV amostras constituídas de carbono não devem possuir espessura maior que 500 nm.

Os elétrons podem sofrer diversas interações com a amostra (Figura 9), como citado anteriormente. Quando a amostra é amorfa os elétrons são espalhados e a intensidade deste fenômeno aumenta com a espessura da amostra, numero atômico do átomo e densidade do material. A imagem formada é uma distribuição uniforme dos elétrons espalhados. Para amostras cristalinas somente os planos de difração quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a imagem formada.

As imagens de TEM das amostras foram obtidas em um equipamento Zeiss, modelo LEO 906E, operando a 100 Hz e 10 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Celular do Instituto Butantan em São Paulo. As amostras foram suspensas em álcool isopropílico e depositadas em uma grade de cobre recoberta com carbono.

III.3.5 Termogravimetria

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. Um gráfico que descreve estas modificações de massa em função do tempo é gerado, comumente chamado de curva de decomposição térmica (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

O aparato instrumental para esta medida consiste de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás capaz de oferecer uma atmosfera controlada e um microcomputador. Em alguns casos é possível acoplar um espectrômetro de

massa para estudar a composição dos gases liberados durante a decomposição térmica da amostra.

A análise termogravimétrica é usada para avaliar reações de decomposição, oxidação e processos físicos como vaporização, sublimação e desorção. Para nanotubos de carbono, a termogravimetria pode ser usada para avaliar a resistência térmica de uma determinada amostra. Em nanotubos de carbono funcionalizados a termogravimetria é comumente usada para avaliar a composição da amostra, a resistência térmica da funcionalização e dos nanotubos de carbono modificados (Medjo, 2013).

Neste trabalho a termogravimetria foi usada para avaliar a resistência térmica das amostras após as funcionalizações químicas e para determinar a temperatura de decomposição do acetato de prata para a formação de nanopartículas de prata sobre a superfície do nanotubos de carbono.

As medidas de termogravimetria foram realizadas no Laboratório de Sólidos Lamelares, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo em um equipamento da marca Universal modelo 2950 TGA HR V5.4. As curvas termogravimétricas foram obtidas durante o preparo dos compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata, conforme o *item III.2.4*. As análises foram realizadas utilizando-se cadinho de platina, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de gás de $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Funcionalização Química

IV.1.1 Nanotubos de Paredes Múltiplas (MWNT)

As amostras de MWNT foram tratadas quimicamente em duas etapas: (i) oxidação por uma mistura sulfonítrica e (ii) condensação da cisteamina nos nanotubos oxidados. A primeira etapa tem como objetivos purificar a amostra, removendo sobras de catalisadores metálicos usados durante o processo de síntese, e aumentar a reatividade dos nanotubos pela adição grupos quimicamente ativos. A condensação da cisteamina serve para inserir no material o grupo químico tiol, capaz de aderir nanopartículas metálicas.

O processo de oxidação química resulta na formação de grupos oxigenados (-COOH), álcool (-COH) e cetona (C=O) na superfície dos nanotubos (Tasis et al., 2006). Alguns trabalhos mostram que os métodos de oxidação podem corromper a morfologia e danificar as propriedades do material, levando até a decomposição completa dos nanotubos (Zhang et al., 2003). A espectroscopia Raman e a MEV foram usadas para a caracterização das amostras quimicamente tratadas, a fim de verificar a manutenção das propriedades eletrônicas e a morfologia do material após o processo de oxidação.

Segunda as imagens MEV, a morfologia do material foi pouco alterada após aplicado o procedimento de oxidação, como observado na Figura 10. Este resultado indica que o tratamento com ácido não provocou a decomposição das amostras. Houve intensificação de defeitos na rede do MWNT pelo aumento de extremidades abertas, na Figura 10(d). Estas extremidades são sítios altamente reativos da amostra, por conterem elevada concentração de grupos químicos oxigenados.

É possível observar que a amostra MWNT-COOH apresenta poucos aglomerados, prováveis restos de metais usados como catalisadores na síntese da amostra. O tratamento com a mistura ácida oxida estes metais que posteriormente são eliminados na lavagem e filtração dos nanotubos.

Figura 10. *Imagens de MEV das amostras (A) MWNT, (B) MWNT-COOH, (C) MWNT-cisteamina e (D) extremidade aberta na amostra MWNT-COOH.*

Utilizando o *software* ImageJ®, foram medidos os diâmetros dos nanotubos de carbono antes e após os processos de funcionalização química. Em cada amostra foram medidos os diâmetros de aproximadamente 80 nanotubos, em uma

mesma imagem de MEV compreendendo a área de $97,7\mu\text{m}^2$. O resultado pode ser observado nos histogramas da Figura 11.

Figura 11. Medida dos diâmetros dos nanotubos nas amostras de MWNT pristina e funcionalizadas.

Os diâmetros dos nanotubos foram alterados pelo processo de oxidação. A amostra não tratada possui maior quantidade de nanotubos com diâmetros próximos a 90 nm, e não apresenta nanotubos com diâmetros abaixo de 50 nm. Já a amostra tratada (MWNT- COOH) apresenta nanotubos menores, e uma distribuição mais heterogênea de diâmetros. A oxidação intensa das paredes mais externas do nanotubo pode acarretar em sua decomposição, gerando essa variação de diâmetro observada nos resultados apresentados.

As imagens de MEV e a análise dos diâmetros não trazem informações sobre a presença de grupos quimicamente ativos. Para esta finalidade, a espectroscopia Raman foi empregada para avaliação das modificações causadas na estrutura dos nanotubos após a funcionalização química. Esta técnica permite o estudo da pureza, da homogeneidade da amostra e a avaliação de defeitos na rede dos nanotubos de carbono.

Quando a energia de excitação compreende a faixa do visível os espectros Raman dos materiais carbonosos apresentam picos característicos entre 1000 e 1800 cm^{-1} . Para os nanotubos de carbono, normalmente, são encontradas três bandas nesta região, usualmente chamadas de banda G, D e D'. A banda G aparece na região de 1500 a 1600 cm^{-1} , é um modo vibracional de primeira ordem com simetria E_{2g} , associado ao grau de ordem da rede hexagonal do nanotubo. As bandas D e D' aparecem nas faixas de 1200-1400 cm^{-1} e 1600-1630 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas estão relacionadas à presença de estruturas desordenadas e carbono amorfo na estrutura dos nanotubos de carbono (Saito et al., 2011).

Amostras típicas de MWNT consistem em uma grande quantidade de nanotubos de carbono com diferentes diâmetros, alguns pequenos e outros relativamente maiores, podendo ultrapassar os 100 nm. Esta característica faz com que os espectros Raman se assemelhem mais com o espectro de uma folha de grafite do que ao espectro de uma amostra de SWNT.

O modo RBM tende a ser muito pouco intenso para diâmetros maiores que algumas unidades de nanômetro. No caso dos nanotubos do tipo MWNT, que possuem diâmetros maiores, este modo não é observado no espectro Raman. Outra diferença é observada no perfil da banda G, que não apresenta desdobramento no

espectro de amostras MWNT, por causa da distribuição de uma faixa variável de diâmetros (Dresselhaus et al., 2005). A Figura 12 mostra as bandas D, G e D' para a amostra comercial (MWNT), amostra purificada/oxidada (MWNT-COOH) e para a amostra contendo cisteamina (MWNT-cisteamina).

Figura 12. Espectros Raman das amostras de MWNT prístina e funcionalizadas.

É possível observar um aumento significativo na intensidade relativa da banda D para a amostra MWNT-COOH. Esta intensificação está relacionada ao

aumento da quantidade de defeitos na rede do nanotubo induzidos pelo processo oxidativo e pela presença de grupos quimicamente ativos que possuem átomos de carbono com hibridização diferente dos átomos da rede.

Para a amostra MWNT-cisteamina foi observado que a banda D diminui de intensidade em relação à banda G. A presença da cisteamina diminui a contribuição dos modos vibracionais dos defeitos de rede da parede mais externa e a banda observada passa a ser constituída principalmente pelos modos vibracionais das paredes internas no nanotubo, que são menos atacadas pela funcionalização química, e por isso o espectro se assemelha ao espectro de uma amostra de MWNT sem nenhum tratamento. Este resultado está de acordo com o observado em um estudo semelhante de funcionalização química em nanotubos do tipo MWNT (Inoue; Ando; Corio, 2011).

