

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**

**Pós-Graduação em Química**

**Mestrado em Química**

**Moyra Freitas Vieira**

**Síntese de nanopartículas de ouro e prata em matriz polimérica  
sobre substratos modificados por litografia de nanoimpressão**

**Juiz de Fora**

**2019**

**Moyra Freitas Vieira**

**Síntese de nanopartículas de ouro e prata em matriz polimérica  
sobre substratos modificados por litografia de nanoimpressão**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.  
Área de concentração: Inorgânica.

Orientador: Profª. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi

**Juiz de Fora  
2019**

Dedico este trabalho aos meus pais, Deise e João, pelo amor e apoio em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão por todo carinho, paciência, apoio e confiança.

Ao Paul Dore pelo carinho e compreensão.

À minha orientadora professora Dra. Celly M. S. Izumi pelos ensinamentos e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade e Dr. Antônio Sant'Ana pela contribuição no desenvolvimento do projeto.

Ao Dr. Humberto de Mello Brandão e a Dra. Camila Guimarães de Almeida da Embrapa Gado de Leite-Juiz de Fora (MG) pela colaboração na obtenção das medidas de Microscopia de Força Atômica.

Ao Carlos Alberto Rodrigues Costa do LNNano situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela ajuda na obtenção das medidas de Microscopia de Força Atômica e por me proporcionar o treinamento no equipamento.

Ao Dr. Bráulio S. Archanjo do INMETRO pela colaboração na obtenção das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão e por permitir que eu fosse treinada a manusear os equipamentos Tecnai e Magellan.

Aos meus amigos de laboratório: Álvaro, Bismark, Beatriz, Flávia, Linus, William e aos demais alunos do grupo LabNano.

Aos amigos da Universidade: Davi, Eduarda, Gabriel, Isabel, Jefferson e Tamires.

Aos órgãos de fomento: FAPEMIG, UFJF, CNPq.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância”

Hipócrates

## RESUMO

Este trabalho aborda o estudo da síntese, organização e caracterização de nanopartículas de prata (AgNPs) empregando o copolímero poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina) (PS-*b*-P2VP) em substratos de vidro modificados por litografia de nanoimpressão ( $\mu$ CP). Investigamos ainda a deposição de nanopartículas de ouro (AuNPs) sobre filmes de PS-*b*-P2VP. Estes sistemas foram utilizados como substrato SERRS empregando o Azul do Nilo e o IR-820 como moléculas prova. Como ferramentas para a caracterização dos filmes finos foram empregadas as técnicas: espectroscopia eletrônica no UV-VIS, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os substratos de vidro quimicamente modificados foram preparados por  $\mu$ CP. Uma solução de octadeciltriclorosilano (OTS) foi depositada seletivamente sobre um substrato de vidro utilizando um carimbo de PDMS preparado a partir das ranhuras de um CD, criando regiões de hidrofobicidade diferentes com a finalidade de orientar a organização das cadeias do PS-*b*-P2VP. A microscopia AFM foi empregada na caracterização destes substratos.

Foram utilizados PS-*b*-P2VP de diferentes composições na síntese *in situ* de AgNPs sobre substratos modificados por  $\mu$ CP. As imagens AFM dos filmes de AgNP/PS-*b*-P2VP produzidos em substratos não modificados e modificados por  $\mu$ CP demonstraram a importância da modificação, da massa molecular dos copolímeros e do aquecimento na organização, morfologia e propriedades ópticas dos filmes. Foi observado que os filmes produzidos sobre substratos modificados por  $\mu$ CP apresentaram nanopartículas multifacetadas e bem dispersas quando comparados a filmes produzidos em substratos não modificados. Os espectros de absorção no UV-VIS mostraram que apenas os filmes produzidos sobre substratos modificados por  $\mu$ CP apresentaram uma banda característica de cristal fotônico devido à organização em microfases do PS-*b*-P2VP.

AuNPs foram sintetizadas e posteriormente depositadas sobre filmes de PS-*b*-P2VP com diferentes tratamentos. Os tratamentos empregados foram: imersão do filme de PS-*b*-P2VP em etanol ou água e tratamento térmico. No intuito de verificar a importância dos tratamentos na deposição e propriedades ópticas das AuNPs também foram sintetizados filmes em que o copolímero não passou por nenhum tratamento. Ao compararmos os filmes produzidos notou-se que o tratamento com etanol induziu uma deposição mais homogênea de AuNPs sobre a superfície do vidro e que o tratamento térmico gerou um filme de PS-*b*-P2VP com morfologia giróide, onde as AuNPs se depositaram preferencialmente nos microdomínios referente ao bloco P2VP.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro. Nanopartículas de prata. Copolímeros em dibloco. Poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina). Litografia de nanoimpressão.

## ABSTRACT

This work presents the study of synthesis, organization, and characterization of silver nanoparticles (AgNPs) in modified substrates by microcontact-printing ( $\mu$ CP) using the copolymer polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP). The deposition of gold nanoparticles (AuNPs) over PS-*b*-P2VP films was also investigated. The SERRS activity of these systems were tested with two dye molecules, IR-820 and Blue of Nile. The nanocomposite thin films were characterized by electronic UV-VIS spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Prepatterned chemically heterogeneous glass substrates were prepared by  $\mu$ CP, to which octadecyltrichlorosilane (OTS) solution was selectively transferred using a PDMS stamp with periodic microscale stripes that were obtained from a CD, creating regions with different hydrophilicity. These OTS-patterned substrates have the purpose of directing the assembly of the domains of the PS-*b*-P2VP. AFM was used for the characterization of these substrates. PS-*b*-P2VP, with different compositional ratios of PS to P2VP, was used for the *in situ* synthesis of AgNPs on prepatterned substrates (which were prepared using  $\mu$ CP). The AFM images of the AgNP/PS-*b*-P2VP films reveal the importance of the modification of the substrate, the molecular weight of the copolymer, and heating, in the assembly, morphology and optical properties of the films. It was observed that multifaceted nanoparticles dispersed well in the films *spin-coated* onto the prepatterned substrates when compared with the films spin-coated in bare glass substrates. The UV-VIS absorption spectra show that the stop band is only detected in the films spin-coated onto the prepatterned substrates, because of the microphases organization of the PS-*b*-P2VP.

AuNPs were synthesized and then deposited onto the PS-*b*-P2VP films with different treatments. The following treatments were applied: immersion of the film in ethanol or water for 10 min, and thermal treatment. To verify the importance of the treatment in the adsorption and optical properties of the AuNPs, synthesized films without any prior treatment were also used. When comparing the prepared films, it was noticed that the ethanol treatment induced a more homogeneous adsorption of the AuNPs onto the glass substrate and that the thermal treatment created a PS-*b*-P2VP film with gyroid morphology, where the AuNPs were deposited preferentially in the P2VP microdomains.



Key-words: Gold nanoparticles. Silver nanoparticles. Diblock copolymers. Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine). Nanolithography.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação de objetos em escalas nanométrica e micrométrica.....	13
Figura 2 - Aspecto da taça de Licurgo quando: (a) a luz é refletida e (b) a luz é transmitida..	14
Figura 3 - Esquema do fenômeno de LSPR. ....	15
Figura 4 - Esquema dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.....	17
Figura 5 - Esquema representativo de diferentes tipos de copolímeros (os círculos de diferentes cores representam os diferentes monômeros).....	20
Figura 6 - Estruturas químicas de alguns copolímeros em dibloco.....	21
Figura 7 - Principais morfologias de filmes finos de di-BC anfifílicos.....	21
Figura 8 - Esquema da propagação de luz em um filme com estruturas periódicas de diferentes índices de refração. ....	23
Figura 9 - (a) UV-VIS das microesferas PS- <i>b</i> -P2VP com diferentes concentrações de etanol e (b) suas respectivas imagens de microscópio óptico. ....	24
Figura 10 - Micrografias eletrônicas de transmissão das microesferas de PS- <i>b</i> -P2VP: (a) sem adição de etanol e (b) após tratamento com etanol 80 %v/v (os microdomínios referente ao bloco P2VP estão representados pela cor roxa).....	25
Figura 11 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos filmes de PtBA- <i>b</i> -PEO com NPs de ZrO <sub>2</sub> de concentração igual a: (a) 20 %(m/v) e (b) 30 %(m/v) e (c) seus espectros UV-VIS..	26
Figura 12 - Micrografia e esquema representativo do filme de PS- <i>b</i> -PEP com nanocristais de ouro e sílica. As AuNPs encontram-se na interface entre os microdomínios e as NPs de sílica no centro do microdomínio referente ao PEP. R <sub>1</sub> = C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> e R <sub>2</sub> = (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	27
Figura 13 - Trilhas ópticas do CD. ....	29
Figura 14 - Estruturas químicas do (a) PDMS e do (b) OTS. ....	29
Figura 15 - Esquema de $\mu$ CP utilizando OTS em substrato tratado com solução piranha.....	30
Figura 16 - Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.....	31
Figura 17 - Preparo do carimbo de PDMS. ....	35
Figura 18 - Preparação do substrato de vidro.....	36
Figura 19 - Esquema da preparação da solução de Ag <sup>+</sup> /PS- <i>b</i> -P2VP.....	36
Figura 20 - Formação de filmes finos de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> em substrato não modificado. ....	38
Figura 21 - Formação de filmes finos de AgNP/PS- <i>b</i> -P2VP em substrato modificado.....	38
Figura 22 - Síntese de AuNPs.....	39

Figura 23 - (a) Micrografia eletrônica de varredura, (b) imagem de AFM e (c) perfil topográfico da película metálico do CD. ....	40
Figura 24 - (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) perfil topográfico da superfície do vidro modificado.....	41
Figura 25 - Imagens TEM das soluções de copolímero: (a) PS <sub>1250</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>1285</sub> , (b) PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> (c) PS <sub>281</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>157</sub> e (d) PS <sub>154</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>33</sub> . ....	42
Figura 26 - Microscopia de força atômica dos filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) aquecido a 150 °C; (c) espectros UV-VIS desses filmes. ....	43
Figura 27 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C; (c) espectros UV-VIS desses filmes. ....	44
Figura 28 - Imagens AFM dos filmes de copolímero PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento a 150 °C; (c) perfil topográfico do filme da Figura 28b. ....	44
Figura 29 - Esquema representativo da formação de ilhas de P2VP em uma matriz de PS.....	45
Figura 30 - Espectro UV-VIS do filme de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> sobre substrato modificado e aquecimento a 150 °C.....	46
Figura 31 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento, (b) com aquecimento de 150 °C e (c) perfil topográfico do filme da Figura 31b. ....	47
Figura 32 - Espectro UV-VIS do filme de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado. ....	48
Figura 33 - Microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> produzidos via spin-coating utilizando velocidade de 3000 rpm e aquecimento de 150 °C por: (a) 30 min, (b) 1,0 h, (c) 1,5h e (d) 2,0 h. ....	49
Figura 34 - Microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) produzidos via spin-coating utilizando velocidade de 6000 rpm e aquecimento de 150 °C por: (a) 30 min, (b) 1,0 h, (c) 1,5h e (d) 2,0 h. ....	49
Figura 35 - Espectros UV-VIS dos filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) produzidos via <i>spin-coating</i> utilizando velocidade de (a) 3000 rpm e (b) 6000 rpm. ....	50
Figura 36 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C; (c) espectros UV-VIS. ....	51

Figura 37 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS <sub>389-b</sub> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 % (m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C e (c) espectro UV-VIS da Figura 37b.....	52
Figura 38 - Imagem de microscopia de força atômica do filme de AgNP/PS <sub>389-b</sub> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 % (m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) perfil topográfico do filme. ..	53
Figura 39 - (a) Imagem de microscopia de força atômica do filme de AgNP/PS <sub>389-b</sub> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 % (m/v) sobre substrato modificado (a) com aquecimento de 150 °C e (b) espectros UV-VIS.....	54
Figura 40 - Histograma da distribuição de tamanho das estruturas formadas no filme PS <sub>389-b</sub> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 % (m/v) sobre substrato modificado e com aquecimento a 150 °C.....	54
Figura 41 - (a) Espectro de absorção da solução aquosa IR-820, (b) espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS <sub>389-b</sub> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 % (m/v) sobre substrato modificado e Raman do IR-820 1×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> sólido; (c) estrutura molecular do IR-820.....	56
Figura 42 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> e (b) AgNP/PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> e em substrato modificado: (c) PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> e (d) AgNP/PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> . ..	58
Figura 43 - Histograma da distribuição de tamanho das estruturas formadas no filme PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> com aquecimento a 150 °C.....	58
Figura 44 - Espectros de absorção dos filmes PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> e AgNP/PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> em substratos modificados e não modificados aquecidos a 150 °C. ....	59
Figura 45 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS <sub>1250-b</sub> -P2VP <sub>1286</sub> sobre substrato modificado e Raman do IR-820 1×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> sólido. ....	60
Figura 46 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> e (b) AgNP/PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> e em substrato modificado: (c) PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> e (d) AgNP/PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> . ....	61
Figura 47 - Espectros de absorção dos filmes PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> e AgNP/PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> em substratos modificados e não modificados aquecidos a 150 °C. ....	62
Figura 48 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS <sub>154-b</sub> -P2VP <sub>33</sub> em substrato modificado e Raman do IR-820 1×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> sólido. ....	63
Figura 49 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> e (b) AgNP/PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> e em substrato modificado: (c) PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> , (d) AgNP/PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> e (e) imagem da fase do filme da figura 49d. ..	64
Figura 50 - Espectros de absorção dos filmes PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> e AgNP/PS <sub>281-b</sub> -P2VP <sub>157</sub> em substratos modificados e não modificados aquecidos a 150 °C. ....	65

Figura 51 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS <sub>154</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>33</sub> sobre substrato modificado, Raman do IR-820 $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> sólido. ....	66
Figura 52 - Micrografia eletrônica de transmissão da solução coloidal de ouro. ....	67
Figura 53 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> sem tratamento: (a) 1h, (b) 2 h e (c) 18 h. ....	68
Figura 54 - Espectros de absorção dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> sem tratamento comparados com o espectro da solução coloidal de Au. ....	69
Figura 55 - Esquema representativo do rompimento das micelas do filme de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> pela solução coloidal de Au. ....	69
Figura 56 - (a) Espectro UV-VIS, (b) espectro Raman e (c) estrutura química do Azul do Nilo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> . ....	70
Figura 57 - Espectros SERRS do Azul do Nilo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> sobre o filme de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> . ....	71
Figura 58 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> : (a) 1 h, (b) 2h e (c) 18 h. ....	72
Figura 59 - Esquema representativo da modificação do filme de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> por etanol. ....	72
Figura 60 - Espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> e do coloide de Au. ....	73
Figura 61 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> e o espectro Raman do IR-820 $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> sólido. ....	74
Figura 62 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> tratados com água: (a) 1h, (b) 2 h e (c) 18 h. ....	75
Figura 63 - Esquema representativo da abertura parcial das micelas do filme de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> utilizando água. ....	75
Figura 64 - Espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> tratados com água comparados com espectro de absorção da solução coloidal de ouro. ....	76
Figura 65 - Espectros SERRS do Azul do Nilo sobre o filme de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> . ....	77
Figura 66 - Espectro de absorção no UV-VIS do filme de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> com tratamento térmico. ....	78
Figura 67 - Imagens de AFM do filme AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> com tratamento térmico. Modo topográfico a esquerda e modo de fase a direita. ....	79
Figura 68 - Espectros SERRS do IR-820 no filme de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> com tratamento térmico e Raman do IR-820 $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> . ....	79

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Lista dos regentes utilizados.....	33
-----------------------------------------------	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
AgNPs	Nanopartículas de prata
AuNPs	Nanopartículas de ouro
BC	Copolímero em bloco
CD	<i>Compact disk</i>
cmc	Concentração micelar crítica
CNPEM	Centro Nacional de pesquisa em Energia e Materiais
di-BC	Copolímero em dibloco
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LSPR	Ressonância de plasmon de superfície localizado
NPs	Nanopartículas
OTS	Octadeciltriclorosilano
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PS	Poliestireno
PS- <i>b</i> -P2VP	Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-vinilpiridina)
PTBA-B- <i>b</i> -PEO	Poli(acrilato de terc-butilo)- <i>b</i> -poli(oxietileno)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SERRS	Espectroscopia Raman intensificada por superfície
STM	Microscopia de corrente de tunelamento
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UV-VIS	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível
μCP	Nanoimpressão por microcontato