Como exposto anteriormente, os modos vibracionais de MWNT são gerados por tubos de diversos diâmetros e quiralidades, dos quais grande parte não sofre modificações durante os processos químicos aplicados ao material. Por este motivo existe uma grande dificuldade na caracterização de MWNT modificados. Muitos trabalhos trazem estudos da razão das intensidades das bandas D e G para estudar indiretamente as modificações causadas nos modos vibracionais de MWNT, pela presença de grupos químicos em sua superfície (Bokobza; Zhang, 2012; Brown; Jorio; Dresselhaus; et al., 2001; Chen et al., 2010). Este estudo é realizado também para materiais gráficos e fornece informações sobre a homogeneidade da rede em relação à presença de carbono sp^3 , considerado defeito de rede, que é composta principalmente por átomos de carbono com hibridização sp^2 (Ferrari; Robertson, 2000; Pimenta et al., 2007; Tuinstra; Koenig, 1970). Para este estudo foram calculadas as razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) em cada

amostra, como observado na Tabela 2, utilizando 15 pontos aleatórios do material, para o estudo da homogeneidade da funcionalização química.

Tabela 2. Razões I_D/I_G para as amostras de MWNT prístina e funcionalizadas.

632,8 nm		
	I_D/I_G	DP
MWNT	0,49	$\pm 0,01$
MWNT-COOH	0,69	$\pm 0,09$
MWNT-c	0,45	$\pm 0,13$

A razão I_D/I_G aumentou após a oxidação promovida pela mistura sulfonítrica. Este resultado confirma que a rede dos nanotubos foi modificada após a funcionalização, onde se acredita encontrar maior concentração de átomos de carbono ligados a oxigênio. Em média, a quantidade de oxigênio encontrado após o tratamento ácido, fica entre 1,5-2 átomos.nm⁻² (Zhang et al., 2003). Este valor pode variar para cada material, devido às mudanças de diâmetro, comprimento, quantidade de defeitos e quiralidade, as quais resultam em alterações da reatividade da amostra.

O aumento do desvio padrão com o decorrer do tratamento químico mostra que a funcionalização química não ocorre de forma homogênea e sim de forma pontual, gerando regiões quimicamente ativas nos nanotubos de carbono. Estas regiões estão localizadas principalmente em defeitos e extremidades abertas dos nanotubos, onde existem átomos de carbono ligados em pentágonos e até mesmo não ligados em rede, átomos mais passíveis ao processo de oxidação.

Os resultados obtidos através da espectroscopia Raman mostraram, portanto que a amostra apresenta alta concentração de defeitos, característico de amostras

de MWNT. Foi possível também observar aumento do grau de desordem da rede cristalina do nanotubo, fornecendo informações suficientes para suportar a presença de novos grupos químicos interagindo covalentemente com o material.

IV.1.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT)

A amostra de SWNT foi oxidada por uma mistura sulfonítrica (3:1) de maneira semelhante ao procedimento aplicado à amostra de MWNT, com objetivo de introduzir grupos funcionais no material para a obtenção do compósito formado por nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas. Para analisar as modificações na morfologia do SWNT, no decorrer das funcionalizações, foram utilizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens obtidas podem ser observadas na Figura 13.

Figura 13. Imagens TEM das amostras (a) SWNT, (b) SWNT-COOH e (c) SWNT-cisteamina.

Após a oxidação com a mistura sulfonítrica houve uma diminuição na presença de materiais remanescentes do processo de síntese do nanotubo, como observado comparando-se as microscopias da figura 13(a) e 13(b). Os nanotubos tratados com cisteamina apresentam morfologia similar aos demais, sugerindo que não houve perda das características iniciais do material através do processo de funcionalização. Para compreender melhor as modificações causadas aos nanotubos foi realizado um estudo dos diâmetros das amostras. Para esta finalidade utilizou-se o software ImageJ®, onde foram medidos aproximadamente 100 nanotubos diferentes em uma imagem com área de $78,2 \mu\text{m}^2$. As distribuições de diâmetros para cada amostra podem ser observadas na Figura 14.

Figura 14. Distribuição de diâmetros nas amostras de SWNT pristina e funcionalizadas.

A amostra SWNT-COOH apresenta maior quantidade de nanotubos com menores diâmetros, entre 1,6-2,0 nm, enquanto que a amostra comercial apresenta uma distribuição mais homogênea de diâmetros entre 1,6-2,8 nm. Este resultado mostra que a oxidação pode ter degradado preferencialmente os nanotubos de maior diâmetro. No geral, as amostras não apresentaram grandes mudanças nos diâmetros, confirmando a preservação das propriedades estruturais dos nanotubos durante as funcionalizações realizadas.

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as modificações estruturais e eletrônicas causadas pela presença de grupos químicos adicionados após a funcionalização. No espectro Raman de SWNT, além das bandas G, D e D', é possível observar o modo respiração radial (RBM) em baixas frequências (100-200 cm^{-1}), como mostrado anteriormente na figura 8.

A banda G é formada por seis picos, porém apenas dois picos mais intensos são utilizados nas análises dos espectros. Estes dois picos são chamados de G-, para deslocamentos de átomos de carbono ao longo do eixo do nanotubo e G+, para deslocamentos ao longo da circunferência. A frequência do modo G- é menor porque a curvatura do nanotubo limita os movimentos dos átomos de carbono ao longo de seu comprimento (Graupner, 2007).

Nos espectros Raman característicos de SWNT, a forma da banda G é diferente para nanotubos metálicos e semicondutores, permitindo identificar cada tipo (Graupner, 2007). A banda G, fina e simétrica, é típica de nanotubos semicondutores. Para nanotubos metálicos é observado um aumento na assimetria e na largura da banda, bem como um deslocamento para menores valores de frequência. Esta assimetria é atribuída à interação das excitações dos elétrons livres dos nanotubos metálicos com as vibrações dos nanotubos, a modificação observada

no espectro é chamada de perfil “Breit-Wigner-Fano (BWF) (Brown; Jorio; Corio; et al., 2001).

A banda D é atribuída a defeitos na estrutura cristalina do SWNT, assim como nas amostras de MWNT. A sua posição e intensidade dependem diretamente da energia do laser utilizado (Dresselhaus et al., 2005).

O modo RBM é causado pela vibração radial em fase dos átomos de carbono do SWNT. Este modo vibracional é observado no espectro Raman quando a energia de uma transição eletrônica do SWNT está em ressonância com a energia do laser, ou seja, é um processo ressonante. As transições eletrônicas estão diretamente relacionadas com o diâmetro do nanotubo (Dresselhaus et al., 2005). Esta relação permite que a espectroscopia Raman seja seletiva em termos de diâmetro do SWNT. Alterando-se a energia do laser utilizado é possível observar bandas de RBM provenientes de diferentes diâmetros de SWNTs em uma mesma amostra.

Através do chamado gráfico de Kataura é possível atribuir se os picos do modo RBM observados no espectro Raman são provenientes de nanotubos de caráter metálico ou semicondutor (Araujo et al., 2007; Dresselhaus et al., 2005; Graupner, 2007). Este gráfico é um derivado de cálculos teóricos considerando todas as transições eletrônicas possíveis para um intervalo de possíveis diâmetros e simetrias de um SWNT. Conhecendo os picos RBM de uma amostra é possível utilizar o gráfico de Kataura para prever o caráter condutor ou semicondutores que se encontram em ressonância com o laser utilizado na obtenção dos espectros.

Na Figura 15 estão dispostas as 378 transições eletrônicas possíveis para nanotubos SWNT com diâmetros entre 0,7-2,3 nm.

Figura 15. Gráfico de Kataura contendo as transições eletrônicas calculadas para nanotubos do tipo SWNT, onde os círculos vazios e totalmente preenchidos representam nanotubos do tipo semicondutor e os círculos preenchidos por um ponto representam nanotubos do tipo metálico (Araujo et al., 2007).

A Figura 16 mostra as bandas D, G e D' para a amostra comercial (SWNT), amostra oxidada (SWNT-COOH) e a amostra funcionalizada com cisteamina (SWNT-cisteamina). É possível observar um aumento significativo na intensidade da banda D em relação à banda G para as amostras funcionalizadas. Este dado indica o aumento de desordem na rede cristalina do nanotubo (Dresselhaus et al., 2005). O aparecimento desta banda e um aumento de sua intensidade são interpretados como uma funcionalização eficiente (Graupner, 2007). A intensificação da banda D foi observada em diversos trabalhos de tratamento ácido para amostras de SWNT (Dillon et al., 2005; Park et al., 2006; Wiltshire et al., 2004; Zhang et al., 2003). Este resultado indica que existem modificações estruturais, porém não identifica os grupos químicos criados na superfície do nanotubo após a funcionalização. Esta é uma dificuldade encontrada em pesquisas sobre oxidação de nanotubos de carbono

(Dillon et al., 2005; Graupner, 2007; Park et al., 2006; Wiltshire et al., 2004; Zhang et al., 2003).

Figura 16. Bandas D e G do espectro Raman das amostras funcionalizadas obtidas com excitação em 632,8 nm e 514,5 nm.

Nos espectros obtidos em 632,8 nm - nos quais observa-se o efeito Raman ressonante para nanotubos metálicos - para as amostras quimicamente modificadas é possível observar a mudança no perfil da banda G, com uma diminuição do perfil BWF, abaixo de 1540 cm^{-1} , sugerindo oxidação preferencial dos nanotubos metálicos. Este resultado está de acordo com diversos trabalhos encontrados sobre purificação ácida de amostras de SWNT (Dillon et al., 2005; Park et al., 2006; Wiltshire et al., 2004; Zhang et al., 2003).

A literatura sugere diferentes interpretações para este efeito observado nos espectros de nanotubos oxidados. Graupner sugere que este tratamento ataca principalmente nanotubos de caráter metálico (Graupner et al., 2003). Já Yang discute a possibilidade de que nanotubos metálicos são removidos pelo ataque de íons NO_2^+ , gerados pela mistura de ácido sulfúrico e nítrico, causando total destruição destes durante a funcionalização, aumentando a porcentagem de SWNT semicondutores na amostra (Yang et al., 2005).

Os resultados obtidos mostram que existe uma diminuição da contribuição da assimetria causada pelo perfil BWF, porém não uma total extinção, como observado em 1550 e 1556 cm^{-1} para as amostras SWNT-COOH e SWNT-cisteamina. Tal comportamento leva a acreditar que os nanotubos metálicos são preferencialmente funcionalizados e não totalmente destruídos como afirma Yang.

Os espectros em $514,5\text{ nm}$ também estão de acordo com o resultado observado em outros estudos (Dillon et al., 2005; Park et al., 2006; Wiltshire et al., 2004; Zhang et al., 2003). O aparecimento de um pico em 1574 cm^{-1} nas amostras SWNT-COOH é proveniente de uma maior contribuição de modos vibracionais de nanotubos semicondutores após o tratamento ácido.

As bandas referentes ao modo RBM dos nanotubos também apresentaram alteração após a funcionalização. As bandas observadas na Figura 17 são atribuídas à diâmetros de SWNT que se encontram em ressonância com o laser utilizado na obtenção do espectro Raman.

Figura 17. Espectro Raman do modo RBM das amostras funcionalizadas obtidos com excitação em 632,8 nm e 514,5 nm.

A equação (1) foi aplicada para determinar o valor dos diâmetros em ressonância com o laser utilizado, onde ω_{RBM} é a frequência observada no espectro Raman, em cm^{-1} , e d_t é o diâmetro do nanotubo, em nm (Araujo et al., 2007).

$$\omega_{RBM} = \left(\frac{234}{d_t} + 10 \right) \text{cm}^{-1} \quad (1)$$

Conhecendo os diâmetros é possível atribuir se as bandas de RBM são atribuídas a nanotubos metálicos ou semicondutores utilizando um diagrama de Kataura da Figura 15. Os dados encontrados com estas relações estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Atribuição dos diâmetros observados no modo RBM das amostras de SWNT.

	<i>Frequência (cm⁻¹)</i>	<i>Diâmetro (nm)</i>	<i>Caráter</i>
<i>514,5 nm</i>			
SWNT	147	1,71	Semicondutor
	161	1,55	Semicondutor
	168	1,48	Semicondutor
SWNT-COOH	150	1,67	Semicondutor
	161	1,55	Semicondutor
	168	1,48	Semicondutor
SWNT-c	156	1,60	Semicondutor
	170	1,46	Semicondutor
	173	1,44	Semicondutor
<i>632,8 nm</i>			
SWNT	132	1,92	Semicondutor
	146	1,72	Semicondutor
SWNT-COOH	162	1,54	Metálico
	170	1,46	Metálico
SWNT-c	164	1,52	Metálico

A diminuição da intensidade das bandas RBM é atribuída à degradação de SWNTs ou a redução da intensificação causada pela perda do espectro ressonante em SWNT funcionalizados (Graupner, 2007). Como as imagens de TEM mostram que a morfologia foi mantida, a diminuição da intensidade pode ser atribuída à perda de ressonância nas amostras quimicamente tratadas. Modificações na estrutura eletrônica dos SWNT alteraram as densidades eletrônicas das singularidades de van Hove e consequentemente o espectro ressonante que era observado para a amostra SWNT comercial. Estas modificações eletrônicas são causadas pela adição de grupos químicos covalentemente ligados aos nanotubos, indicando, portanto a eficiência do tratamento ácido.

Nos espectros obtidos em 632,8 nm, referentes principalmente a nanotubos metálicos, é possível observar uma banda larga do RBM em 170 cm^{-1} para a amostra SWNT-COOH. A permanência desta banda após o tratamento indica que a funcionalização modifica principalmente SWNT de maiores diâmetros, os quais têm suas bandas extintas após o tratamento ácido, causadas pela modificação em suas estruturas eletrônicas. O alargamento da banda RBM após a funcionalização é causado pela agregação dos SWNT-COOH em feixes, como observado em outros trabalhos (Park et al., 2006; Zhang et al., 2003).

Através dos resultados da espectroscopia Raman é possível concluir que os SWNT foram modificados após a funcionalização, com a presença de grupos covalentemente ligados capazes de alterar sua estrutura eletrônica. Estudos mais aprofundados são capazes de relacionar a distribuição da funcionalização química em diferentes tipos de nanotubos presentes na amostra, porém o objetivo desta investigação relaciona-se à obtenção de dados que suportem a geração de grupos ativos após a funcionalização química, os quais foram encontrados nos espectros analisados.

IV.2 Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos com partículas metálicas

IV.2.1 Nanotubos de paredes múltiplas (MWNT)

As amostras preparadas na etapa de funcionalização química foram aquecidas, a 300 °C em atmosfera de N₂, com acetato de prata (CH₃COOAg) para a montagem de compósitos MWNT-AgNPs. Durante o aquecimento o acetato de prata se decompõe formando prata metálica na forma de nanopartículas sobre superfície do nanotubo. As novas amostras foram chamadas de MWNT@Ag, para o compósito contendo apenas MWNT sem modificações químicas; MWNT-COOH@Ag, para a amostra onde o nanotubo foi oxidado e MWNT-c@Ag onde o compósito foi preparado com MWNT funcionalizado com cisteamina. O objetivo desta etapa foi adicionar nanopartículas de prata sobre a superfície do nanotubo de carbono, produzindo um compósito para ser utilizado como substrato SERS na detecção de corantes poliaromáticos em solução aquosa.

Para avaliar a influência da temperatura de decomposição do sal do metal foi realizado um estudo de termogravimetria (TG) das misturas de nanotubos com acetato de prata, como mostra a Figura 18. A termogravimetria monitora a perda massa durante o aquecimento das misturas, funcionando como um estudo *in situ* da produção dos compósitos.

Os resultados mostram que decomposição do acetato de prata ocorre antes de 300 °C para todas amostras preparadas. Através de um detector de massa acoplado ao sistema foi possível identificar a liberação de dois principais fragmentos com temperaturas acima de 210 °C, com m/z 18 e 44, atribuídos a liberação de água e gás carbônico, respectivamente. Acredita-se que estes gases são liberados

principalmente pela decomposição do acetato de sódio e não pela decomposição dos nanotubos de carbono, tendo em vista que a decomposição dos nanotubos ocorre em temperaturas superiores a 800° C.

Figura 18. Análise termogravimétrica do aquecimento de amostras de nanotubos de carbono com acetato de prata.

As imagens de MEV dos materiais preparados indicam a presença de nanopartículas de prata sobre o nanotubo de carbono após três horas de aquecimento. A quantidade de partículas, forma e tamanho variam para cada amostra de MWNT utilizada. Espectros de EDS comprovaram que os pontos brancos nas imagens da Figura 19 são constituídos principalmente pela prata, com quantidades menores de carbono e oxigênio. Estes mesmos estudos mostraram que não foram observados traços de prata nas amostras quimicamente tratadas antes do aquecimento, indicando que a presença do elemento nas amostras é causada apenas pela adição do acetato de prata.

Figura 19. Imagens de MEV das amostras (a) MWNT@Ag, (b) MWNT-COOH@Ag, (c) MWNT-c@Ag e (d) MWNT-COOH@Ag ampliada.

Figura 20. Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de prata nos compósitos preparados.

Os resultados revelam que estas nanopartículas permanecem fixas sobre o nanotubo de carbono mesmo após a lavagem e sonificação da amostra, devido à presença de interações do tipo van der Waals (Lin et al., 2009) ou ligações covalentes, no caso da presença do grupo tiol. O estudo da distribuição dos diâmetros das nanopartículas sobre os nanotubos, na

Figura 20, mostra uma heterogeneidade no tamanho das nanopartículas de prata formadas. Estas diferenças podem ser relacionadas a interferências dos grupos funcionais nas amostras MWNT-COOH e MWNT-c no processo de nucleação destas nanopartículas. A amostra MWNT-c mostrou partículas maiores fixadas sobre o nanotubo de carbono, que podem ser atribuídas a presença de extremidades –SH sobre a superfície da amostra. Estes grupos possuem alta afinidade por partículas metálicas e são geralmente utilizados em processos de automontagem (Tasis et al., 2006). Estes resultados mostram também que o tamanho das nanopartículas de prata se encontra dentro do tamanho necessário para aplicar o compósito como um substrato SERS. As nanopartículas de prata apresentam maior atividade SERS com tamanhos entre 20 e 100 nm (Kambhampati; Child; Campion, 1996).