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1 Contextualização</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2 Nanopartículas metálicas</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3 Espalhamento Raman e Espalhamento Raman intensificado por superfície</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4 Nanocompósitos metal/polímero</b> .....	<b>19</b>
1.4.1 Copolímeros em dibloco anfífilicos .....	19
1.4.2 Cristais fotônicos .....	22
1.4.3 Síntese de NPs utilizando di-BC .....	26
<b>1.5 Nanofabricação</b> .....	<b>27</b>
<b>1.6 Microscopia de Força Atômica</b> .....	<b>30</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1 Objetivos específicos</b> .....	<b>32</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1 Reagentes</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2 Técnicas e equipamentos</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3 Métodos:</b> .....	<b>34</b>
3.3.1 Preparação da matriz a partir do CD .....	34
3.3.2 Carimbo de PDMS.....	34
3.3.3 Preparação do substrato de vidro.....	35
3.3.4 Síntese de nanopartículas de prata em filmes finos.....	36
3.3.4.1 <i>Preparação das soluções de Ag<sup>+</sup>/PS-b-P2VP</i> .....	36
3.3.4.2 <i>Deposição da solução de Ag<sup>+</sup>/PS-b-P2VP sobre substrato de vidro</i> .....	37
3.3.4.3 <i>Deposição da solução de Ag<sup>+</sup>/PS-b-P2VP sobre substrato modificado por <math>\mu</math>CP</i>	38
3.3.5 Síntese de nanopartículas de ouro .....	38
3.3.5.1 <i>Deposição de AuNPs em filmes finos</i> .....	39
3.3.6 Espectroscopia SERRS.....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1 Caracterização do CD</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2 Modificação do slide de vidro por <math>\mu</math>CP</b> .....	<b>40</b>



<b>4.3 Filmes finos de PS-<i>b</i>-P2VP .....</b>	<b>41</b>
4.3.1 Filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v).....	42
4.3.2 Filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) .....	43
4.3.3 Filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado.....	44
4.3.4 Filmes de PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado.....	46
<b>4.4 Filmes finos de AgNP/PS-<i>b</i>-P2VP .....</b>	<b>48</b>
4.4.1 Filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v).....	48
4.4.2 Filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v).....	51
4.4.3 Filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado.....	52
4.4.4 Filmes de AgNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado .....	53
4.4.5 Filmes de AgNP/PS <sub>1250</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>1286</sub> 0,05 %(m/v) .....	57
4.4.6 Filmes de AgNP/PS <sub>154</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>33</sub> 0,05 %(m/v).....	60
4.4.7 Filmes de AgNP/PS <sub>281</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>157</sub> 0,05 %(m/v).....	63
<b>4.5 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-<i>b</i>-P2VP<sub>381</sub> .....</b>	<b>66</b>
4.5.1 Caracterização das AuNPs.....	66
4.5.2 Filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> .....	67
4.5.3 Filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> tratados com etanol .....	71
4.5.4 Filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> tratados com água.....	74
4.5.5 Filmes de AuNP/PS <sub>389</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>381</sub> com tratamento térmico.....	77
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>80</b>
<b>6 PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>81</b>
<b>REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>82</b>

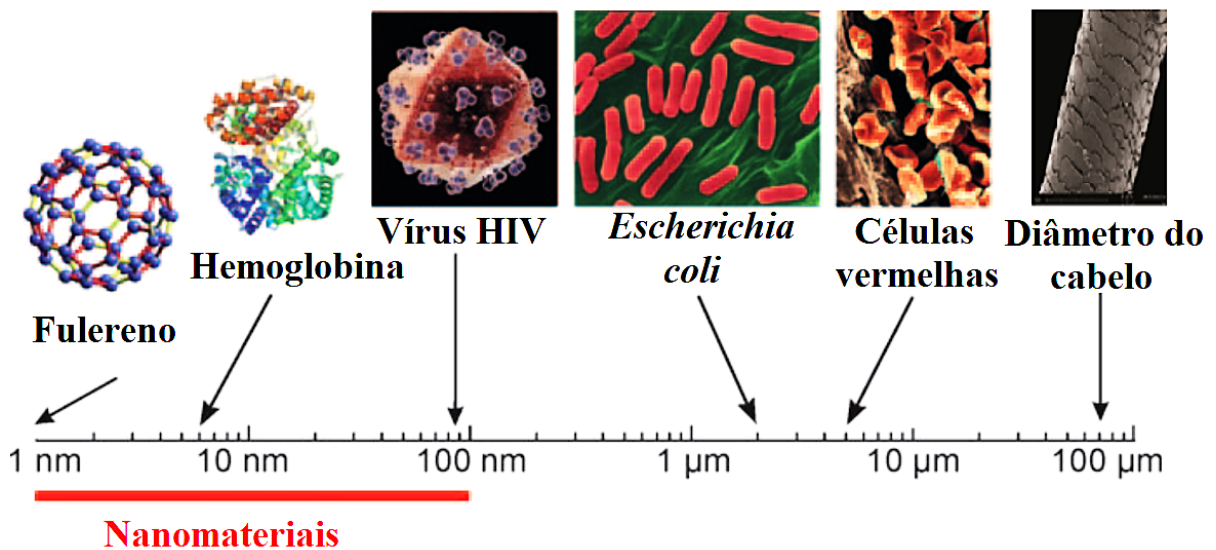
## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Contextualização

A nanociência é uma área da ciência que apresenta caráter interdisciplinar, englobando áreas de pesquisa como, por exemplo, a biologia, engenharia, física, medicina e química, apresentando aplicação em catálise, sensores, transporte de fármacos, etc. Devido ao grande investimento que tem sido feito na área, hoje a nanociência não se encontra restrita apenas a laboratórios de pesquisa, vários produtos comercializados apresentam esta tecnologia, como, por exemplo, pastas de dente, tintas, purificadores de água, entre outros (GOESMANN; FELDMANN, 2010).

O termo “Nano” é um prefixo grego e significa anão, de maneira que são considerados nanomateriais aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões na região nanométrica, ou seja, entre 1 a 100 nanômetros ( $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Para facilitar o entendimento da região nanométrica, a Figura 1 apresenta a comparação entre as dimensões de diferentes estruturas, como pode ser observado o diâmetro do cabelo é cerca de mil vezes maior do que o diâmetro do vírus HIV, o qual se encontra na faixa nanométrica (GOESMANN; FELDMANN, 2010).

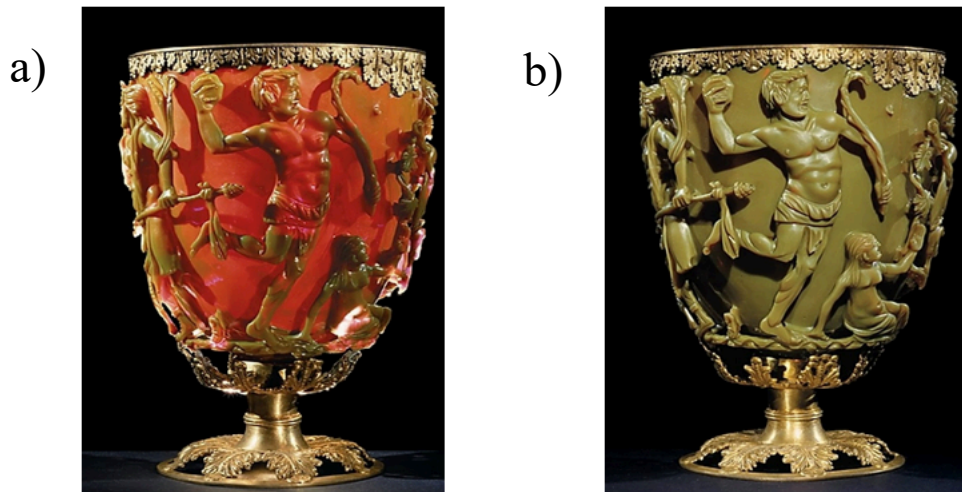
Figura 1 - Representação de objetos em escalas nanométrica e micrométrica.



Fonte: ADAPTADO DE GOESMANN; FELDMANN (2010)

O uso de partículas finamente divididas não é particularmente novo, pesquisadores demonstraram através de análises utilizando um microscópio eletrônico que a taça de Licurgo (Figura 2), datada do século IV *a.C.*, apresenta em sua constituição partículas de ouro e prata embebidas no vidro com diâmetro entre 50 a 70 nanômetros. A presença de nanopartículas (NPs) explica o fenômeno de diferença de coloração quando se observa a taça utilizando luz refletida (verde) ou transmitida (vermelha), tal mudança de coloração é derivada das propriedades ópticas e físico-químicas das NPs (GOESMANN; FELDMANN, 2010).

Figura 2 - Aspecto da taça de Licurgo quando: (a) a luz é refletida e (b) a luz é transmitida.



Fonte: ADAPTADO DE ASHBY; FERREIRA; SCHODEK (2009)

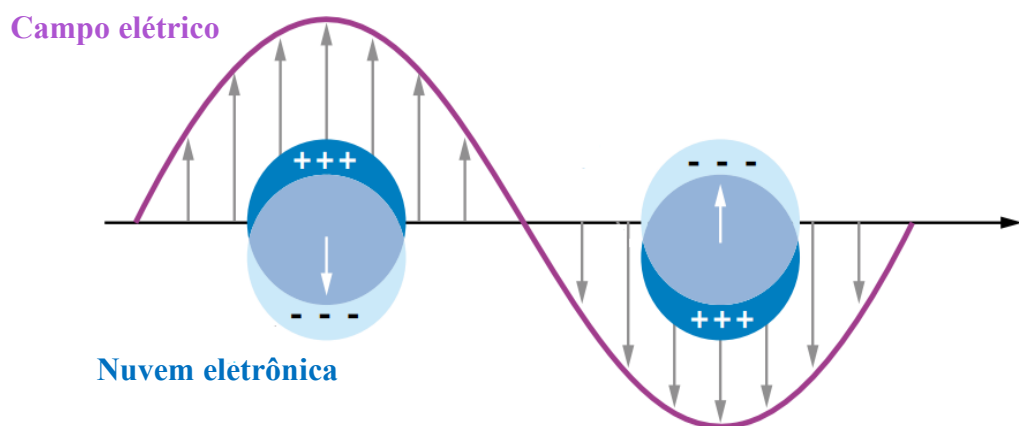
Com o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas para a caracterização de sistemas nanométricos, a partir do início do século XX, um número considerável de grupos de pesquisa vem se dedicando com maior profundidade ao estudo de materiais nanoestruturados, ocasionando um crescimento significativo de publicações na área da nanociência. Foi observado que as propriedades físico-químicas destes materiais que tanto intrigaram cientistas são decorrentes do tamanho reduzido e da grande área superficial destas partículas (MURTY et al., 2013).

## 1.2 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas de metais nobres, como ouro (AuNPs) e prata (AgNPs) possuem propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas que se encontram no limiar entre o estado sólido e atômico, ou seja, essas propriedades são dependentes do tamanho das partículas (GOESMANN; FELDMANN, 2010). Dentro deste contexto, as AuNPs e AgNPs possuem diversas aplicações como, por exemplo, em sensores, catálise e em dispositivos eletrônicos (CLUKAY et al., 2014).

Em 1857, Michael Faraday observou que apesar do ouro ser amarelo quando no estado “*bulk*”, uma dispersão coloidal de ouro (Au) apresentava uma coloração avermelhada que variava com a morfologia e o tamanho das NPs (FARADAY, 1857). Esta diversidade de cores está intrinsecamente relacionada ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR – do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*) que ocorre em consequência da interação da radiação eletromagnética com os elétrons de condução presentes nestas NPs, fazendo com que a nuvem eletrônica oscile com a mesma frequência dos comprimentos de onda incidentes, como pode ser observado na Figura 3 (WILLETS; VAN DUYNNE, 2007). Os plamons localizados de superfície concentram a radiação eletromagnética em dimensões menores que o comprimento de onda da radiação incidente permitindo uma alta intensificação do campo elétrico local (CHEN et al., 2014).

Figura 3 - Esquema do fenômeno de LSPR.



Fonte: ADAPTADO DE WILLETS; VAN DUYNNE (2007)

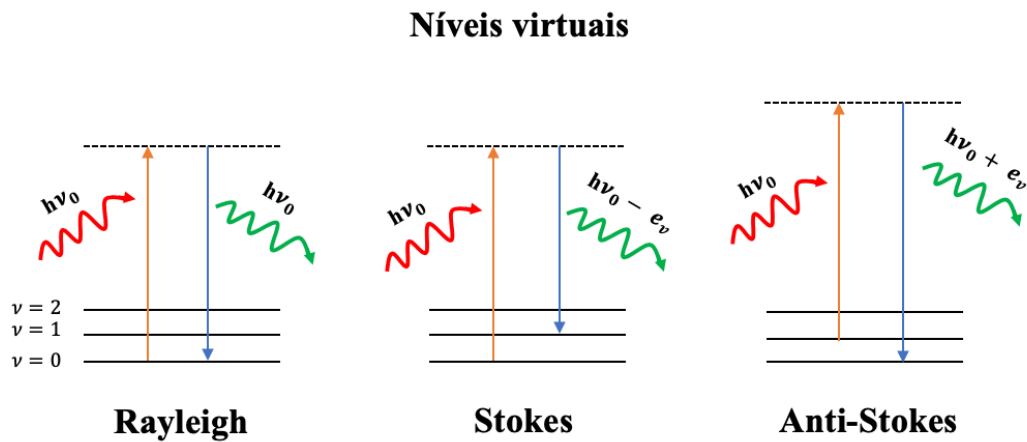
A espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) é uma técnica espectroscópica decorrente do LSPR, visto que a intensificação do sinal Raman está diretamente relacionada à intensificação do campo eletromagnético próximo as NPs que por sua vez depende da forma, tamanho, dispersão e natureza metálica das nanoestruturas (MAIER et al., 2007).

### 1.3 Espalhamento Raman e Espalhamento Raman intensificado por superfície

O efeito Raman foi primeiramente observado por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 (RAMAN; KRISHNAN,1928). Este efeito consiste no espalhamento inelástico da luz monocromática pela matéria, sendo a atividade relacionada à variação de momento de dipolo induzido,  $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$ , na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. O fóton de luz ao interagir com uma molécula pode ser espalhado elasticamente (espalhamento Rayleigh) ou inelasticamente, o qual pode ser classificado em espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

No espalhamento Stokes o fóton de energia  $h\nu_0$  sofre uma colisão com a molécula em seu estado fundamental, a qual passa para um estado virtual e logo em seguida decai para um estado vibracional de energia  $e_v$ , o fóton espalhado possui uma energia menor do que a do fóton incidente, ou seja,  $h\nu_0 - e_v$ . No caso do espalhamento anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado excitado e após a interação com o fóton decai para o nível fundamental, sendo a energia do fóton espalhado igual a  $h\nu_0 + e_v$ . Os mecanismos de espalhamento estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Esquema dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

O espalhamento Raman é um fenômeno de baixa intensidade devido à sua baixa seção de choque, de maneira que se torna de extrema importância qualquer efeito que seja capaz de intensificar o sinal Raman. Um destes processos de intensificação é o efeito SERS.

O efeito SERS foi primeiramente observado em 1973 por Fleischmann em seus estudos sobre interface/solução ao obter um espectro da piridina adsorvida em um eletrodo de prata com alta relação sinal/ruído (FLEISCHMANN; HENDRA; MCQUILLAN, 1974). Em geral, o efeito SERS apresenta uma intensificação de todo o espectro da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  vezes maior do que o observado no espalhamento Raman ordinário. Para explicar o porquê da intensificação do espalhamento Raman foram desenvolvidos dois modelos, o eletromagnético e o químico, sendo o fator de intensificação dado pela combinação desses efeitos (Le RU et al., 2009).

O mecanismo eletromagnético é decorrente do LSPR, assim, considerando a NP como uma esfera metálica em um meio com índice de refração igual a  $\varepsilon_0$  e o campo eletromagnético do laser como  $E_0$ , temos que o campo elétrico que se propaga sobre a superfície da partícula é dado pela expressão obtida por Mie em 1908 (Equação 1) (Le RU et al., 2009):

$$E = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 \quad \text{Equação 1}$$

Para que o campo elétrico seja o maior possível é necessário que o denominador da Equação 1 seja o mais próximo de zero, ou seja  $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$ . No caso de partículas metálicas

essa condição de ressonância será atingida quando a parte imaginária de  $\varepsilon(\omega)$  for aproximadamente zero e a parte real for  $-2\varepsilon_m$  (Le RU et al., 2009).

O valor da intensificação do campo elétrico local para um modo vibracional  $k$  é dada pela Equação 2:

$$I_k \propto |E_0|^2 \cdot |E_s|^2 (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_k)^4 \sum_{i,j} \overline{\alpha_{i,j}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $E_0$  e  $E_s$  são os campos elétricos das radiações incidente e espalhada,  $\nu_0$  e  $\nu_k$  são as frequências da radiação excitante e do modo vibracional e  $\alpha_{i,j}$  é o  $i, j$ -ésimo componente do tensor de polarizabilidade de transição para o modo  $k^2$ ,  $i$  e  $j$  são os eixos cartesianos  $x, y$  (Le RU et al., 2009).

Pela Equação 2 temos que o aumento da intensidade SERS é dependente da quarta potência do campo que se propaga sobre a superfície da partícula, o qual como já foi dito depende tanto do tamanho quanto da forma das NPs (ETCHEGOIN, 2009).

O outro mecanismo também utilizado para explicar o efeito SERS é o modelo químico. Neste efeito de intensificação é necessário que tanto a molécula quanto a superfície metálica possuam estados doadores e/ou receptores em uma distância que possibilite a transferência de elétrons por meio de fótons. Assim, quando há formação de complexo adsorbato/superfície ou simplesmente uma interação eletrostática entre eles criam-se novos estados eletrônicos que podem entrar em ressonância com a luz incidente, de maneira a intensificar o sinal Raman (MOSKOVITS, 2005).

Quanto a molécula é pré-ressonante com a linha de excitação utilizada, ou seja, a radiação excitante se situa na região de uma banda eletrônica, observa-se o efeito Raman Ressonante, onde certos modos vibracionais relacionados com a absorção são intensificados. Assim, ao combinarmos os efeitos Raman Ressonante e o efeito SERS é observado o efeito conhecido como efeito SERRS (SERRS – do inglês *Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*). A junção dos efeitos acarreta em uma intensificação do sinal que permite utilizar concentrações na ordem nanomolar (SALA, 2008).

A teoria de Mie é aplicável para partículas isoladas e de poucos nanômetros de diâmetro, fora da idealidade outros fatores também devem ser levados em consideração. No caso do acoplamento entre partículas, ou seja, a distância interpartículas é da ordem de  $d < 5R$ , onde  $R$  é o raio da partícula e  $d$  é a distância do centro de uma partícula a outro, observa-se no espectro UV-VIS o deslocamento do máximo de absorção para maiores comprimentos de onda e o

alargamento da banda. Para NPs não esféricas, como elipsoides ou bastonetes, observa-se no espectro um ombro em regiões de maiores energias (SANTOS et al., 2016).

Ainda que menores valores de frequência plasmônica indiquem maior sensibilidade devido a maior facilidade de polarização dos elétrons, permitindo que estes materiais sejam aplicados em sensores (JAIN; EL-SAYED, 2007), a formação de aglomerados cada vez maiores provoca a perda das propriedades físico-químicas dependentes do tamanho nanométrico. Para evitar a aglomeração demasiada das NPs utiliza-se matrizes poliméricas que também podem atuar como agentes redutores na síntese de NPs (WANG et al., 2013).

## **1.4 Nanocompósitos metal/polímero**

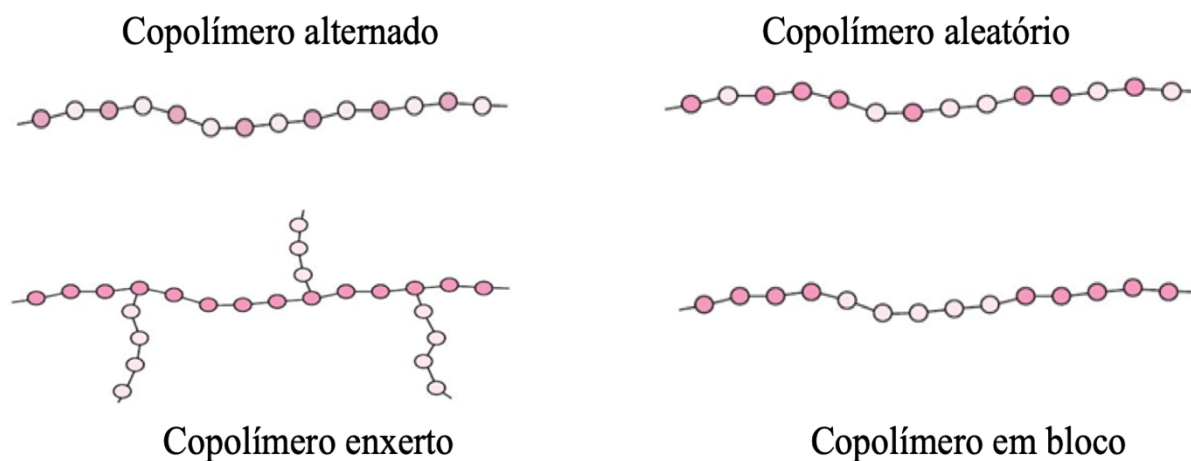
### **1.4.1 Copolímeros em dibloco anfifílicos**

A partir de 1930 os estudos na área de polímeros começaram a ser desenvolvidos e foram estabelecidos os principais fundamentos dessa ciência. O termo polímero possui origem nas palavras gregas poli (muitos) e meros (unidades), ou seja, polímeros são substâncias compostas por sequências de unidades repetitivas (monômeros) conectados, geralmente, por ligações covalentes (HARRIS, 1981).

Polímeros que possuem mais de um tipo de monômero em sua estrutura são denominados copolímeros. Existem várias categorias de copolímeros, a mais simples é aquela em que o copolímero é constituído por dois tipos de monômero diferentes. Esse pode ser dividido em copolímero aleatório, alternado, enxerto e em bloco, como mostrado na Figura 5.



Figura 5 - Esquema representativo de diferentes tipos de copolímeros (os círculos de diferentes cores representam os diferentes monômeros).

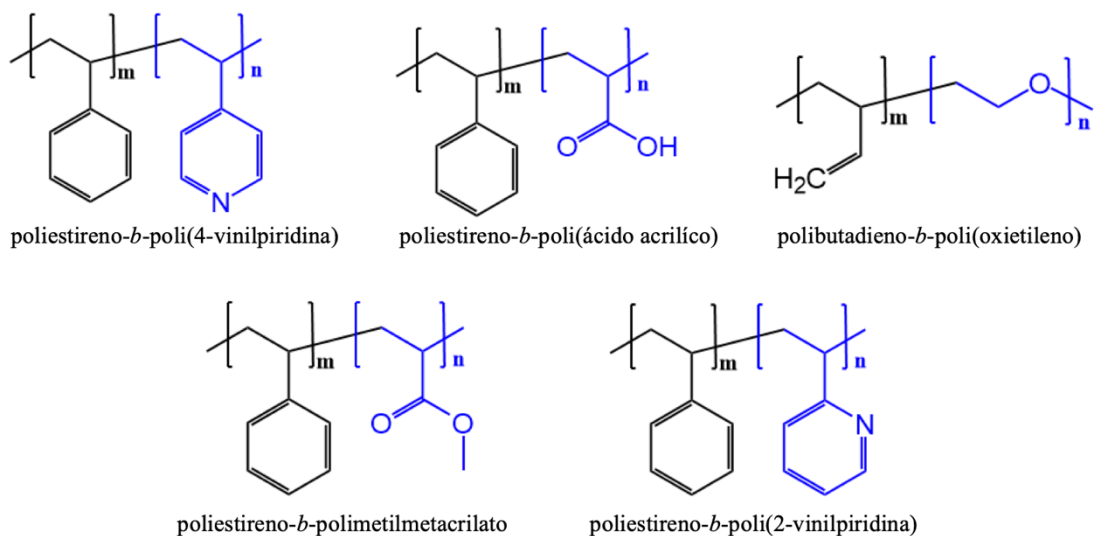


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Uma classe de polímero que vem sendo muito estudada são os copolímeros em bloco (BC – do inglês *block copolymer*), os quais são formados por dois ou mais fragmentos de homopolímeros conectados por ligações covalentes. No caso mais simples, ou seja, dois tipos de monômeros distintos, A e B, várias arquiteturas são possíveis como dibloco (AB), tribloco (ABA), pentabloco (ABABA), multibloco (AB)<sub>n</sub> entre outros (MASSIMO LAZZARI, GUOJUN LIU, 2007). Os BC são muito utilizados como agentes estabilizadores e redutores na síntese de NPs de prata e ouro, uma vez que estes têm demonstrado serem bons substratos para a síntese, ancoramento e dispersão das nanopartículas (MENEZES et al., 2012).

Dentre os BC, destacam-se os copolímeros em dibloco (di-BC) anfifílicos devido à diversidade de aplicações desses copolímeros, justificada pela capacidade desses de se auto-organizar em estruturas na escala nanométrica. A literatura vem reportando diversos trabalhos utilizando di-BC anfifílicos, dentre os mais importantes podemos citar: poliestireno-*b*-poli(4-vinilpiridina), poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico), polibutadieno-*b*-poli(oxietileno), poliestireno-*b*-polimetilmetacrilato e poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina) (PS-*b*-P2VP) (KARAYIANNI; PISPAS, 2016) (TORRISI; RUFFINO, 2019). A estrutura desses di-BC são mostradas na Figura 6.

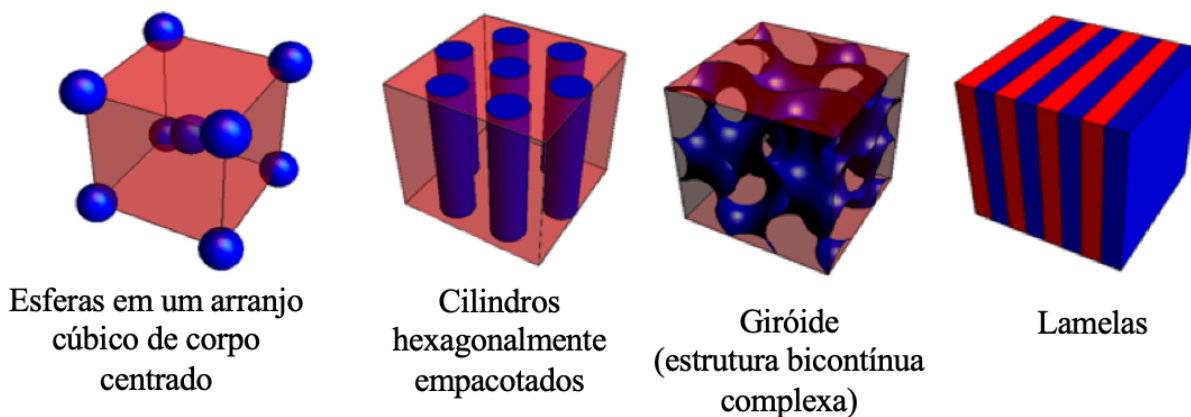
Figura 6 - Estruturas químicas de alguns copolímeros em dibloco.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Quando em filmes finos os di-BC são capazes de gerar estruturas como micelas esféricas, cilindros hexagonalmente empacotados, lamelas e estruturas bicontínuas complexas como giróides que são mostradas na Figura 7 (HAMLEY, 2003).

Figura 7 - Principais morfologias de filmes finos de di-BC anfífilicos.



Fonte: LODGE (2003)

O comportamento das fases nos di-BC anfífilicos é governado pela energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_{\text{mist}}$ ) entre os blocos que os constituem, a Equação para  $\Delta G_{\text{mist}}$  está descrita na Equação 3, onde  $\Delta H_{\text{mist}}$  e  $\Delta S_{\text{mist}}$  são a mudança em entalpia e em entropia, a temperatura constante, respectivamente (HAMLEY, 1998).

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} + T\Delta S_{mist} \quad \text{Equação 3}$$

Devido ao fato de o processo de mistura entre macromoléculas ser endotérmico,  $\Delta H_{mist}$  é positivo e favorável a separação de fases. Assim, o termo que permite que ocorra a mistura é o  $\Delta S_{mist}$ , porém o aumento na entropia não é significativo quando tratamos de materiais poliméricos, o que promove um  $\Delta G_{mist}$  desfavorável e conseqüentemente a formação de microfases (LINSE, 2000).

Sabendo que os filmes finos de di-BC anfifílicos tendem a uma separação de fase em escala nanométrica se faz necessário compreender os parâmetros que governam a simetria de equilíbrio que será formada, estes são o grau de polimerização (N), o parâmetro de Flory-Huggins ( $\chi$ ) e a fração molar do copolímero dada pela Equação 4 (LEIBLER L., 1980).

$$\varphi_A + \varphi_B = 1 \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\varphi_A$  é a fração molar do bloco A e  $\varphi_B$  é a fração molar do bloco B.

Tem-se que N é proporcional ao peso molecular, de maneira que quanto maior for o peso molecular menor será a solubilidade. Já o parâmetro de Flory-Huggins mede a incompatibilidade entre os dois blocos, ou seja, quanto maior for esse parâmetro maior será a segregação, assim, o produto  $N\chi$  determina o grau de segregação. Quando  $N\chi \leq 10$  o termo entrópico prevalece e o sistema se encontra em desordem, já para o caso de  $N\chi \geq 10$ , o termo dominante é o entálpico e tem-se a formação de microfases (LINSE, 2000).

Além disso, foi observado a dependência de  $\chi$  com a temperatura ( $\chi \sim 1/T$ ), ou seja, em um processo de resfriamento de um di-BC, inicialmente, a uma temperatura elevada, acarreta na separação de fases (DENG et al., 2003). E por último, tem-se que a variação entre as frações do copolímero implica na variação de morfologia (HADJICHRISTIDIS; PITSIKALIS; IATROU, 2005).

#### 1.4.2 Cristais fotônicos

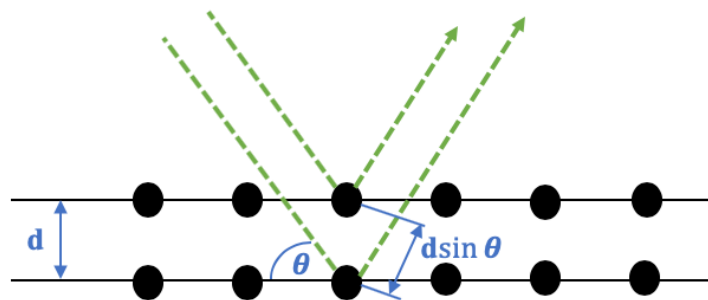
Em 1987, Yablonovitch e John propuseram, separadamente, o conceito de cristal fotônico, os quais são nanoestruturas periódicas construídas com materiais de diferentes índices de refração que promove a proibição total ou parcial da propagação da luz visível (YABLONOVITCH, 1987) (JOHN, 1987). Desde então foram sugeridos dois modos para síntese de cristais fotônicos: *top-down*, como por exemplo a litografia e o processo *bottom-up*

que emprega a capacidade de auto-organização dos polímeros, sendo os BC capazes de formar estruturas com microdomínios periódicos com uma, duas ou até três dimensões (DENG et al., 2003).

Este fenômeno ocorre devido à organização do copolímero em padrões periódicos de índice de refração em escala próxima ao comprimento de onda da luz. Assim, quando uma onda eletromagnética incide sobre este material, múltiplas reflexões irão ocorrer, seguindo a lei de Bragg (Equação 5), de maneira que a luz não é capaz de propagar, ou seja, a periodicidade da rede faz surgir *bandgaps*, intervalos de energia onde nenhum elétron pode penetrar (Figura 8).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equação 5}$$

Figura 8 - Esquema da propagação de luz em um filme com estruturas periódicas de diferentes índices de refração.



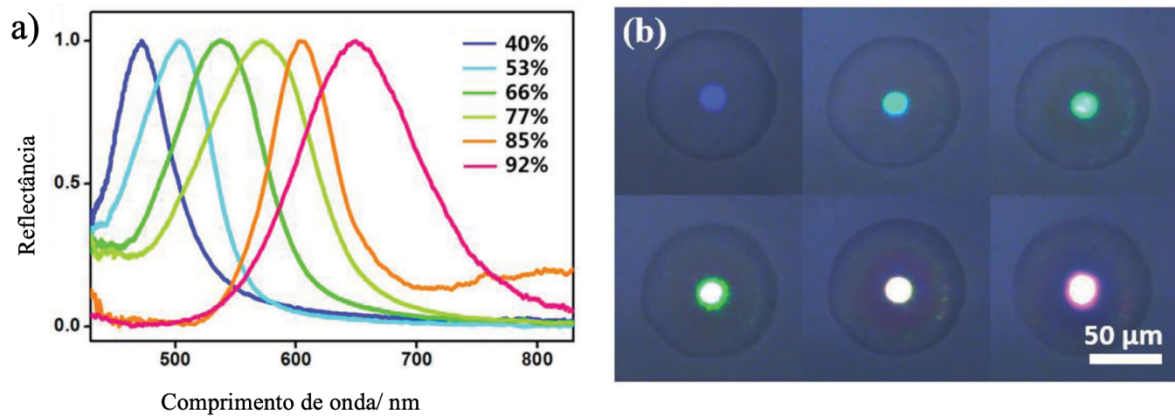
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Na Equação 5, tem-se que  $d$  é a distância entre as estruturas periódicas,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe de luz e a estrutura,  $n$  é o um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente (COWLEY,1995).