A espectroscopia Raman foi usada como ferramenta para a investigação de interações nos compósitos preparados. Nos espectros da Figura 21 observar-se as bandas D, G, e D' para os compósitos preparados. A banda D' foi bastante intensificada nos espectros dos compósitos preparados. Esta banda não deve ser observada para amostras de nanotubos com elevado grau de ordem da rede hexagonal. Para compostos grafíticos esta banda é observada quando ocorre uma esfoliação nas camadas do material. Esta esfoliação pode ser causada por tratamento com ácido, ultrasonificação, bombardeamento com íons e tratamento térmico da amostra (Cano-Marquez et al., 2009; Jeet et al., 2010).

Figura 21. Espectros Raman das amostras de MWNT-AgNps, obtidos com fontes de excitação em 632,8 nm.

Para quantificar o aumento da intensidade da banda D foram calculadas as razões I_D/I_G dos compósitos em relação aos respectivos MWNT quimicamente funcionalizados, apresentadas na Tabela 4. O aumento mais acentuado da razão I_D/I_G foi observado para a amostra MWNT-COOH@Ag. Existem dois fenômenos que

contribuem para este aumento: (i) aquecimento para o preparo do compósito pode aumentar a quantidade de defeitos; (ii) a presença de nanopartículas metálicas pode intensificar a banda D no espectro Raman do nanotubo pelo efeito SERS.

Tabela 4. Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) do espectro Raman ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$) e razão I_D/I_G .

	$D(\text{cm}^{-1})$	$G(\text{cm}^{-1})$	$D'(\text{cm}^{-1})$	I_D/I_G	DP
MWNT	1331	1580	1617	0,49	$\pm 0,09$
MWNT@Ag	1329	1580	1617	0,77	$\pm 0,12$
MWNT-COOH	1332	1580	1617	0,69	$\pm 0,13$
MWNT-COOH@Ag	1329	1580	1617	1,16	$\pm 0,08$
MWNT-c	1332	1580	1617	0,65	$\pm 0,09$
MWNT-c@Ag	1332	1580	1617	1,0	$\pm 0,12$

O compósito MWNT-COOH@Ag demonstrou também maior intensificação da banda D' em 1617 cm^{-1} . Esta amostra foi submetida à 2h de ultrasonificação com uma mistura sulfonítrica (3:1) que pode ter causado a esfoliação da amostra, além do aquecimento que pode contribuir para a acentuação dos defeitos. Um exemplo desta esfoliação pode ser observado na imagem MEV na Figura 19(d).

A semelhança do espectro Raman observado antes de e depois do tratamento das amostras de MWNT com o acetato de prata indicam que o nanotubo não perdeu suas propriedades estruturais e eletrônicas. Isto torna os compósitos preparados promissores substratos SERS para corantes em solução aquosa, por dois motivos: (i) possuem nanopartículas de prata agregadas e (ii) a estrutura do nanotubo de carbono não foi alterada, permitindo interações do tipo π - π entre os nanotubos e as moléculas de corante de composição poliaromática.

IV.2.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT)

As amostras de SWNT quimicamente modificadas foram também submetidas ao aquecimento em atmosfera inerte com acetato de prata. O objetivo desta etapa foi produzir compósitos SWNT-AgNPs para serem aplicados como substrato SERS. As propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos SWNT permitem realizar uma caracterização mais detalhada dos materiais produzidos, já que é possível obter mais informações sobre estes materiais através da espectroscopia Raman. Para a amostra SWNT-cisteamina não conhecemos precedentes na literatura de estudo de um compósito semelhante entre SWNT, cisteamina e redução de nanopartículas.

Durante o aquecimento das amostras, o processo apresentou comportamento semelhante ao realizado com os nanotubos MWNT, como observado na Figura 22. A diminuição da massa ocorreu após 300°C e os fragmentos gasosos liberados também foram principalmente referentes à água e ao dióxido de carbono.

As imagens de TEM, na Figura 23, mostraram a presença de nanopartículas aglomeradas com feixes de SWNT. A amostra SWNT-COOH apresentou maior número de nanopartículas metálicas sobre a superfície dos nanotubos.

Todas as amostras foram tratadas com álcool isopropílico e ultrasonificação para obter um material menos aglomerado. Apesar deste procedimento, as amostras apresentaram bastante aglomerados, o que não foi observado nas amostras quimicamente tratadas. Estes aglomerados são gerados através da interação das nanopartículas com os grupos químicos adicionados sobre a superfície do nanotubo de carbono através da funcionalização química. Estes aglomerados fazem deste um material interessante para ser utilizado como substrato SERS, pois, quando duas ou mais partículas metálicas estão em contato, o campo eletromagnético é intensificado

na obtenção do espectro Raman, intensificando significativamente o espectro Raman (Faria; Temperini; Sala, 1999).

Figura 22. Análise termogravimétrica do aquecimento de amostras de nanotubos de carbono com acetato de prata.

Para quantificar os diâmetros das nanopartículas foi utilizando o software ImageJ®, onde para cada amostra foram contadas as nanopartículas em uma mesma imagem com área de $98 \mu\text{m}^2$, o resultado pode ser observado na Figura 24.

Figura 23. Imagens de TEM das amostras (a) SWNT@Ag, (b) SWNT-COOH@Ag, (c) SWNT-cisteamina@Ag e (d) SWNT-COOH@Ag ampliada.

As nanopartículas apresentam, predominantemente, formato esférico com diâmetros variados entre 5 e 55 nm. A amostra SWNT@Ag apresentou nanopartículas menores sobre o nanotubo de carbono, provavelmente pela ausência de grupos químicos, esta amostra deve ter uma menor interação com nanopartículas metálicas. Já as demais amostras demonstraram nanopartículas maiores, e mais agregadas, e assim mais apropriadas para serem aplicadas em substratos SERS.

Figura 24. Distribuição dos diâmetros das nanopartículas das amostras de SWNT.

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as interações entre nanopartículas de prata e nanotubos de carbono, além de avaliar se houve perda das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos durante o aquecimento com acetato de prata. A Figura 25 apresenta as bandas referentes aos modos vibracionais D e G para as amostras preparadas. Os espectros em 514,5 nm refletem principalmente as características espectrais dos nanotubos semicondutores, enquanto que os espectros obtidos com radiação em 632,8 nm refletem as características dos nanotubos metálicos.

Em ambos os espectros observou-se intensificação da banda D após o aquecimento da amostra. Além do aumento da desordem causado pela

funcionalização química, o aquecimento também pode degradar partes dos nanotubos de paredes simples e inserir defeitos sobre a superfície das amostras. A banda G dos nanotubos contendo nanopartículas de prata apresenta um alargamento no perfil BWF. No espectro em 514,5 nm, para nanotubos semicondutores, este aumento está associado a interação do nanotubo de carbono com a nanopartículas metálica. Este perfil pode ser observado devido à transferência de carga do metal para o nanotubo de carbono. Quando a nanopartículas esta bastante próxima da superfície do nanotubo estes recebem carga do metal e apresentam portadores de carga na banda de condução (Souza Filho; Fagan, 2007). Estudos teóricos realizados para um sistema similar, contendo nanopartículas de prata adsorvidas em nanotubos de carbono, mostraram que a prata funciona como doadora de carga para o nanotubo de carbono (Fagan et al., 2005).

Nos espectros para os nanotubos metálicos, em 632,8 nm, a acentuação deste perfil, na região de 1540 a 1570 cm^{-1} , indica transferência de carga entre este tipo de nanotubo e as nanopartículas de prata. Neste caso o nanotubo já possui portadores de carga na banda de condução e a presença de nanopartículas de prata aumenta a intensidade da carga presente nesta banda, intensificando perfil BWF.

Figura 25. Bandas D e G do espectro Raman das amostras funcionalizadas obtidas com excitação em 632,8 nm e 514,5 nm.

No espectro Raman observou-se uma redução nas intensidades do modo vibracional RBM nas amostras contendo nanopartículas de prata, como mostra a Figura 26. Nos modos vibracionais observados com excitação em 514,5 nm, todos referentes à nanotubos semicondutores, houve uma redução na intensidade das bandas (132, 146 e 162 nm), pois estes nanotubos são mais reativos por possuírem um menor diâmetro. Os espectros obtidos com fonte de excitação em 632,8 nm observaram uma redução semelhante, com exceção da banda em 162 nm, referente à nanotubos de caráter metálico. Esta manutenção da banda pode ser atribuída ao aumento do caráter metálico gerado pela doação de carga das nanopartículas de

prata para os nanotubos. Neste caso os nanotubos já apresentam uma banda de condução com características metálicas, e o acréscimo de carga não gera uma modificação na estrutura eletrônica tão acentuada quanto para nanotubos de caráter semicondutor. Esta supressão dos modos RBM pode ser também atribuída ao fato dos nanotubos semicondutores serem menores, e conseqüentemente mais reativos (Chen; Thiel; Hirsch, 2003; Conturbia et al., 2009).