Como a auto-organização de BC é termodinamicamente favorável e as estruturas formadas são de fácil processamento, esta tem sido a rota de síntese mais utilizada na construção de cristais fotônicos. Yang e colaboradores desenvolveram cristais fotônicos utilizando o BC PS-*b*-P2VP com morfologia esférica empregando a técnica microfluídica e auto-organização confinada. Na Figura 9 é possível observar que com o aumento da concentração de etanol no meio há uma mudança gradual da coloração da parte central das microesferas de PS-*b*-P2VP que é refletido no deslocamento do máximo de reflexão para maiores comprimentos de onda. Isso ocorre porque o etanol possui maior afinidade pelo bloco P2VP, o que ocasiona o inchaço

das microesferas de PS-*b*-P2VP e conseqüentemente, a modificação das propriedades de cristal fotônico dos filmes (YANG et al., 2018).

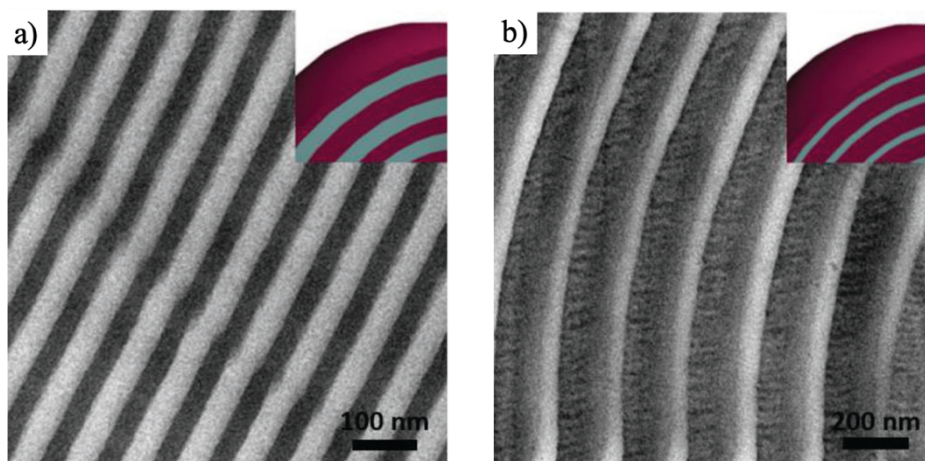
Figura 9 - (a) UV-VIS das microesferas PS-*b*-P2VP com diferentes concentrações de etanol e (b) suas respectivas imagens de microscópio óptico.



Fonte: YANG et al. (2018)

A Figura 10 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – do inglês *Transmission electron microscopy*) das microesferas de PS-*b*-P2VP, sendo possível observar as modificações estruturais que ocorrem com a adição de etanol. Ao compararmos as imagens da microesfera antes do tratamento etanol (Figura 10a) e após a adição de etanol 80 %v/v (Figura 10b), observa-se o inchaço dos microdomínios referentes ao bloco P2VP. A mudança da espessura das estruturas periódicas gera uma alteração na diferença entre os índices de refração dos microdomínios, de maneira que se observa no espectro UV-VIS um deslocamento do máximo de reflexão para maiores comprimentos de onda (Figura 9a) (YANG et al., 2018).

Figura 10 - Micrografias eletrônicas de transmissão das microesferas de PS-*b*-P2VP: (a) sem adição de etanol e (b) após tratamento com etanol 80 %v/v (os microdomínios referente ao bloco P2VP estão representados pela cor roxa).

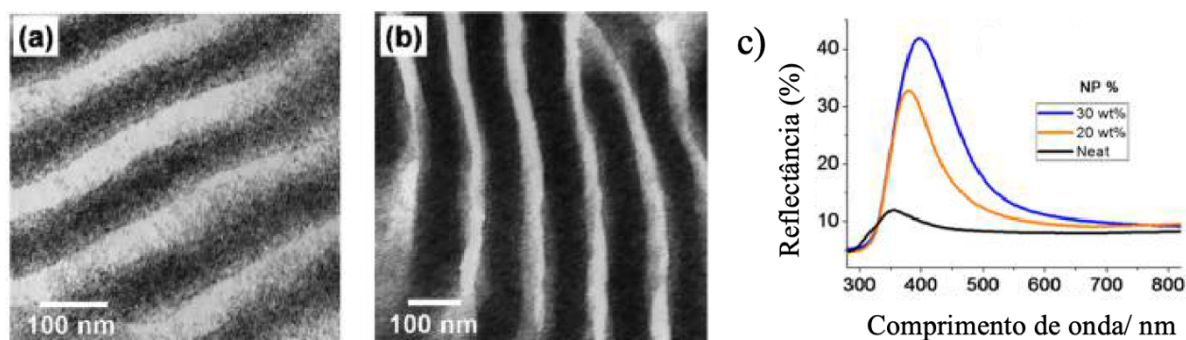


Fonte: YANG et al. (2018)

A diferença entre os índices de refração dos microdomínios de um BC não é muito grande, de maneira que o *bandgap* criado não é muito efetivo. Assim, no intuito de criar cristais fotônicos mais robustos e com *bandgaps* completos, foram sintetizados cristais fotônicos baseados em nanocompósitos BC/NPs, uma vez que a presença das NPs metálicas aumenta a diferença entre as constantes dielétricas das microfases. Além disso, este tipo de cristal fotônico tem-se mostrado bastante vantajoso pelo fato de incorporarem as propriedades do material polimérico e das NPs e por serem de fácil processamento (YOON; LEE; THOMAS, 2005).

Song e colaboradores preparam cristais fotônicos usando a capacidade de auto-organização do poli(acrilato de terc-butilo)-*b*-poli(oxietileno) (PtBA-*b*-PEO) e NPs de ZrO<sub>2</sub>. Pelas micrografias apresentadas nas Figuras 11a e 11b foi observado a maior afinidade das NPs pelo bloco PEO. Observa-se nos espectros UV-VIS (Figura 11c) que com o aumento da concentração de NPs no filme e, conseqüentemente, com o aumento da diferença entre os índices de refração dos microdomínios há um aumento da intensidade da banda de reflexão (SONG et al., 2016).

Figura 11 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos filmes de PtBA-*b*-PEO com NPs de ZrO<sub>2</sub> de concentração igual a: (a) 20 %(m/v) e (b) 30 %(m/v) e (c) seus espectros UV-VIS.



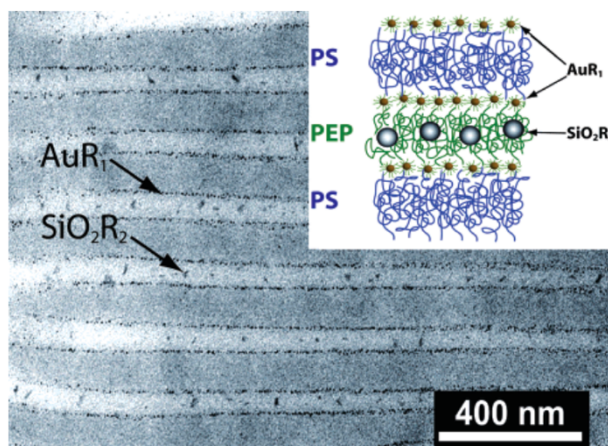
Fonte: SONG et al. (2016)

#### 1.4.3 Síntese de NPs utilizando di-BC

A auto-organização de di-BC em estruturas ordenadas tem sido amplamente empregada na preparação de materiais nanoestruturados. Os microdomínios podem atuar como hospedeiros na inclusão de NPs de forma organizada (método *ex situ*) ou ainda podem ser utilizados como nanoreatores para síntese *in situ* (SHENHAR; NORSTEN; ROTELLO, 2005). Bockstaller e colaboradores empregaram o di-BC poliestireno-*b*-poli(etileno-propileno) (PS-*b*-PEP) na síntese de filmes finos de morfologia lamelar com nanocristais de ouro ( $3,5 \pm 1$ ) nm e sílica ( $21,5 \pm 1$ ) nm dispersos de maneira periódica, como apresentado na Figura 12. Pela micrografia foi observado que os nanocristais de ouro foram adsorvidos preferencialmente na interface entre os microdomínios PS/PEP e os nanocristais de sílica no centro do microdomínio referente ao bloco PEP (BOCKSTALLER et al., 2003).

Foi utilizada a teoria de campo médio para explicar os resultados observados. Assim, para um sistema composto por uma mistura de NPs em um BC com simetria lamelar, espera-se que partículas de tamanho  $d/l < 0,2$  encontrem-se nos entre as lamelas e partículas com tamanho de  $d/l > 0,3$  no centro do microdomínio pelo qual estas possuam maior afinidade. Onde  $d$  é o tamanho da partícula e  $l$  o tamanho do microdomínio em questão (BOCKSTALLER et al., 2003).

Figura 12 - Micrografia e esquema representativo do filme de PS-*b*-PEP com nanocristais de ouro e sílica. As AuNPs encontram-se na interface entre os microdomínios e as NPs de sílica no centro do microdomínio referente ao PEP.  $R_1 = C_{18}H_{37}$  e  $R_2 = (Si(CH_3)_3)_2$ .



Fonte: BOCKSTALLER et al. (2003)

Neste trabalho de dissertação foi empregado o di-BC PS-*b*-P2VP, o qual é constituído por um bloco polar (P2VP) e outro apolar (PS). Este copolímero tem sido muito empregado na síntese de AuNPs e AgNPs, pelo fato das NPs apresentarem afinidade por apenas um de seus bloco, sendo este o P2VP que apresenta um grupo piridínico capaz de reduzir o íon metálico à NPs (MENEZES et al., 2012). Assim, quando em solvente apolar e acima da concentração micelar crítica (cmc) o PS-*b*-P2VP gera micelas esféricas reversas compostas pela parte exterior, corona (PS) e pelo núcleo (P2VP) (LINSE, 2000).

Quando o sal precursor das NPs é adicionado à solução, os íons metálicos se difundem para o interior das micelas e se coordenam ao nitrogênio presente, sendo a formação das NPs promovida pelo aquecimento acima de 150 °C. Tanto as dimensões das NPs formadas quanto a distância interpartículas são dependentes da composição do copolímero, peso molecular e da razão molar entre os blocos (MENEZES et al., 2012).

## 1.5 Nanofabricação

A nanofabricação engloba todas as técnicas que envolvem a geração de padrões reprodutíveis com pelo menos uma de suas dimensões entre 1 a 100 nm. Dentre as técnicas ditas convencionais aquela que mais se destaca é a fotolitografia (LIPOMI et al., 2012).



Desenvolvida em 1959, a fotolitografia se utiliza da luz para a transferência de padrões reprodutíveis em escala micrométrica da fotomáscara para uma lâmina de material semicondutor revestida com um material fotorresistente. Na tentativa de produzir estruturas com padrões cada vez menores é necessário fontes luminosas que utilizem comprimentos de onda progressivamente menores, uma vez que a resolução do sistema de projeção ( $R$ ) é dada pela Equação de Rayleigh (Equação 6) (XIA; WHITESIDES, 1998):

$$R = k\lambda/NA \quad \text{Equação 6}$$

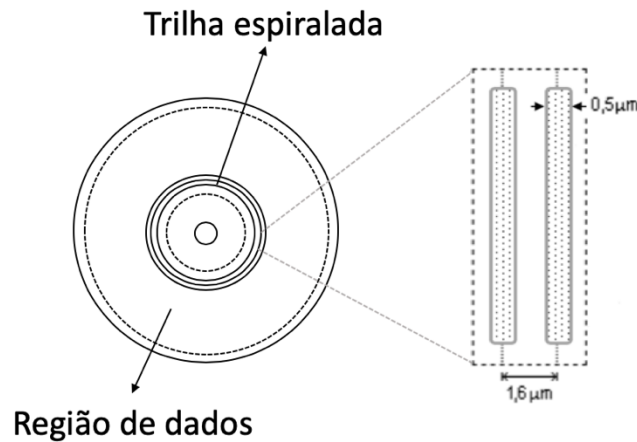
Onde  $k$  é uma constante dependente do fotorresistor,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz utilizada e  $NA$  é a abertura numérica do sistema de lentes (XIA; WHITESIDES, 1998).

Pela Equação 6 tem-se que o processo de fabricação torna-se complicado e dispendioso para estruturas muito pequenas (XIA; WHITESIDES, 1998). Desta maneira foram desenvolvidas técnicas mais acessíveis denominadas não convencionais, dentre as quais podemos destacar a litografia de nanoimpressão por microcontato ( $\mu$ CP) (LIPOMI et al., 2012).

A  $\mu$ CP baseia-se na transferência de um material depositado em um carimbo contendo os padrões desejados para um substrato, a transferência ocorre apenas nas regiões de contato do carimbo com a superfície. Neste trabalho, utilizamos o octadeciltriclorosilano (OTS) que possui um grupo silano terminal (Figura 14b) capaz de se ligar à superfície do vidro previamente tratado com solução piranha que o torna hidrofílico (MEENAKSHI; BABAYAN; ODOM, 2007) (LOHBAUER et al., 2008) (KHALKHALI et al., 2017).

Para diminuir o custo da produção destes substratos modificados, utiliza-se como molde rígido o CD (*Compact disk*), uma vez que ele contém elementos em escala nanométrica (SAHAR-HALBANY; VANCE; DRAIN, 2011). Como descrito na literatura o CD apresenta trilhas com largura média de 500 nm e distância entre elas de 1,6  $\mu$ m como mostrado na Figura 13.

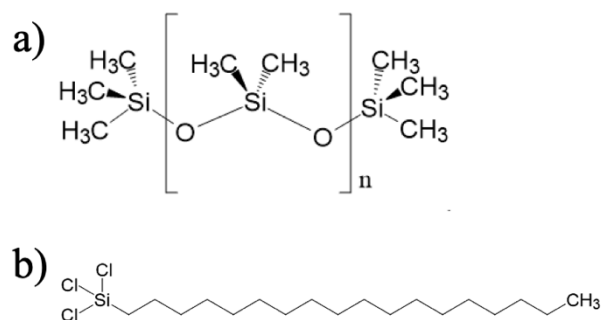
Figura 13 - Trilhas ópticas do CD.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

O polidimetilsiloxano (PDMS) tem sido muito utilizado na produção de carimbos para o  $\mu$ CP, sua estrutura está representada na Figura 14a. O PDMS possui como vantagens ser termicamente curável e elastomérico, esta última característica combinada com sua baixa energia superficial (*ca.*  $21,6 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ) permitem que quando em contato com uma superfície não planar este adquira uma certa padronagem sem a necessidade de aplicação de pressão (XIA; WHITESIDES, 1998).

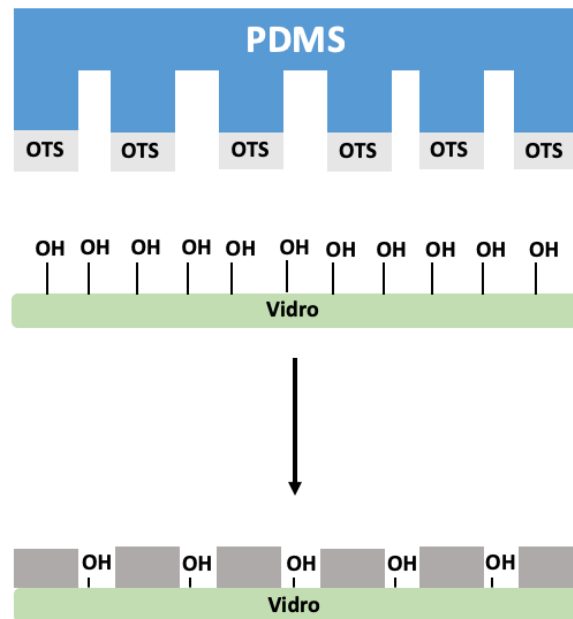
Figura 14 - Estruturas químicas do (a) PDMS e do (b) OTS.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Sendo assim, é possível construir estruturas com alta complexidade, reprodutividade e resolução nanométrica de forma simples e econômica, como esquematizado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema de  $\mu$ CP utilizando OTS em substrato tratado com solução piranha.



Fonte: ADAPTADO DE HARIRCHIAN-SAEI et al. (2010)

Desse modo, quando depositamos uma solução de PS-*b*-P2VP contendo íons metálicos sobre estes substratos modificados, espera-se que estes sejam capazes de reorganizar as moléculas do BC gerando novos padrões baseados nas interações do copolímero com a superfície do vidro (GLASS; MÖLLER; SPATZ, 2003).

## 1.6 Microscopia de Força Atômica

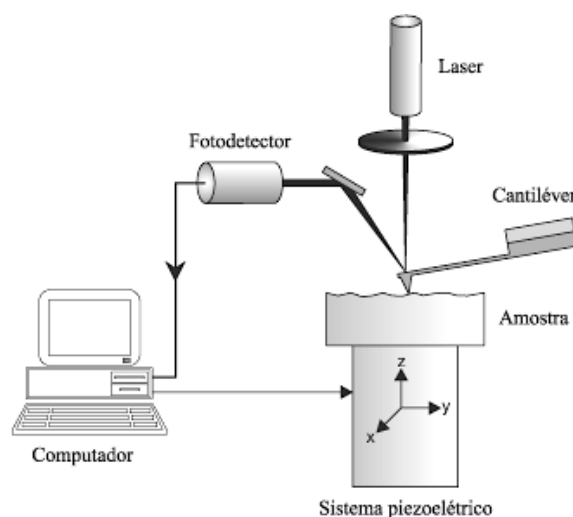
Com a criação, em 1981, do microscópio de corrente de tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscope*) foi possível gerar imagens de átomos individuais o que representou um grande impacto nas pesquisas relacionadas à ciência dos materiais. Apesar de sua ótima resolução e simplicidade, o STM apresenta uma séria desvantagem, devido à corrente de tunelamento que flui entre a ponta e a amostra, é necessário que esta seja condutora (GIESSIBL, 2003).

Para superar este problema, Binnig e colaboradores desenvolveram, em 1986, o microscópio de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) possibilitando o estudo de perfis topográficos tanto de sólidos condutores quanto de isolantes. Desde então, o AFM tem se tornado uma ferramenta de extrema importância para pesquisas relacionadas à ciência dos materiais e biologia (HAUGSTAD, 2012).

O microscópio de força atômica é composto por uma sonda constituída por uma ponta acoplada a uma haste (cantiléver) que varre toda a superfície da amostra que está sendo estudada, movendo-se para baixo e para cima de acordo com a topografia (HAUGSTAD, 2012).

No modo de análise de topografias denominado de contato intermitente, a ponta oscila a uma certa frequência conhecida e ao interagir com a amostra o conjunto haste-ponta sofre uma pequena deformação em função da força de interação entre os átomos da ponta e os átomos da amostra ocasionando uma deflexão do laser. Estas deformações são medidas por um sensor óptico presente no equipamento, os dados de magnitude da deformação são então utilizados para a construção de uma imagem de topografia da superfície da amostra (Figura 16) (EATON; WEST, 2010).

Figura 16 - Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.



Fonte: HERRMANN et al. (1997)

Desse modo, este presente trabalho empregou o copolímero PS-*b*-P2VP para sintetizar AgNPs sobre substratos de vidro modificados por  $\mu$ CP. Além disso, estudamos a deposição de AuNPs sobre filmes de PS-*b*-P2VP. Investigamos a influência da organização do copolímero e da modificação do vidro, na morfologia, ordenamento, propriedades ópticas destes sistemas e na atividade SERRS das AgNPs e AuNPs.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é preparação de filmes contendo AgNPs e AuNPs sobre substratos de vidro modificados quimicamente pela litografia de nanoimpressão.

### 2.1 Objetivos específicos

- Criar superfícies modificadas por  $\mu$ CP com baixo custo;
- Investigar a influência da modificação do substrato de vidro na morfologia e organização das NPs e propriedades ópticas dos filmes contendo AuNPs e AgNPs;
- Compreender a influência da massa molecular do PS-*b*-P2VP na organização, morfologia e propriedades ópticas dos filmes contendo AuNPs e AgNPs;
- Estudar a reorganização dos filmes de PS-*b*-P2VP em diferentes solventes;
- Analisar como os diferentes tratamentos e o tempo de imersão em solução coloidal de Au influenciam na reorganização do PS-*b*-P2VP e na organização das AuNP pelo método *ex situ*;
- Verificar a atividade SERRS das AuNP e AgNP utilizando o IR-820 e o Azul do Nilo como molécula prova.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses estão listados na tabela, sendo que todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

Tabela 1 - Lista dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula/estrutura	Massa molar g mol <sup>-1</sup>	Teor %	Procedência
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58,08	99,5	Aldrich
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,078	95-99	Aldrich
Ácido tetracloroáurico	HAuCl <sub>4</sub>	339,79	99	Aldrich
Álcool isopropílico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	60,10	99,7	Aldrich
IR-820	C <sub>46</sub> H <sub>50</sub> ClN <sub>2</sub> NaO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	849,47	80	Aldrich
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,06	99,5	Aldrich
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	99,9	Aldrich
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	169,87	99	Aldrich
Octadeciltriclorosilano	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>3</sub> Si	387,94	90	Aldrich
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,02	30	Aldrich
Polidimetilsiloxano	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OSi) <sub>n</sub>	74,08		Sylgard
Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-vinilpiridina)	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>389</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>381</sub>	80.500		Polymer Source
Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-vinilpiridina)	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>154</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>33</sub>	19.500		Polymer Source
Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-vinilpiridina)	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>1250</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>1285</sub>	265.000		Polymer Source
Poliestireno- <i>b</i> -poli(2-vinilpiridina)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>281</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>157</sub>	66.500		Polymer Source
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	99,8	Aldrich
Hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86,16	99,5	Aldrich

Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 3.2 Técnicas e equipamentos

Os espectros de absorção foram obtidos no espectrômetro UV-VIS Shimadzu, modelo 1800, situado no Departamento de Química da UFJF, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, na faixa de 300 nm a 1100 nm. Os espectros Raman foram registrados utilizando

o espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo Senterra, instalado no prédio de Ciências de Materiais-ICE utilizando as linhas de excitação  $\lambda_0 = 633$  e  $785$  nm e potência de 2mW. Medidas de microscopia eletrônica foram feitas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão marca FEI, modelo Tecnai Spirit, nas condições de trabalho de 120 kV, em colaboração com o INMETRO, em Duque de Caxias, RJ sob a supervisão do Dr. Braúlio S. Archanjo e o microscópio eletrônico de varredura FEI Nova instalado no prédio de Ciências de Materiais-ICE. As medidas de microscopia de força atômica foram feitas no Microscópio de Força Atômica Nanosurf, com controlador Nanosurf easyscan 2 em mesa antivibratória Isostage, na Embrapa Gado de Leite - Juiz de Fora (MG), com o auxílio do Dr. Humberto de Mello Brandão e da Dra. Camila Guimarães de Almeida, e no LNNano situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas (SP) sob supervisão do Dr. Carlos Alberto Rodrigues Costa.

### **3.3 Métodos:**

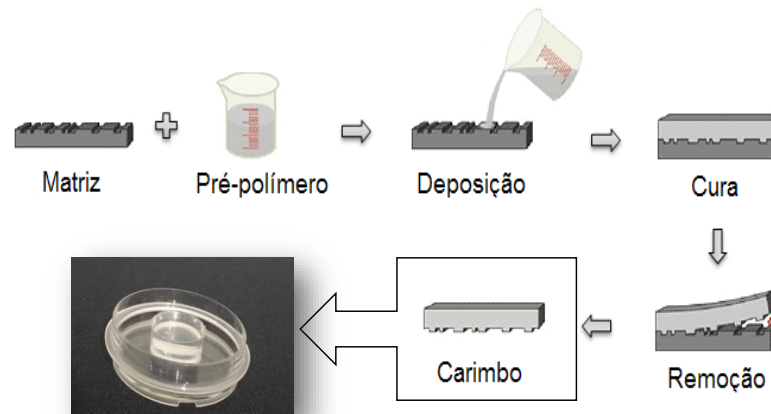
#### **3.3.1 Preparação da matriz a partir do CD**

Como matriz de padrões de listras periódicas foi utilizado um CD. O primeiro passo foi cortar uma fração do CD e remover a camada protetora presente com o auxílio de uma pinça. Após a remoção, a matriz foi mergulhada em uma solução metanol/água na proporção 1:4 e colocada em banho de ultrassom por 30 min. (SAHAR-HALBANY; VANCE; DRAIN, 2011).

#### **3.3.2 Carimbo de PDMS**

Para o preparo do carimbo de PDMS ( $(C_2H_6OSi)_n$ ), foi feita a mistura entre o pré-polímero e o agente de cura em uma proporção 10:1 (Sylgard, Sigma Aldrich). Esta mistura foi disposta sobre a matriz e aquecida a  $120$  °C por 1,5 h para que ocorresse a cura. O carimbo foi removido cuidadosamente e posteriormente lavado em solução etanol/água deionizada (1:2 v/v), como mostrado na Figura 17 (HARIRCHIAN-SAEI et al., 2012). Também foi produzido um carimbo de PDMS liso para comparação utilizando como molde a lâmina de vidro limpa.

Figura 17 - Preparo do carimbo de PDMS.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

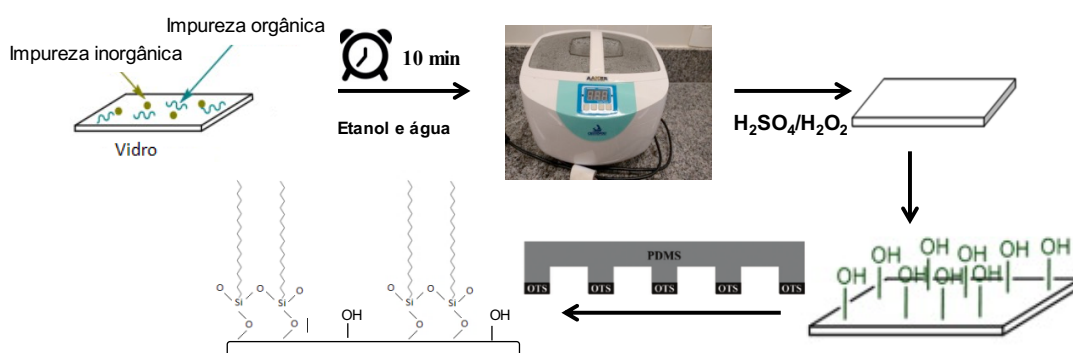
### 3.3.3 Preparação do substrato de vidro

As lâminas de vidro foram limpas no banho de ultrassom por 10 min em solução 95 %v/v de etanol e depois em água deionizada. O slide de vidro foi submerso em solução piranha:  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (3:1), a 70 °C por 30 min para introdução dos grupos hidroxila na sua superfície. Em seguida, as lâminas de vidro foram lavadas com água deionizada (HARIRCHIAN-SAEI et al., 2012).

Foi feita uma solução 5 mmol  $\text{L}^{-1}$  de OTS (octadeciltriclorosilano), em hexano. Esta solução foi depositada sobre a superfície do PDMS liso utilizando o *spin-coating* com velocidade e 3000 rpm por 30 s. O carimbo foi deixado em contato com o PDMS liso e, em seguida, colocado em contato com a superfície limpa do vidro para que ocorresse a modificação do mesmo (Figura 18) (HARIRCHIAN-SAEI et al., 2012).



Figura 18 - Preparação do substrato de vidro.



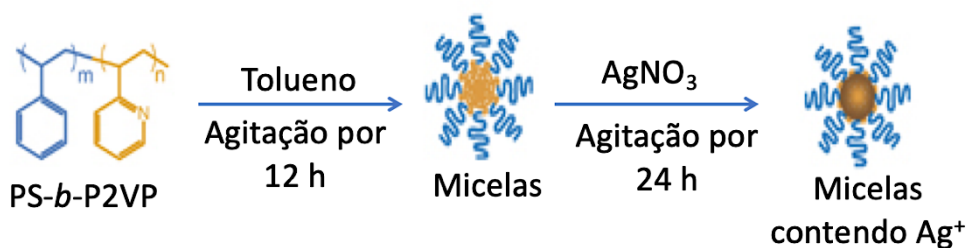
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

### 3.3.4 Síntese de nanopartículas de prata em filmes finos

#### 3.3.4.1 Preparação das soluções de Ag<sup>+</sup>/PS-*b*-P2VP

Nanopartículas de prata foram preparadas utilizando o copolímero, PS-*b*-P2VP (Polymer Source, Inc). Primeiramente, 25 mg de copolímero foram dissolvidos em 5 mL tolueno (0,5 %(m/v)), a solução foi deixada sob agitação por 12 h a temperatura ambiente. Partindo desta solução também foi preparada uma solução dez vezes diluída, ou seja, 0,05 %(m/v) (CHO; KIM; KIM, 2012).

Posteriormente, foi adicionado à solução AgNO<sub>3</sub> em uma proporção 1:1 em relação ao monômero P2VP, seguida de agitação vigorosa por 24 h a temperatura ambiente (Figura 19) (CHO; KIM; KIM, 2012).

Figura 19 - Esquema da preparação da solução de Ag<sup>+</sup>/PS-*b*-P2VP.

Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

O cálculo da massa de  $\text{AgNO}_3$ , utilizando o  $\text{PS}_{389}\text{-}b\text{-P2VP}_{381}$ , foi feito da seguinte maneira:

Número de mols de P2VP:

$$n^\circ \text{ de mol de P2VP} = \frac{\text{massa de PS-}b\text{-P2VP} \times \text{grau de polimerização}}{\text{Massa molar de PS-}b\text{-P2VP}}$$

$$n^\circ \text{ de mol de P2VP} = \frac{25 \times 10^{-3} \text{ g} \times 381 \text{ mol P2VP}}{80.500 \text{ g}} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Massa de  $\text{AgNO}_3$ :

$$\text{massa de AgNO}_3 = \frac{n^\circ \text{ de mol de P2VP} \times \text{Massa molar de AgNO}_3}{1 \text{ mol de AgNO}_3}$$

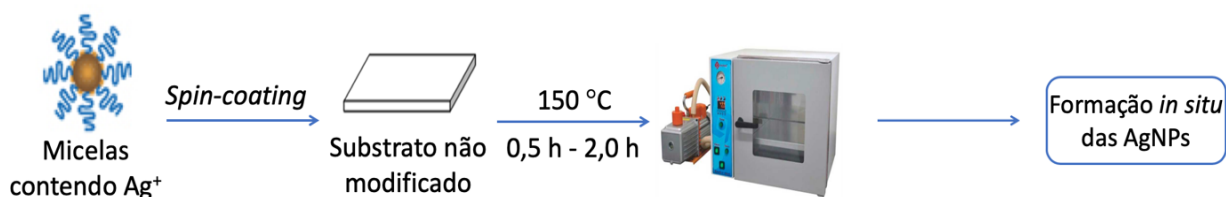
$$\text{massa de AgNO}_3 = \frac{1,18 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 169,87 \text{ g}}{1 \text{ mol de AgNO}_3} = 0,02 \text{ g}$$

O mesmo tipo de cálculo de massa de  $\text{AgNO}_3$  foi realizado para os outros copolímeros de diferentes graus de polimerização.

#### 3.3.4.2 Deposição da solução de $\text{Ag}^+/\text{PS-}b\text{-P2VP}$ sobre substrato de vidro

Foi feita a deposição por *spin-coating* da solução de  $\text{PS}_{389}\text{-}b\text{-P2VP}_{381}$  com  $\text{AgNO}_3$  sobre o substrato de vidro limpo, foram utilizadas as velocidades de 3000 rpm e 6000 rpm e tempo de aquecimento, de 30 min a 2,0 h, a temperatura de aquecimento foi mantida constante em 150 °C (Figura 20). Para fins de comparações foi também produzido filme somente com o  $\text{PS}_{389}\text{-}b\text{-P2VP}_{381}$  sobre o substrato não modificado seguindo a mesma metodologia.

Figura 20 - Formação de filmes finos de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> em substrato não modificado.



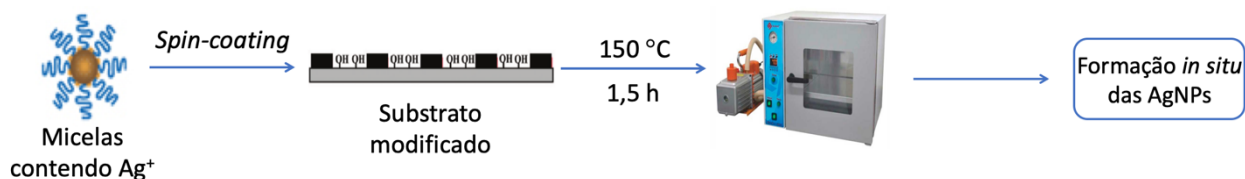
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Utilizando copolímeros com diferentes graus de polimerização foi feito o *spin-coating* das soluções  $\text{Ag}^+$ /PS-*b*-P2VP e PS-*b*-P2VP com velocidade de 6000 rpm por 30 s em substratos não modificados e posteriormente aquecidos a temperatura constante de 150 °C por 1,5 h.