Figura 26. Modo RBM do SWNT com nanopartículas de prata via funcionalização térmica obtidos com excitação em 632,8 nm e 514,5 nm.

Com estes resultados foi possível concluir que a presença de nanopartículas metálicas modificam perturbam a estrutura eletrônica do nanotubo devido a

processos de transferência de carga entre a AgNP e o SWNT. Esta interação leva a crer que os compósitos foram sintetizados com sucesso.

IV.3 Aplicação dos materiais produzidos como substrato SERS para detecção de cristal violeta

Uma das potenciais aplicações dos compósitos preparados é como substrato SERS ativo, possibilitando a detecção de moléculas em baixas concentrações, devido à intensificação do sinal Raman provocado pelas nanopartículas metálicas. Neste ponto, os nanotubos também auxiliam no processo de adsorção moléculas contendo anéis aromáticos, através de interações do tipo π - π entre o analito e a superfície de nanotubos de carbono (Tasis et al., 2006). Atuam assim como uma fase de extração associada com a plataforma SERS-ativa, favorecendo a interação das espécies químicas de interesse (corantes orgânicos) com as nanopartículas metálicas. Esta adsorção também é utilizada para funcionalizar nanotubos com moléculas orgânicas contendo grupos aromáticos (Haddad et al., 2010; Kah et al., 2011; Karachevtsev et al., 2011; Santana et al., 2006).

O cristal violeta 6B (Figura 27) foi escolhido como molécula de prova para investigar a atividade SERS dos compósitos preparados. Este analito foi utilizado em outros trabalhos de SERS utilizando filmes de nanopartículas de prata como substrato (Costa; Corio; Camargo, 2012; Kudelski, 2005; Santana et al., 2006). Esta molécula também foi escolhida por apresentar bandas em regiões diferentes das bandas características dos nanotubos (D e G), pois como estas bandas são bastante intensas no espectro, podem interferir na observação do espectro SERS para um analito adsorvido.

Figura 27. Fórmula estrutural do cristal violeta 6B ($C_{25}H_{30}ClN_3$).

O espectro do cristal violeta também pode ser intensificado pelo efeito Raman ressonante, que ocorre quando o espectro é obtido com energia de excitação próxima à de uma transição eletrônica de uma molécula. A Figura 28 mostra o espectro eletrônico de absorção UV-Vis para uma solução aquosa de cristal violeta.

Figura 28. Espectro UV-Vis de uma solução aquosa de cristal violeta.

Antes de iniciar o estudo SERS do cristal violeta, realizou-se um estudo de adsorção com uma solução 10^{-6} mol/L de cristal violeta, com o objetivo de definir o tempo em que os compósitos deveriam ser agitados com a solução de CV para que a adsorção fosse máxima. O espectro UV-Vis do sobrenadante medido periodicamente pode ser observado na Figura 29.

Figura 29. Espectros UV-Vis do sobrenadante após agitação com SWNT.

Observou-se que a para 10 mg de nanotubos de carbono, agitados com 20 mL da solução de CV 10^{-6} mol.L⁻¹, a adsorção variou muito pouco após 60 minutos de agitação, que foi determinado como tempo de agitação para a mistura da solução de CV e cada amostra dos compósitos preparados. O mesmo estudo foi realizado para amostras contendo nanopartículas de prata, que não apresentou diferença significativa na intensidade das soluções após os mesmos tempos de agitação. A

quantidade de corante adsorvida foi de aproximadamente 3.10^{-10} mol/mg de nanotubo.

A partir destes resultados, todas as amostras foram submetidas à agitação com a solução de CV, secas, e tiveram seus espectros registrados em 514,5 e 632,8 nm. A única amostra que apresentou atividade SERS, onde foi possível observar o espectro Raman do CV, foi a SWNT-COOH@Ag, que pode ser observado na Figura 30.

O espectro SERS do CV sobre a amostra SWNT-COOH@Ag apresentou diversas bandas características de modos vibracionais da molécula do cristal violeta, como as bandas em 806, 915 e 1170, encontradas em diversos trabalhos de estudo de SERS deste analito (Costa; Corio; Camargo, 2012; Kleinman et al., 2011; Kudelski, 2005; Santana et al., 2006). A atribuição das bandas observadas é apresentada na Tabela 5.

Figura 30. Espectro SERS do cristal violeta sobre os substratos preparados.

Devido à proporção de SWNT na amostra ser muito maior que a quantidade CV, na região entre $1300\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, já era esperado observar principalmente as bandas D e G do nanotubo. Contudo, foi possível observar bandas características do CV nesta região, entre $1400\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas são pouco resolvidas devido a região concentrar diversos modos vibracionais da molécula de CV, entre eles o estiramento das ligações C=C e C-N.

Tabela 5. Atribuição das bandas vibracionais do espectro SERS do CV sobre o compósito SWNT-COOH@Ag ($\lambda_0=632,8$ nm).

Banda Vibracional (cm^{-1})	Atribuição
231	ω
424	$\gamma(\text{C-C-C})$
441	$\gamma(\text{C-C-C})$
530	$\gamma(\text{C-C-C})$
806	$\gamma(\text{C-H})$
915	$\gamma(\text{C-C-C})$
1170	$\delta(\text{C-H})$
1292	$\nu(\text{C=C})$
1005	$\delta(\text{C-C-C})$
1434	$\nu(\text{C=C})$
1477	$\nu(\text{C=C})$
1528	$\nu(\text{C=C})$

Nomenclatura para vibrações moleculares: ω , respiração do anel; γ , deformação angular fora do plano; δ , deformação angular e ν , estiramento.

Para estudar a adsorção do CV sobre o SWNT-COOH@Ag obteve-se o mapeamento Raman, monitorando a intensidade da banda do CV em 1175 cm^{-1} , mostrado na Figura 31. Os resultados mostram que é possível detectar traços de CV em diversos pontos do material, de forma heterogênea. Na caracterização do SWNT-COOH@Ag, observou-se que existem regiões da amostra onde observa-se aglomerados de nanopartículas metálicas. A proximidade de nanopartículas metálicas auxilia na intensificação do espectro pela geração de *hotspots* (Kleinman et al., 2013).

Figura 31. (a) Microscopia Raman do SWNT-COOH@Ag/CV imobilizado em placa de vidro ;(b) mapeamento Raman monitorando a intensidade da banda do CV em $\sim 1175 \text{ cm}^{-1}$ e (c) espectro SERS representativo do CV em SWNT-COOH@Ag mostrado em (b) em 632.8 nm.

Para verificar o potencial da amostra SWNT-COOH@Ag como substrato SERS na detecção do cristal violeta o estudo de mapeamento foi aplicado a sistemas similares, com diluição do analito até $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados podem ser observados na Figura 32.

Figura 32. Mapeamento Raman monitorando a intensidade da banda do CV em $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$: (a) SWNT-COOH@Ag; (b) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0 \times 10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$; (c) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0 \times 10^{-7}\text{ mol.L}^{-1}$ e (d) SWNT-COOH@Ag e CV $1,0 \times 10^{-8}\text{ mol.L}^{-1}$.

A banda em 1175 cm^{-1} do espectro do CV foi identificada na amostra mesmo com a diluição máxima proposta, sendo possível identificar o CV em solução aquosa com concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-8}\text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 32A apresenta o mesmo mapeamento realizado para a amostra sem a presença de CV adsorvido, comprovando que esta banda é característica do analito.

Esta intensificação, capaz de identificar o espectro Raman do CV a esta concentração pode ser atribuído a três efeitos: (i) a capacidade do nanotubo em adsorver o analito (Figura 29); (ii) a intensificação do espectro através do efeito SERS gerado pelas nanopartículas de prata e (iii) a energia de excitação ($632,8\text{ nm}$) utilizada se encontrar em um comprimento de onda próximo a transição eletrônica do analito (568 nm). Neste caso podemos considerar que existe uma sinergia entre

os efeitos SERS e Raman ressonante, possibilitando visualizar o espectro SERRS do cristal violeta.