### 3.3.4.3 Deposição da solução de $\text{Ag}^+$ /PS-*b*-P2VP sobre substrato modificado por $\mu\text{CP}$

A solução contendo  $\text{Ag}^+$  e PS-*b*-P2VP foi aplicada uniformemente em um substrato previamente modificado utilizando o *spin-coating* a 6000 rpm por 30 s, seguido de aquecimento a 150 °C por 1,5 h até que ocorresse a evaporação completa do solvente e formação *in situ* das NPs (Figura 21) ( POREL et al., 2004) (SVANDA et al., 2016). Usando a mesma metodologia também foram sintetizados filmes de PS-*b*-P2VP sobre o substrato de vidro modificado.

Figura 21 - Formação de filmes finos de AgNP/PS-*b*-P2VP em substrato modificado.



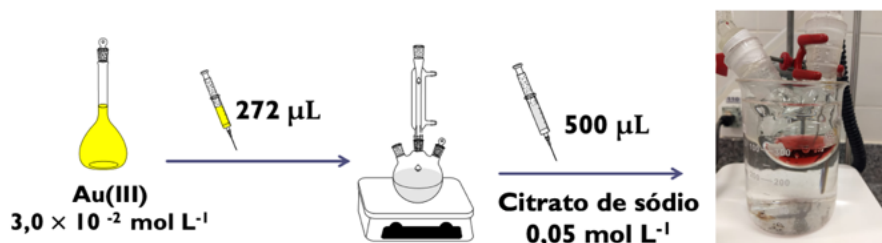
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

### 3.3.5 Síntese de nanopartículas de ouro

Foi adicionado 272  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de Au(III)  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , em 25 mL de água deionizada, esta solução foi aquecida até a ebulição. Neste instante, foram adicionados 0,5 mL de uma solução de citrato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A reação foi deixada em aquecimento

até que esta apresentasse uma coloração vermelha, como apresentado na Figura 22 (FRENS, 1973).

Figura 22 - Síntese de AuNPs.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

### 3.3.5.1 Deposição de AuNPs em filmes finos

As lâminas de vidro foram limpas em banho de ultrassom por 10 min em cada um dos seguintes solventes: etanol, álcool isopropílico e acetona. Em seguida, os slides de vidros foram submersos em solução piranha a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min e logo após lavadas com água deionizada.

A deposição por *spin-coating* da solução de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) foi feita com velocidade de 6000 rpm por 60 s. O filme foi mergulhado em etanol ou água por 10 min e deixado em solução coloidal de Au por diferentes intervalos de tempo.

O filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) também foi aquecido a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1,5 h e imerso em solução coloidal de Au por 18 h.

### 3.3.6 Espectroscopia SERRS

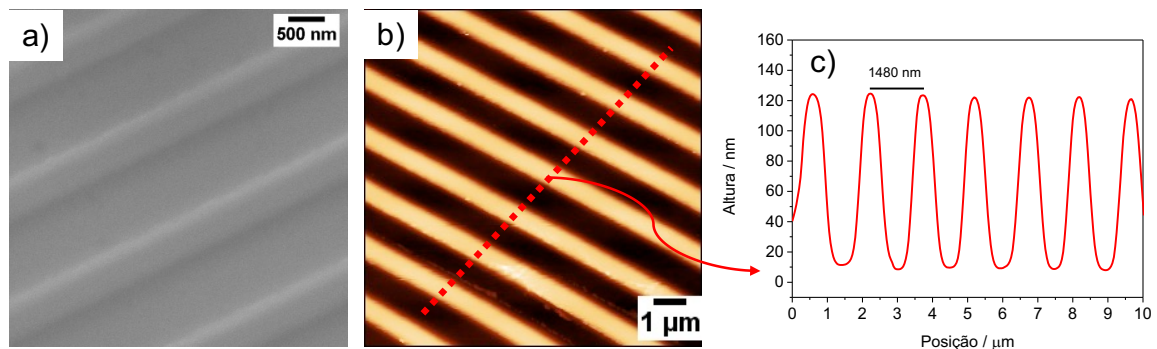
Para as análises SERRS utilizou-se como moléculas prova o corante IR-820  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e o corante azul do Nilo na mesma concentração. Em ambos os casos, uma gota da solução foi depositada sobre um slide de vidro limpo e sobre as amostras. O espectro Raman do IR-820 e do azul do Nilo em substratos de vidro limpo foram utilizados com referência na realização dos espectros das amostras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do CD

A Figura 23 mostra a micrografia eletrônica, a imagem de AFM e o perfil topográfico da película metálica do CD. Através da imagem SEM da película metálica do CD observa-se ranhuras com largura de aproximadamente 550 nm e com distância entre ranhuras de aproximadamente 950 nm (Figura 23a). As imagens AFM e o perfil topográfico desta mesma amostra são mostrados na Figura 23b e 23c onde se verifica que a distância entre um máximo a outro é de 1,48  $\mu\text{m}$ , condizente com os resultados obtidos na espectroscopia eletrônica de varredura.

Figura 23 - (a) Micrografia eletrônica de varredura, (b) imagem de AFM e (c) perfil topográfico da película metálica do CD.



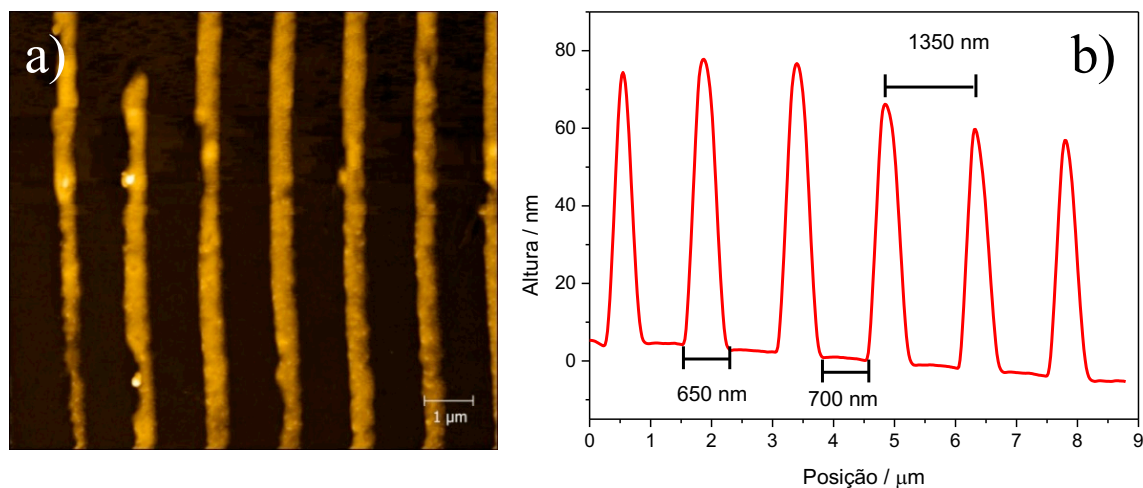
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

### 4.2 Modificação do slide de vidro por $\mu\text{CP}$

A transferência seletiva de OTS para a superfície do vidro previamente tratado com solução piranha foi feita para a modificação do substrato de vidro. Nas áreas de contato entre o carimbo de PDMS e o vidro criou-se regiões hidrofóbicas devido à reação do OTS com a superfície do vidro. As imagens de AFM do slide de vidro após contato com o carimbo de PDMS mostram a formação de padrões periódicos semelhantes ao observado na Figura 23. Isso indica a formação de ligações entre o grupo silano do OTS e grupos hidroxila presentes no vidro, como observado na Figura 24a. Através do perfil topográfico, Figura 24b, da superfície foi possível determinar que as linhas formadas pela modificação com OTS apresentam largura

de aproximadamente 650 nm e altura aproximada de 70 nm, com distância entre linhas de *ca.* 1350 nm.

Figura 24 – (a) Imagem de microscopia de força atômica e (b) perfil topográfico da superfície do vidro modificado.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

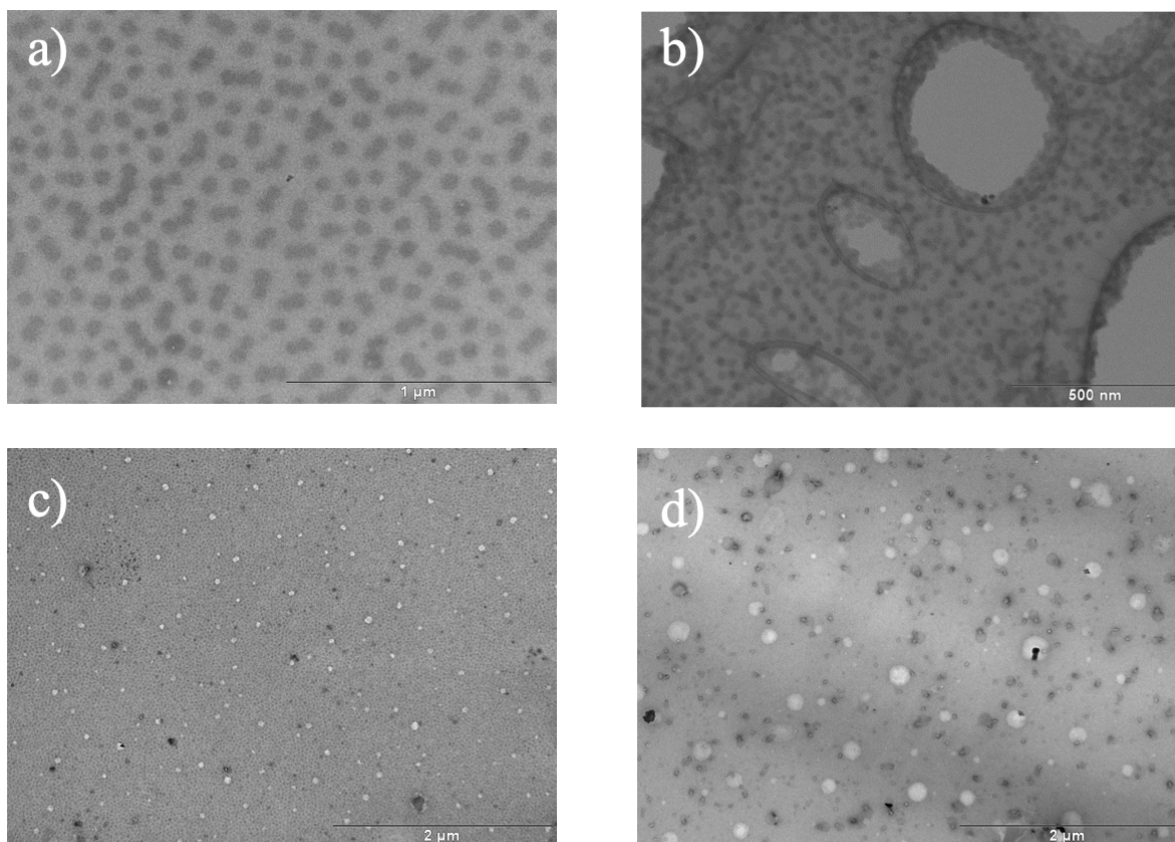
Comparando-se os perfis apresentados nas Figuras 23c e 24b, pode-se perceber que o padrão foi replicado no vidro, já que o carimbo de PDMS utilizado na modificação do vidro é feito a partir da parte de policarbonato do CD que apresenta um padrão complementar à película de metal.

Assim, considerando os materiais utilizados e uma das propostas do trabalho que é criar superfícies modificadas com baixo custo, tem-se que o objetivo de criar regiões hidrofílicas e hidrofóbicas sobre o vidro foi alcançado.

### 4.3 Filmes finos de PS-*b*-P2VP

A Figura 25 mostra as micrografias TEM dos filmes de PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1285</sub>, PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>, PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> preparados sobre o porta amostra. As micelas esféricas mostradas apresentam larguras médias de  $(60 \pm 7)$ ,  $(24 \pm 3)$ ,  $(15 \pm 4)$ , e  $(60 \pm 13)$  nm, respectivamente. Estes valores foram calculados a partir da média dos valores individuais de cada micela mostradas nas micrografias apresentadas na Figura 25 e em outras imagens de TEM não mostradas nesta dissertação.

Figura 25 - Imagens TEM das soluções de copolímero: (a) PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1285</sub>, (b) PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> (c) PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e (d) PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub>.

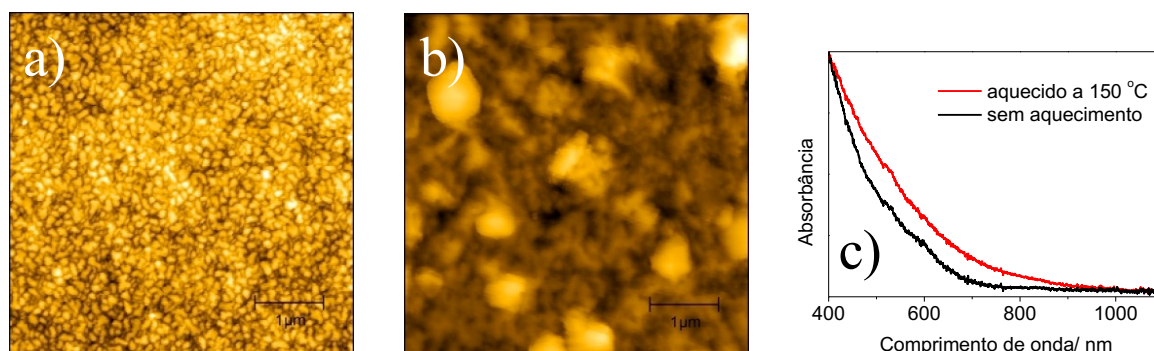


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.3.1 Filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v)

A organização do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) devido ao aquecimento a 150 °C foi monitorada através das imagens de AFM dos filmes antes e depois do aquecimento (Figura 26). O filme produzido sem aquecimento (Figura 26a) apresenta apenas uma camada compacta de micelas. A formação de aglomerados com tamanho médio de aproximadamente 600 nm após o aquecimento ocorre devido ao aquecimento permitir uma certa mobilidade das cadeias do copolímero e pelo fato de a superfície do vidro se encontrar hidrofílica. Os espectros UV-VIS (Figura 26c) destes filmes apresentam apenas um fundo de espalhamento indicando ausência de organização destes filmes na escala nanométrica.

Figura 26 - Microscopia de força atômica dos filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) aquecido a 150 °C; (c) espectros UV-VIS desses filmes.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.3.2 Filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v)

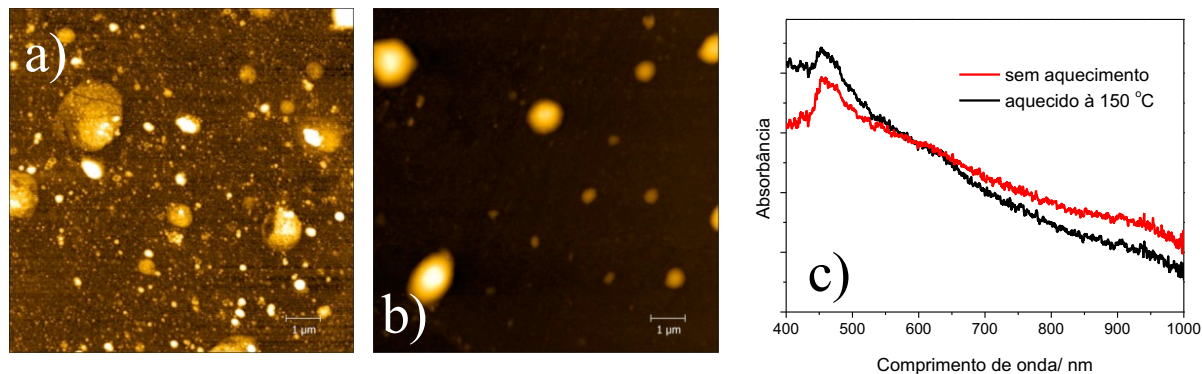
Com o objetivo de verificar o efeito da espessura do filme na propriedade de cristal fotônico e na organização do filme, a solução de copolímero foi diluída para a concentração final de 0,05 %(m/v) e, posteriormente, depositada sobre a superfície do vidro.

Comparando-se as imagens de AFM dos filmes antes e depois de aquecidos a 150 °C, apresentadas na Figura 27, percebe-se que há menor concentração de micelas sobre a superfície do vidro quando comparado com o filme apresentado na Figura 26a e que essas também não se encontram organizadas. Já na Figura 27b, após o aquecimento, tem-se como na Figura 26b a formação de aglomerados de copolímero, nesse caso, com largura aproximada de 1 μm.

Os espectros absorção no UV-VIS destes filmes apresentados na Figura 26c concordam com os dados obtidos nas imagens de AFM e apresentam apenas um fundo de espalhamento indicando a ausência da organização dos filmes na escala nanométrica.



Figura 27 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C; (c) espectros UV-VIS desses filmes.

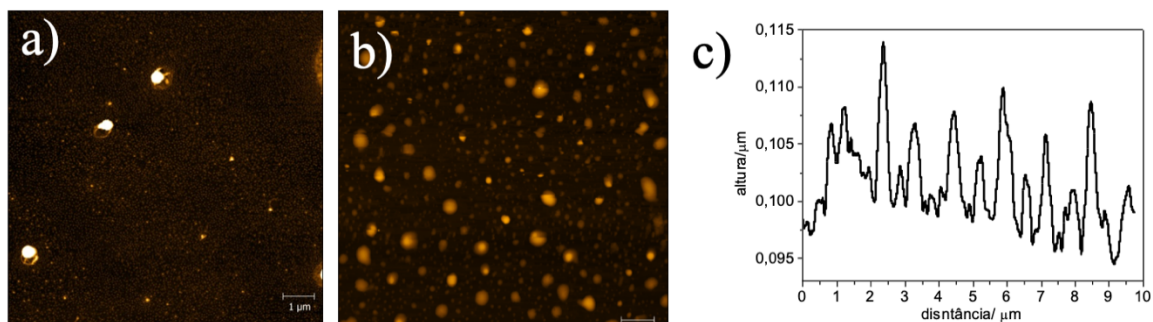


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.3.3 Filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado

O padrão de regiões hidrofílicas e hidrofóbicas sobre o vidro foi utilizado para direcionar a organização do copolímero PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) depositado por *spin-coating*. Também foi executado um estudo para verificar a dependência da organização com a temperatura de aquecimento. As imagens de AFM dos filmes antes e depois de aquecidos a 150 °C por 1,5 h estão apresentadas na Figura 28, bem como o perfil topográfico do filme aquecido.

Figura 28 - Imagens AFM dos filmes de copolímero PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento a 150 °C; (c) perfil topográfico do filme da Figura 28b.

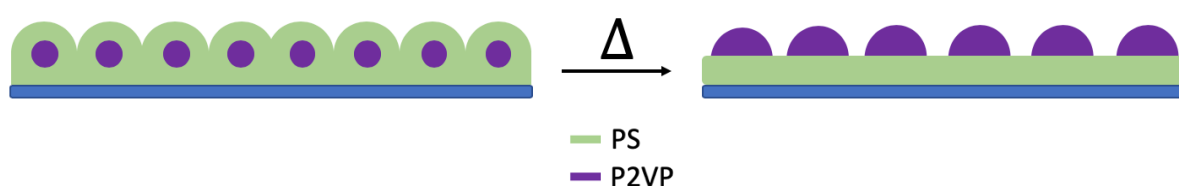


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

É possível observar na Figura 28a que previamente ao aquecimento temos a formação de uma camada densamente empacotada de micelas esféricas sobre a superfície do vidro como observados nos filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> sobre substratos não modificados.

Com o aquecimento do filme acima da  $T_g$  observa-se a formação de aglomerados esféricos que podem ser explicados pelo fato de que o tolueno é um melhor solvente para o bloco PS que para o P2VP, de forma que nos primeiros estágios do aquecimento o P2VP se solidifica. Prosseguindo com o aquecimento há a formação de uma camada de PS abaixo do nível dos domínios já solidificados do P2VP, em outras palavras, com o aquecimento do filme, tem-se a formação de ilhas de P2VP sobre uma matriz de PS, Figura 28b. Sendo assim, ao observarmos o perfil topográfico mostrado na Figura 28c temos que diferença de altura no filme é devido à diferença de solubilidade entre os blocos do copolímero (CHEN et al., 2010). A Figura 29 apresenta um esquema para a formação do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> sobre substrato modificado após o aquecimento.

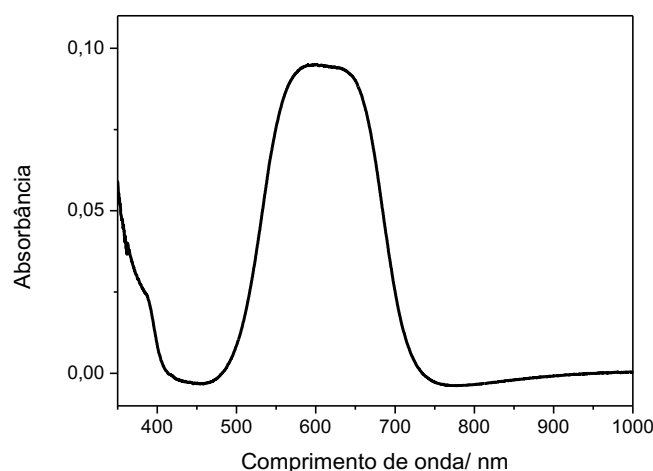
Figura 29 - Esquema representativo da formação de ilhas de P2VP em uma matriz de PS.



Fonte: ADAPTADO DE CHEN et al. (2010).

Na Figura 30 é mostrado o espectro UV-VIS do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> aquecido a 150 °C, observa-se uma banda larga na região de 500 a 700 nm. O copolímero PS-*b*-P2VP não apresenta bandas de absorção eletrônica como pode ser observado no espectro de absorção UV-VIS apresentado na Figura 27c, portanto o perfil apresentado no espectro pode ser atribuído à organização dos blocos do copolímero em escala próxima ao comprimento de onda da luz. Como os diferentes blocos apresentam diferentes índices de refração, a organização em escala próxima ao comprimento de onda da luz confere ao filme propriedades de um cristal fotônico (DENG et al., 2003).

Figura 30 - Espectro UV-VIS do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> sobre substrato modificado e aquecimento a 150 °C.

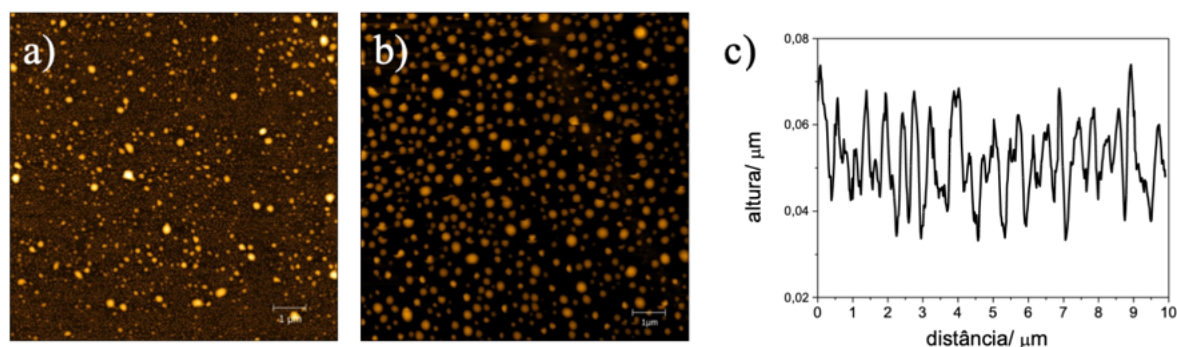


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.3.4 Filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado

Verifica-se pelas imagens de AFM apresentadas na Figura 31 que novamente foi observada a formação de uma camada densamente empacotada de micelas sobre a superfície do vidro antes do aquecimento deste (Figura 31a), e com o aquecimento (Figura 31b) teve-se a formação de ilhas de P2VP sobre uma matriz de PS, como na Figura 28b, uma vez que, o tolueno é um melhor solvente para o PS e esse se solidifica após P2VP. Sendo assim, a diferença de altura observada no filme é devido à diferença de solubilidade entre os blocos do copolímero (Figura 31c).

Figura 31 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento, (b) com aquecimento de 150 °C e (c) perfil topográfico do filme da Figura 31b.

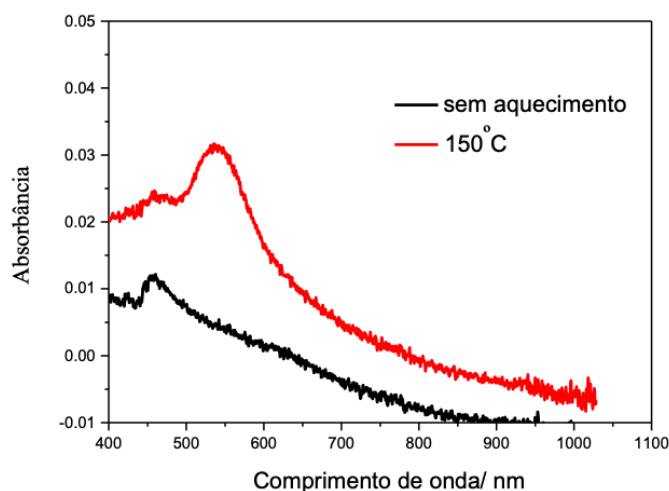


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Na imagem 32 temos apresentados os espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) antes e depois do aquecimento. Para o filme sem aquecimento, como já esperado, observa-se no espectro apenas o fundo de espalhamento, mas no caso do espectro UV-VIS do filme que foi aquecido tem-se uma banda na faixa entre 500 e 600 nm que pode ser explicada pela organização em padrões periódicos em escala próxima ao comprimento de onda da luz.

Assim, quando comparamos este espectro UV-VIS com aquele apresentado na Figura 30, observamos que ambos apresentam um perfil espectral indicativo da organização na escala nanométrica, porém nota-se no espectro da Figura 32 que o máximo da banda encontra-se deslocado para menores comprimentos de onda, o que sugere que a concentração do copolímero influencia nas propriedades de cristal fotônico do filme.

Figura 32 - Espectro UV-VIS do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.4 Filmes finos de AgNP/PS-*b*-P2VP

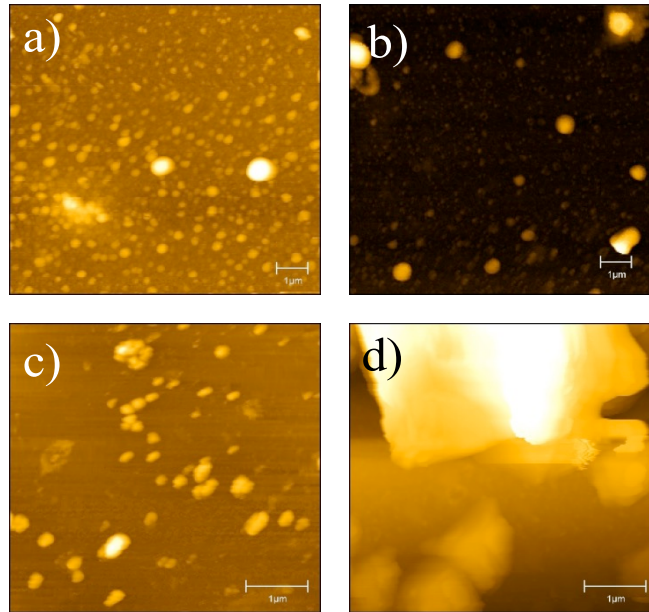
Os filmes de AgNP/PS-*b*-P2VP foram preparados usando o *spin-coating* e empregando uma solução de Ag<sup>+</sup>/PS-*b*-P2VP em tolueno. O filme formado foi aquecido a 150 °C, de maneira que íons Ag<sup>+</sup> foram reduzidos a Ag<sup>0</sup>.

##### 4.4.1 Filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v)

É sabido que quanto maior a velocidade utilizada na rotação da amostra, maiores são a aceleração rotacional e a força aplicada sobre esta, de maneira que a espessura do filme formado será menor (TAYLOR, 2001). Assim, foram utilizadas duas velocidades de rotação diferentes na preparação dos filmes por *spin-coating*, 3000 e 6000 rpm, com o intuito de verificar a influência da espessura dos filmes nos tamanhos e dispersão das NPs, as Figuras 33 e 34 apresentam as imagens de AFM dos filmes rotacionados nas velocidades 3000 e 6000 rpm, respectivamente.

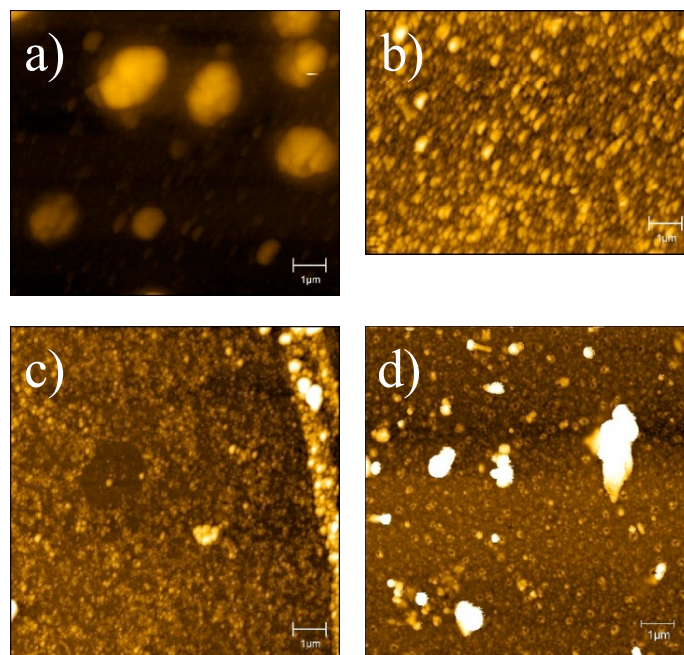
Além disso, na síntese das NPs *in situ* foram empregados diferentes tempos de aquecimento, variando entre 30 min a 2,0 h. Tal procedimento foi realizado com o intuito de verificar a dependência entre o tamanho e dispersão das NPs com o tempo de aquecimento dos filmes, os espectros de absorção dos filmes estão apresentados na Figura 35.

Figura 33 - Microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> produzidos via *spin-coating* utilizando velocidade de 3000 rpm e aquecimento de 150 °C por: (a) 30 min, (b) 1,0 h, (c) 1,5h e (d) 2,0 h.



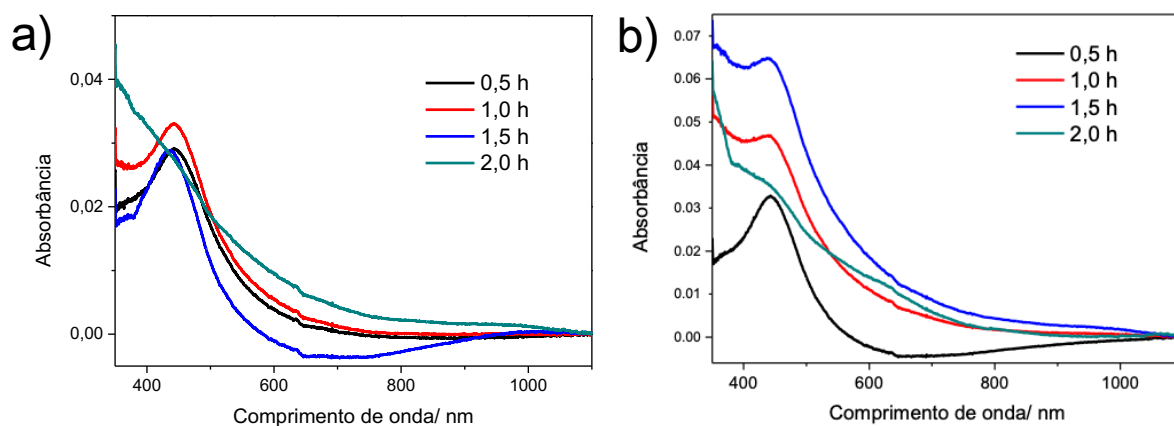
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Figura 34 - Microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) produzidos via *spin-coating* utilizando velocidade de 6000 rpm e aquecimento de 150 °C por: (a) 30 min, (b) 1,0 h, (c) 1,5h e (d) 2,0 h.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Figura 35 - Espectros UV-VIS dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) produzidos via *spin-coating* utilizando velocidade de (a) 3000 rpm e (b) 6000 rpm.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Analisando as imagens de AFM mostradas na Figura 33 observa-se formação de NPs com morfologia esférica dispersas em toda a área analisada. O tamanho médio das estruturas sintetizadas foi de  $(223\pm 50)$ ,  $(107\pm 27)$  e  $(156\pm 30)$  nm para os filmes com tempos de aquecimento de 30 min, 1,0 h e 1,5 h, respectivamente. Para o filme gerado com o tempo de aquecimento de 2,0 h observou-se a formação de agregados com tamanho médio de 1,5  $\mu\text{m}$ , ou seja, com tempos muito elevados de aquecimento ocorre um processo de agregação das AgNPs.