Diversos trabalhos buscam substratos SERS para a detecção de traços de poluentes orgânicos poliaromáticos (Bergamini; Santos; Zanoni, 2009; Kwon et al., 2012; Sheng et al., 2012). Para este objetivo o material preparado se mostrou eficiente, e outros estudos mostram que materiais semelhantes foram utilizados na detecção de 4-aminotiofenol e adenina com sucesso (Zhao, H. et al., 2010). A detecção do CV com concentração de 10^{-8} mol.L⁻¹ é um importante resultado do trabalho, pois mostra que o objetivo de aplicação do compósito foi realizado com sucesso, tornando o compósito um potencial substrato SERS para a detecção de moléculas com estrutura semelhante à do CV

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados compósitos de nanotubos de carbono contendo nanopartículas de prata em sua superfície. As sínteses propostas tinham como objetivo verificar a diferença entre os compósitos preparados partindo de duas variedades de nanotubos de carbono, MWNT e SWNT. Foram também utilizados como precursores do compósito nanotubos quimicamente funcionalizados, contendo grupos químicos carboxila e tiol, a fim de verificar a influência destes grupos no crescimento de nanopartículas metálicas de prata através do aquecimento do material com acetato de prata em atmosfera inerte.

Com este intuito, verificou-se que para cada variedade de nanotubos utilizada a morfologia do compósito final foi diferente, principalmente em termos de heterogeneidade da presença e tamanho das nanopartículas de prata dispostas sobre a superfície do nanotubo. As amostras contendo grupos químicos em sua superfície (-COOH e -SH) foram capazes de aderir mais as nanopartículas preparadas e permitir a agregação destas sobre a superfície dos nanotubos de carbono. As amostras de nanotubos sem modificação tratadas com acetato de prata produziram menos partículas, pouco agregadas, inviabilizando a aplicação destes compósitos como substrato SERS para detecção de corantes. Nas amostras de SWNT oxidadas os resultados indicaram funcionalização preferencial dos nanotubos de caráter metálicos. Foi observada também uma redução dos diâmetros, causada pela degradação de nanotubos de diâmetros maiores durante o tratamento com ácido. Para tais afirmações foi de suma importância o uso de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão na caracterização dos materiais preparados.

Das amostras preparadas, apenas a amostra SWNT-COOH@Ag teve a aplicação validada como substrato SERS na detecção do cristal violeta diluído em

solução aquosa. Através do mapeamento Raman foi possível observar o espectro do cristal violeta em concentrações muito baixas, de até 1.10^{-8} mol.L⁻¹. Foi possível também comprovar que o nanotubo de carbono é capaz de adsorver o cristal violeta sobre sua superfície, e que o compósito preparado, além de funcionar como substrato SERS também tem papel na extração do analito em solução aquosa.

Acreditamos que os demais substratos que não apresentaram atividade como substrato SERS também podem ser otimizados através de modificações em variáveis durante o processo de síntese, como tempo de aquecimento, proporção de nanotubos e acetato de prata e modificando-se o método de homogeneização da mistura.

Os estudos realizados neste trabalho permitiram a produção de um compósito capaz de ser utilizado como substrato SERS e auxiliar na extração do analito em meio aquoso. O estudo das propriedades e aplicações destes materiais tem recebido atenção ascendente na pesquisa, tanto de novos materiais quanto em métodos de intensificação do espectro Raman. A partir dos resultados obtidos neste estudo, tem-se uma nova perspectiva de aplicação para estes compósitos, pouco abordada, e promissora no campo de sensores de poluentes orgânicos poliaromáticos em meio aquoso, até mesmo para estudos *in situ* na detecção destas moléculas.

VI. REFERÊNCIAS

- ARAUJO, P. T.; DOORN, S. K.; KILINA, S.; TRETIAK, S.; EINARSSON, E.; MARUYAMA, S.; CHACHAM, H.; PIMENTA, M. A.; JORIO, A. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 6, p., 2007.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Routes towards separating metallic and semiconducting nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 841-855, 2005.
- BERGAMINI, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine applied to gold(III) determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n., p. 100-106, 2009.
- BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 1993.
- BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 7, p. 601-608, 2012.
- BROWN, S. D. M.; JORIO, A.; CORIO, P.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; KNEIPP, K. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 63, n. 15, p. 155414, 2001.
- BROWN, S. D. M.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. art. no.-073403, 2001.
- CANO-MARQUEZ, A. G.; RODRIGUEZ-MACIAS, F. J.; CAMPOS-DELGADO, J.; ESPINOSA-GONZALEZ, C. G.; TRISTAN-LOPEZ, F.; RAMIREZ-GONZALEZ, D.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, M.; VEGA-CANTU, Y. I. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1527-1533, 2009.
- CHEN, C.; OGINO, A.; WANG, X.; NAGATSU, M. Plasma treatment of multiwall carbon nanotubes for dispersion improvement in water. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 13, p., 2010.
- CHEN, Z.; THIEL, W.; HIRSCH, A. Reactivity of the Convex and Concave Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 1, p. 93-97, 2003.
- CHIEN, Y.-M.; LEFEVRE, F.; SHIH, I.; IZQUIERDO, R. A solution processed top emission OLED with transparent carbon nanotube electrodes. **Nanotechnology**, v. 21, n. 13, p., 2010.
- CONTURBIA, G.; VINHAS, R. D. C. G.; LANDERS, R.; VALENTE, G. M. S.; BARANAUSKAS, V.; NOGUEIRA, A. F. Single-wall carbon nanotubes chemically modified with cysteamine and their application in polymer solar cells: Influence of the chemical modification on device performance. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 5850-5859, 2009.

- COSTA, J. C. S.; CORIO, P.; CAMARGO, P. H. C. Silver-gold nanotubes containing hot spots on their surface: facile synthesis and surface-enhanced Raman scattering investigations. **RSC Advances**, v. 2, n. 26, p. 9801-9804, 2012.
- CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman-scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II**, v. 75, n., p. 790-798, 1979.
- DAI, H. J. Carbon nanotubes: Opportunities and challenges. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 218-241, 2002.
- DAVIS, J. J.; COLES, R. J.; HILL, H. A. O. Protein electrochemistry at carbon nanotube electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 440, n. 1-2, p. 279-282, 1997.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- DILLON, A. C.; PARILLA, P. A.; ALLEMAN, J. L.; GENNETT, T.; JONES, K. M.; HEBEN, M. J. Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band. **Chemical Physics Letters**, v. 401, n. 4-6, p. 522-528, 2005.
- DIMITRIJEVIC, S.; WITHERS, J. C.; MAMMANA, V. P.; MONTEIRO, O. R.; AGER, J. W.; BROWN, I. G. Electron emission from films of carbon nanotubes and *ta*-C coated nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 17, p. 2680-2682, 1999.
- DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.; SAITO, R. Carbon nanotubes. **Physics World**, v. 11, n. 1, p. 33-38, 1998.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; SOUZA, A. G.; SAITO, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2043-2061, 2002.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SUGIHARA, K.; SPAIN, I. L.; A., G. H. **Graphite Fibers and Filaments**. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 382 p.
- DUMEE, L. F.; SEARS, K.; SCHUETZ, J.; FINN, N.; HUYNH, C.; HAWKINS, S.; DUKE, M.; GRAY, S. Characterization and evaluation of carbon nanotube Bucky-Paper membranes for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 351, n. 1-2, p. 36-43, 2010.
- DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 208 p.
- FAGAN, S. B.; FILHO, A. G. S.; FILHO, J. M.; CORIO, P.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic properties of Ag- and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 406, n. 1-3, p. 54-59, 2005.

- FAN, S. S.; CHAPLINE, M. G.; FRANKLIN, N. R.; TOMBLER, T. W.; CASSELL, A. M.; DAI, H. J. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. **Science**, v. 283, n. 5401, p. 512-514, 1999.
- FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Twenty years of SERS. **Quimica Nova**, v. 22, n. 4, p. 541-552, 1999.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000.
- FLEISCHM, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLA, A. Raman-spectra from electrode surfaces. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v., n. 3, p. 80-81, 1973.
- GHEITH, M. K.; PAPPAS, T. C.; LIOPO, A. V.; SINANI, V. A.; SHIM, B. S.; MOTAMEDI, M.; WICKSTED, J. P.; KOTOV, N. A. Stimulation of neural cells by lateral currents in conductive layer-by-layer films of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 22, p. 2975-2979, 2006.
- GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362-1395, 2010.
- GOLIKAND, A. N.; LOHRASBI, E.; MARAGHEH, M. G.; ASGARI, M. Carbon nanotube supported Pt-Pd as methanol-resistant oxygen reduction electrocatalysts for enhancing catalytic activity in DMFCs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2421-2431, 2009.
- GRAUPNER, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 6, p. 673-683, 2007.
- GRAUPNER, R.; ABRAHAM, J.; VENCELOVA, A.; SEYLLER, T.; HENNRICH, F.; KAPPES, M. M.; HIRSCH, A.; LEY, L. Doping of single-walled carbon nanotube bundles by Bronsted acids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 24, p. 5472-5476, 2003.
- HADDAD, R.; HOLZINGER, M.; MAAREF, A.; COSNIER, S. Pyrene functionalized single-walled carbon nanotubes as precursors for high performance biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7800-7803, 2010.
- HERBST, M. H.; MACEDO, M. L. F.; ROCCO, A. M. Technology of carbon nanotubes: Trends and perspectives of a multidisciplinary area. **Quimica Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.
- INOUE, F.; ANDO, R. A.; CORIO, P. Raman evidence of the interaction between multiwalled carbon nanotubes and nanostructured TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 6, p. 1379-1383, 2011.

- JEET, K.; JINDAL, V. K.; BHARADWAJ, L. M.; AVASTHI, D. K.; DHARAMVIR, K. Damaged carbon nanotubes get healed by ion irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 3, p., 2010.
- JIANG, H.-J.; ZHAO, Y.; YANG, H.; AKINS, D. L. Synthesis and electrochemical properties of single-walled carbon nanotube-gold nanoparticle composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2-3, p. 879-883, 2009.
- JURASEKOVA, Z.; DOMINGO, C.; GARCIA-RAMOS, J. V.; SANCHEZ-CORTES, S. Adsorption and catalysis of flavonoid quercetin on different plasmonic metal nanoparticles monitored by SERS. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 12, p. 1913-1919, 2012.
- KAH, M.; ZHANG, X.; JONKER, M. T. O.; HOFMANN, T. Measuring and Modeling Adsorption of PAHs to Carbon Nanotubes Over a Six Order of Magnitude Wide Concentration Range. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 14, p. 6011-6017, 2011.
- KAMBHAMPATI, P.; CHILD, C. M.; CAMPION, A. On the role of charge-transfer resonances in the chemical mechanism of surface-enhanced Raman scattering. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 92, n. 23, p. 4775-4780, 1996.
- KARACHEVTSEV, V. A.; STEPANIAN, S. G.; GLAMAZDA, A. Y.; KARACHEVTSEV, M. V.; EREMENKO, V. V.; LYTVYN, O. S.; ADAMOWICZ, L. Noncovalent Interaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with 1-Pyrenebutanoic Acid Succinimide Ester and Glucoseoxidase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 43, p. 21072-21082, 2011.
- KELLER, N.; VIEIRA, R.; NHUT, J.-M.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J. New catalysts based on silicon carbide support for improvements in the sulfur recovery: New silicon carbide nanotubes as catalyst support for the trickle-bed H₂S oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n., p. 514-519, 2005.
- KIM, J. M.; CHOI, W. B.; LEE, N. S.; JUNG, J. E. Field emission from carbon nanotubes for displays. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3-6, p. 1184-1189, 2000.
- KLEINMAN, S. L.; FRONTIERA, R. R.; HENRY, A.-I.; DIERINGER, J. A.; VAN DUYN, R. P. Creating, characterizing, and controlling chemistry with SERS hot spots. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 1, p. 21-36, 2013.
- KLEINMAN, S. L.; RINGE, E.; VALLEY, N.; WUSTHOLZ, K. L.; PHILLIPS, E.; SCHEIDT, K. A.; SCHATZ, G. C.; VAN DUYN, R. P. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Crystal Violet Isotopologues: Theory and Experiment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 11, p. 4115-4122, 2011.
- KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; OBRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C-60 - Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.
- KUDELSKI, A. Raman studies of rhodamine 6G and crystal violet sub-monolayers on electrochemically roughened silver substrates: Do dye molecules adsorb preferentially on highly SERS-active sites? **Chemical Physics Letters**, v. 414, n. 4-6, p. 271-275, 2005.
- KUDELSKI, A. Raman spectroscopy of surfaces. **Surface Science**, v. 603, n. 10-12, p. 1328-1334, 2009.

- KWON, Y.-H.; SOWOIDNICH, K.; SCHMIDT, H.; KRONFELDT, H.-D. Application of calixarene to high active surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates suitable for in situ detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 8, p. 1003-1009, 2012.
- LE GOFF, A.; ARTERO, V.; JOUSSELME, B.; TRAN, P. D.; GUILLET, N.; METAYE, R.; FIIHRI, A.; PALACIN, S.; FONTECAVE, M. From hydrogenases to noble metal-free catalytic nanomaterials for H₂ production and uptake. **Science**, v. 326, n. 5958, p. 1384-1387, 2009.
- LIN, Y.; WATSON, K. A.; FALLBACH, M. J.; GHOSE, S.; SMITH, J. G., JR.; DELOZIER, D. M.; CAO, W.; CROOKS, R. E.; CONNELL, J. W. Rapid, solventless, bulk preparation of metal nanoparticle-decorated carbon nanotubes. **Acs Nano**, v. 3, n. 4, p. 871-884, 2009.
- LIU, J.; RINZLER, A. G.; DAI, H. J.; HAFNER, J. H.; BRADLEY, R. K.; BOUL, P. J.; LU, A.; IVERSON, T.; SHELIMOV, K.; HUFFMAN, C. B.; RODRIGUEZ-MACIAS, F.; SHON, Y. S.; LEE, T. R.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Fullerene pipes. **Science**, v. 280, n. 5367, p. 1253-1256, 1998.
- LIU, Z. F.; SHEN, Z. Y.; ZHU, T.; HOU, S. F.; YING, L. Z.; SHI, Z. J.; GU, Z. N. Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique. **Langmuir**, v. 16, n. 8, p. 3569-3573, 2000.
- LORDI, V.; YAO, N.; WEI, J. Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 733-737, 2001.
- LÖVESTAM, G.; RAUSCHER, H.; ROEBBEN, G.; KLÜTTGEN, B. S.; GIBSON, N.; PUTAUD, J.-P.; STAMM, H. Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes. EUR 24403 EN. Luxembourg: Publications Office of the European Union: 36 p. 2010.
- MEDJO, R. E. **Characterization of Carbon Nanotubes**. 2013.
- MONTEIRO, O. R.; MAMMANA, V. P.; SALVADORI, M. C.; AGER, J. W.; DIMITRIJEVIC, S. Microstructure and electron emission properties of films prepared from single-wall and multi-wall nanotubes containing powders. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 71, n. 2, p. 121-124, 2000.
- NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1105-1113, 2002.
- ODOM, T. W.; HUANG, J. L.; KIM, P.; LIEBER, C. M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 13, p. 2794-2809, 2000.
- PARK, T. J.; BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 141-154, 2006.
- PIMENTA, M. A.; DRESSSELHAUS, G.; DRESSSELHAUS, M. S.; CANCADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 11, p. 1276-1291, 2007.

- REDDY, A. L. M.; SHAIJUMON, M. M.; GOWDA, S. R.; AJAYAN, P. M. Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. **Nano Letters**, v. 9, n. 3, p. 1002-1006, 2009.
- REN, X.; CHEN, C.; NAGATSU, M.; WANG, X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 395-410, 2011.
- SAITO, R.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413-550, 2011.
- SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. The SERS effect in trace analysis: The role of nanostructured surfaces. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 805-810, 2006.
- SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; CORIO, P.; EL HABER, F.; LOUARN, G. Preparation and characterization of sers-active substrates: A study of the crystal violet adsorption on silver nanoparticles. **Quimica Nova**, v. 29, n. 2, p. 194-199, 2006.
- SHENG, P.; WU, S.; BAO, L.; WANG, X.; CHEN, Z.; CAI, Q. Surface enhanced Raman scattering detecting polycyclic aromatic hydrocarbons with gold nanoparticle-modified TiO₂ nanotube arrays. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 12, p. 2501-2505, 2012.
- SLOAN, J.; HAMMER, J.; ZWIEFKA-SIBLEY, M.; GREEN, M. L. H. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). **Chemical Communications**, v., n. 3, p. 347-348, 1998.
- SOUZA FILHO, A. G. D.; FAGAN, S. B. Functionalization of carbon nanotubes. **Quimica Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
- TALIN, A. A.; DEAN, K. A.; JASKIE, J. E. Field emission displays: A critical review. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 6, p. 963-976, 2001.
- TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 1105-1136, 2006.
- TOMÁNEK, D.; ENBODY, R. J. **Science and application of nanotubes**. Kluwer Academic/Plenum Pub., 2000.
- TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-&, 1970.
- UMBUZEIRO, G. A.; COLUCI, V. R.; HONORIO, J. G.; GIRO, R.; MORALES, D. A.; LAGE, A. S. G.; MAZZEI, J. L.; FELZENSZWALB, I.; SOUZA FILHO, A. G.; STEFANI, D.; ALVES, O. L. Understanding the interaction of multi-walled carbon nanotubes with mutagenic: Organic pollutants using computational modeling and biological experiments. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 437-446, 2011.
- WANG, X.; WANG, C.; CHENG, L.; LEE, S.-T.; LIU, Z. Noble metal coated single-walled carbon nanotubes for applications in surface enhanced Raman scattering imaging and photothermal therapy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7414-7422, 2012.

WEN, Y.; WANG, W.; ZHANG, Z.; XU, L.; DU, H.; ZHANG, X.; SONG, Y. Controllable and reproducible construction of a SERS substrate and its sensing applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 2, p. 523-526, 2013.

WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, v. 1, n. 2, p. 172-179, 2005.

WILDOER, J. W. G.; VENEMA, L. C.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; DEKKER, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, n. 6662, p. 59-62, 1998.

WILTSHIRE, J. G.; KHLOBYSTOV, A. N.; LI, L. J.; LYAPIN, S. G.; BRIGGS, G. A. D.; NICHOLAS, R. J. Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 386, n. 4-6, p. 239-243, 2004.

WONG, S. S.; JOSELEVICH, E.; WOOLLEY, A. T.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology. **Nature**, v. 394, n. 6688, p. 52-55, 1998.

WU, B.; ZHANG, J.; WEI, Z.; CAI, S. M.; LIU, Z. F. Chemical alignment of oxidatively shortened single-walled carbon nanotubes on silver surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 22, p. 5075-5078, 2001.

YANG, C. M.; PARK, J. S.; AN, K. H.; LIM, S. C.; SEO, K.; KIM, B.; PARK, K. A.; HAN, S.; PARK, C. Y.; LEE, Y. H. Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19242-19248, 2005.

ZHANG, J.; ZOU, H. L.; QING, Q.; YANG, Y. L.; LI, Q. W.; LIU, Z. F.; GUO, X. Y.; DU, Z. L. Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 16, p. 3712-3718, 2003.

ZHAO, H.-Z.; SUN, J.-J.; SONG, J.; YANG, Q.-Z. Direct electron transfer and conformational change of glucose oxidase on carbon nanotube-based electrodes. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1508-1514, 2010.

ZHAO, H.; FU, H.; TIAN, C.; REN, Z.; TIAN, G. Fabrication of silver nanoparticles/single-walled carbon nanotubes composite for surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, n. 2, p. 343-347, 2010.

VII. SÚMULA CURRICULAR

Leandro Holanda Fernandes de Lima

Nacionalidade: brasileiro

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Universidade de São Paulo – USP

Mestrado em Química

Cursando (2009-atual)

Pontifícia Universidade Católica - PUC

Pós-graduação em “Tecnologias Interativas Aplicadas à Educação”

Cursando (2013-atual)

Faculdade Oswaldo Cruz

Licenciatura em Química

2011

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Bacharel em Química

Título do TCC: “*Avaliação do lançamento de chorume em solos em função de alguns metais presentes no líquido antes e após a percolação*”

Orientadora: Profa. Dra. Sonia M. N. Gimenez

2005-2008

MONITORIA ACADÊMICA

Universidade de São Paulo (USP)

Disciplina: Química Inorgânica para o curso de Farmácia (Bacharelado)

1ºsem./2010

Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Disciplina: Química geral experimental para o curso de Química (Bacharelado)

2008

PESQUISA

Universidade de São Paulo – USP

Mestrado (dedicação exclusiva)

Projeto de pesquisa: “*Nanoestruturas a base de carbono*”

2009-atual

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: *“Avaliação do lançamento de chorume em solos em função de alguns metais presentes no líquido antes e após a percolação”*

2007-2008

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: *“Estudo da recuperação do mercúrio contido em lâmpadas fluorescentes através de diferentes metodologias”*

2007

Universidade Estadual de Londrina – UEL

Iniciação Científica (estágio)

Projeto de pesquisa: *“Adsorção de metais em solos de áreas reflorestadas”*

2006

IDIOMAS

- Nível avançado em inglês para leitura, escrita e conversação

CURSOS DE EXTENSÃO

VIBROS – Introdução a Espectroscopia

IQ-USP São Paulo

2009

Caracterização de Nanomateriais

SBQ Águas de Lindóia

2010

Simpósio de Educação em Química

Colégio Marista - Curitiba

ENEQ-2008

Cromatografia Viva. 2005.

Universidade Estadual de Londrina

XI Semana de Química –UEL

Gerenciamento de resíduos 2006

Universidade Estadual de Londrina

XII Semana da Química – UEL

Estratégias para amostragem e análise de água, sedimentos solo e atmosfera. 2007

Águas de Lindóia -SP

30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

LIMA, L. H. F.; CORIO, P.; IZUMI, C.M.S.

“APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE PRATA COMO SUBSTRATO SERS ATIVO APARA DETECÇÃO DO CRISTAL VIOLETA”

IN: 30 ENCONTRO DO INCT DE NANOMATERIAIS DE CARBONO, 2011.

ANAIS DO 30 ENCONTRO DO INCT DE NANOMATERIAIS DE CARBONO, 2011

LIMA, L. H. F. ; CORIO, P.

“APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA COMO SUBSTRATO SERS ATIVO.”

IN: 34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011.

ANAIS DA 34ª REUNIÃO ANUAL - SBQ, 2011.

LIMA, L. H. F. ; IZUMI, C. M. S. ; CORIO, P.

“SILVER NANOPARTICLE-CARBON NANOTUBE COMPOSITES: SURFACE-ENHANCED RAMAN EFFECT.” IN: 241ST ACS NATIONAL MEETING & EXPOSITION, 2011, ANEHEIM. **241ST ACS NATIONAL MEETING & EXPOSITION, 2011.**

LIMA, L. H. F.; CORIO, P.; IZUMI, C.M.S.

“NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO”

IN: 20 ENCONTRO DO INCT DE NANOMATERIAIS DE CARBONO, 2010.

ANAIS DO 30 ENCONTRO DO INCT DE NANOMATERIAIS DE CARBONO, 2011

LIMA, L. H. F.; CORIO, P.; IZUMI, C.M.S.

"ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS"

IN: 33ª REUNIÃO ANUAL - SBQ, 2010, ÁGUAS DE LINDÓIA.

ANAIS DA 33ª REUNIÃO ANUAL - SBQ. , 2010.

LIMA, L. H. F.; GIMENEZ, S. M. N., JACOB, J. M.

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO MERCÚRIO CONTIDO EM LÂMPADAS FLUORESCENTES ATRAVÉS DE DIFERENTES METODOLOGIAS IN: XVII EAIC- ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 2008, FOZ DO IGUAÇU.

ANAIS DO XVII EAIC. , 2008.

LIMA, L. H. F.; GARCIA, P. S.; GIMENEZ, S. M. N.

AVALIAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE DISPONIBILIZAÇÃO DE CHORUME EM SOLO ATRAVÉS DO ARRASTE DE

METAIS IN: XXIV SEMANA DA QUÍMICA, 2008, LONDRINA.

XVII SEMANA DA QUÍMICA. , 2008.

LANG, A. APARECIDA; GIMENEZ, S. M. N.; LIMA, L. H. F.; CORTEZ, C. MURA.

“ELEMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO CORPO HUMANO: UM NOVO ENFOQUE DA TABELA PERIÓDICA”

IN: XIV ENEQ, 2008, CURITIBA.

XIV ENEQ. , 2008.

CORAZZA, M.; LIMA, L. H. F.; YABE, M. J. S.; ABRÃO, T.

MÉTODO MONTE CARLO APLICADO À ANÁLISE DO TRANSPORTE DE COBRE EM SEDIMENTO DE RIO IN: XLVIII

CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2008, RIO DE JANEIRO.

ANAIS DO XLCIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. , 2008.

LIMA, L. H. F.; GARCIA, P. S.; GIMENEZ, S. M. N.
AVALIAÇÃO DA DISPONIBILIZAÇÃO DE CHORUME EM SOLO ATRAVÉS DO ARRASTE DE METAIS IN:
XV ENCONTRO
DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2007, *PONTA GROSSA*.
XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL., 2007.

LIMA, L. H. F.; ROCHA, C. G.; YABE, M. J. S.; GIMENEZ, S. M. N.
COMPORTAMENTO DE METAIS EM SOLO ÁCIDO DE DIFERENTES FRAGMENTOS FLORESTAIS
RELACIONADO À
MATÉRIA ORGÂNICA IN: 30ª REUNIÃO ANUAL - SBQ, 2007, *ÁGUAS DE LINDÓIA*.
ANAIS DA 30ª REUNIÃO ANUAL - SBQ., 2007.

ROCHA, C. G.; LIMA, L. H. F.; YABE, M. J. S.; GIMENEZ, S. M. N.
COMPORTAMENTO DE METAIS EM SOLO ÁCIDO DE DIFERENTES FRAGMENTOS FLORESTAIS
RELACIONADO À
MATÉRIA ORGÂNICA IN: XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 2007, *PONTA GROSSA*.
ANAIS DO XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL., 2007.

LIMA, L. H. F.; YABE, M. J. S.; PARRILHA, T. C. H.
MODELAGEM DE SISTEMA DE TRANSPORTE DE METAIS EM SEDIMENTO DE RIO APLICANDO O
MÉTODO
MONTE CARLO IN: XVI EAIC - ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, *MARINGÁ*.
ANAIS DO XVI EAIC., 2007.