A Figura 35a apresenta os espectros de absorção no UV-VIS destes filmes, observa-se uma banda na região de 450 nm, referente ao plasmon de superfície das AgNPs, sendo que o filme com tempo de aquecimento de 1,0 h aquele que possui a maior absorção, indicando que neste filme houve a maior formação de NPs. Já para o filme com tempo de aquecimento de 2,0 h observa-se apenas um fundo de espalhamento.

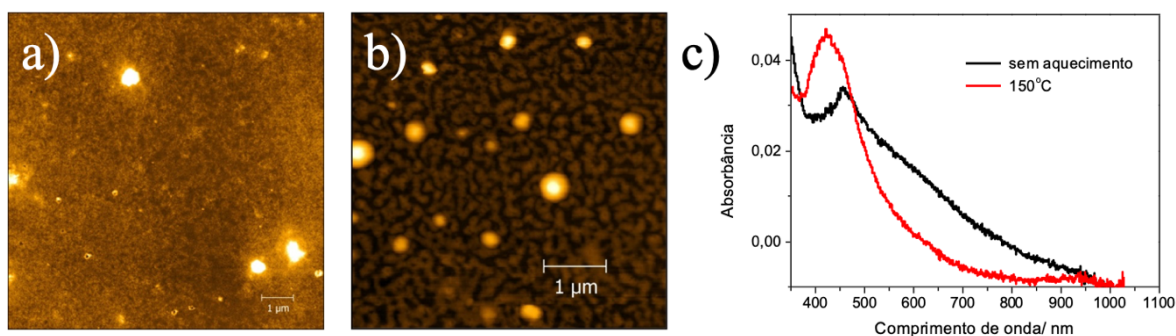
Também foram feitos os espectros UV-VIS e imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos com diferentes tempos de aquecimento com velocidade de 6000 rpm (Figura 34 e Figura 35b). Comparando os resultados para os filmes produzidos utilizando 3000 e 6000 rpm, conclui-se que ao utilizar uma maior velocidade de rotação há a formação de filmes de AgNPs mais agregadas, uma vez que os espectros UV-VIS apresentam a banda na região de 450 nm referente ao plasmon de superfície mais alargada para todos os tempos de aquecimento. As estruturas apresentaram tamanho médio de  $(140\pm 38)$  e  $(130\pm 34)$  nm para os filmes aquecidos por, respectivamente, 1 h e 1,5 h.

Comparando-se as imagens das Figura 33c com a Figura 34c, nota-se que para os filmes produzidos usando 6000 rpm e aquecimento por 1,5 h há uma maior densidade de NPs de menor tamanho. Desta forma, a velocidade de 6000 rpm foi escolhida para a preparação dos filmes.

#### 4.4.2 Filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v)

A Figura 36 mostra o filme produzido a partir da solução de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) com AgNO<sub>3</sub> sobre a superfície do vidro não modificado utilizando o *spin-coating*. Observa-se na Figura 36 que antes do aquecimento há a formação de uma camada compacta de micelas carregadas de íons Ag<sup>+</sup> e que o aquecimento do filme a 150 °C é suficiente para induzir a quebra da simetria micelar e permitir o rearranjo do PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> a uma simetria giróide e também promover redução dos íons Ag<sup>+</sup>. A reorganização do filme polimérico não foi capaz de impedir a agregação das AgNPs e conseqüentemente a formação de aglomerados de cerca de 260 nm. Nesta imagem não é possível visualizar qual o número de NPs que compõem estes aglomerados.

Figura 36 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C; (c) espectros UV-VIS.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Os espectros UV-VIS do filme antes e depois do aquecimento são mostrados na Figura 36c. Observa-se um fundo de espalhamento no espectro do filme antes do aquecimento e após o aquecimento nota-se o aparecimento de uma banda em 425 nm atribuída à ressonância de plasmon de superfície da prata indicando que AgNPs são formadas no filme com o aquecimento.

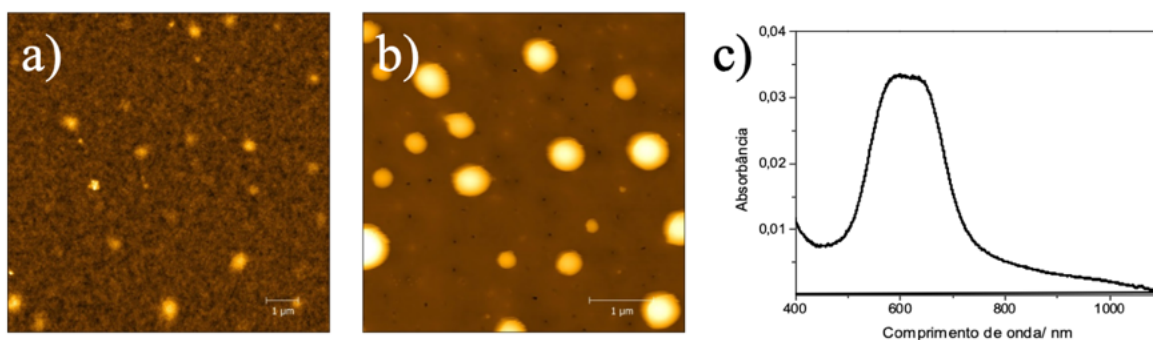


#### 4.4.3 Filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado

Na Figura 37 são mostradas as imagens de AFM dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre o substrato de vidro modificado. Na Figura 37a é possível observar que antes do aquecimento do filme há a formação de uma camada compacta de micelas esféricas carregadas de íons Ag<sup>+</sup>, esses por possuírem maior afinidade pelos grupos P2VP se difundem para o interior das micelas e se coordenam aos grupos piridinícos presentes. Já na Figura 37b, pode-se perceber que como aquecimento do filme houve a formação de um filme polimérico contínuo e de aglomerados com tamanho médio de 375 nm, não sendo possível inferir por quantas AgNPs constituem estes aglomerados. A formação destes aglomerados provavelmente se deve a alta concentração prata em solução e a consequente inabilidade do copolímero de atuar como agente imobilizador, ou seja, de impedir a agregação das NPs.

O filme apresentado na Figura 37b foi caracterizado por espectroscopia UV-VIS (Figura 33c). Nota-se uma banda larga na região de 500 a 700 nm devido à organização do copolímero em dibloco como observado na Figura 30 (filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com aquecimento a 150 °C), porém como o filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> não foi capaz de impedir a formação de aglomerados. Tem-se que a banda referente ao plasmon de superfície das AgNPs não está presente no espectro ou está sobreposta pela banda referente à organização do polímero.

Figura 37 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,5 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) com aquecimento de 150 °C e (c) espectro UV-VIS da Figura 37b.

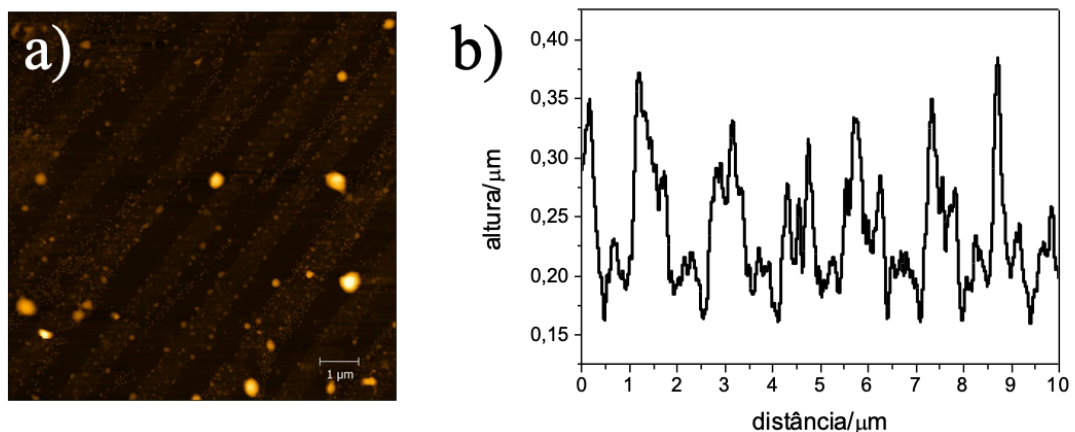


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.4.4 Filmes de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado

A imagem de AFM e o perfil topográfico do filme de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre o substrato modificado sem aquecimento são mostrados na Figura 38. Observe-se na imagem e no perfil topográfico a organização do filme em linhas periódicas onde as micelas se encontram predominantemente sobre a lista de OTS, uma vez que ambos possuem carácter apolar (Figura 38a). As dimensões das regiões onde se encontram as micelas são da ordem de 535 nm, sendo a distância entre elas de 550 nm (Figura 38b), valores condizentes com aqueles obtidos na caracterização do substrato modificado.

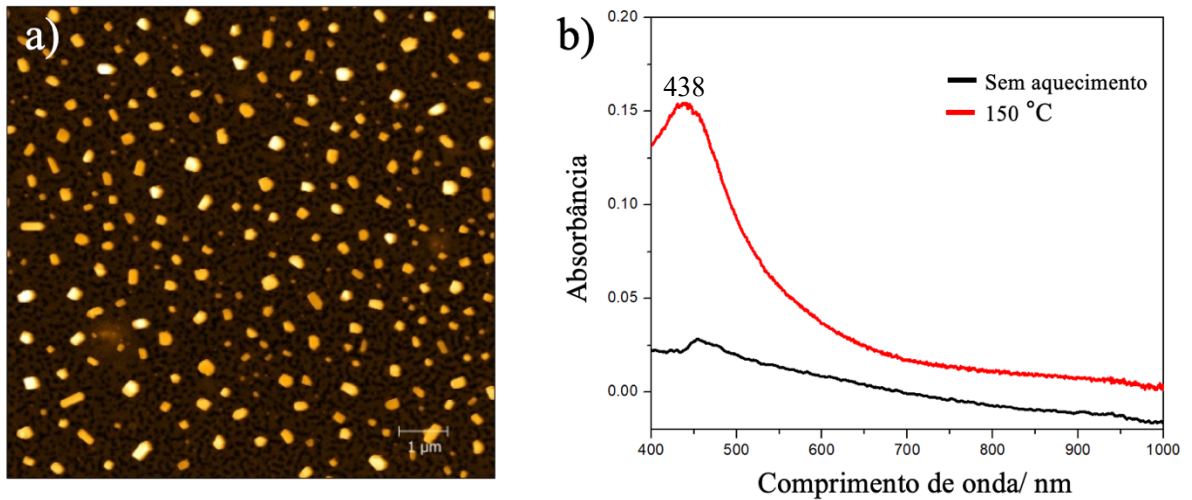
Figura 38 - Imagem de microscopia de força atômica do filme de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado (a) sem aquecimento e (b) perfil topográfico do filme.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

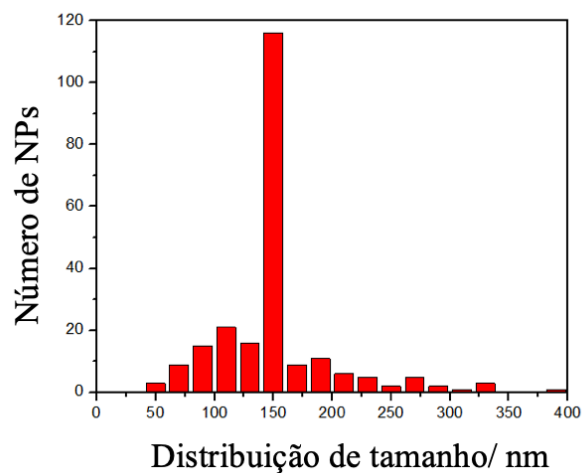
Na Figura 39a observamos que com o aquecimento ocorre uma reorganização do filme, uma vez que com o aumento da temperatura certa mobilidade é permitida à cadeia do polímero, além de permitir a nucleação e crescimento das NPs. Assim, temos a formação de um filme polimérico com simetria giróide devido à proporção entre os blocos do copolímero ser aproximadamente 1 ( $\varphi_{PS} \approx \varphi_{P2VP}$ ). Observou-se a formação de estruturas com tamanho médio de  $(148 \pm 50)$  nm como pode ser verificado no histograma apresentado na Figura 40.

Figura 39 - (a) Imagem de microscopia de força atômica do filme de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado (a) com aquecimento de 150 °C e (b) espectros UV-VIS.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Figura 40 - Histograma da distribuição de tamanho das estruturas formadas no filme PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado e com aquecimento a 150 °C.



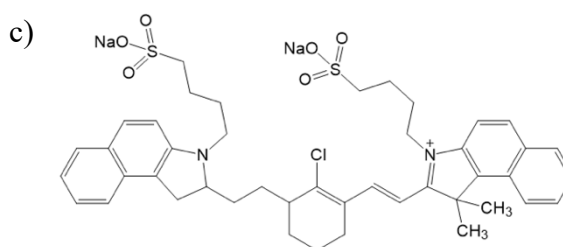
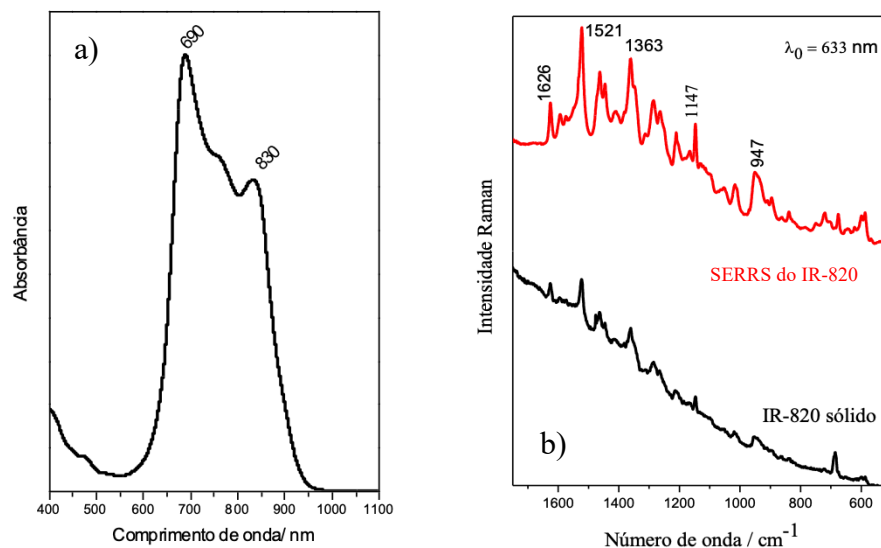
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Os espectros de absorção dos filmes sem e com aquecimento são mostrados na Figura 39b. O espectro UV-VIS do filme AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sem aquecimento apresenta apenas o fundo de espalhamento, porém com o aquecimento e consequente formação de AgNPs nota-se no espectro UV-VIS o aparecimento de uma banda em 438 nm referente à ressonância de plasmon de superfície. Uma observação importante é que devido à espessura

bem fina deste filme, a banda referente ao cristal fotônico é encoberta pela a banda de plasmon de superfície das NPs, uma vez que esta se apresenta mais alargada.

Foi realizado um teste da atividade SERRS das AgNPs sintetizadas. Na Figura 41 são mostrados o espectro UV-VIS do IR-820 em solução aquosa, os espectros SERRS do IR-820 no filme AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) e o espectro Raman do IR-820. Observando o espectro de absorção do IR-820 (Figura 41a), nota-se que este apresenta uma banda forte em 690 nm e uma mais fraca em 820 nm, de maneira que o IR-820 é pré-ressonante com a radiação excitante utilizada para a obtenção do espectro SERRS, 633 nm. Comparando o espectro Raman do IR-820 sólido com o espectro SERRS (Figura 41b) temos um aumento significativo das intensidades relativas e diminuição da fluorescência, isso se deve ao fato de que o IR-820 se encontra na sua forma zwitteriônica e interage eletrostaticamente com as nanopartículas, resultando na mudança observada no espectro SERRS (NEVES; ANDRADE, 2015).

Figura 41 - (a) Espectro de absorção da solução aquosa IR-820, (b) espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> 0,05 %(m/v) sobre substrato modificado e Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sólido; (c) estrutura molecular do IR-820.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Partindo dos experimentos realizados com o copolímero em dibloco PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> foi verificado que as melhores condições para a síntese de filmes organizados de AgNPs multifacetadas e com boa atividade SERRS pelo método *in situ* são a deposição por *spin-coating* de uma solução de AgNP/PS-*b*-P2VP 0,05 %(m/v) sobre o substrato modificado e aquecimento a 150 °C por 1,5 h. Assim, nos experimentos realizados a seguir com copolímeros com massas moleculares diferentes foram utilizadas as mesmas condições de síntese.

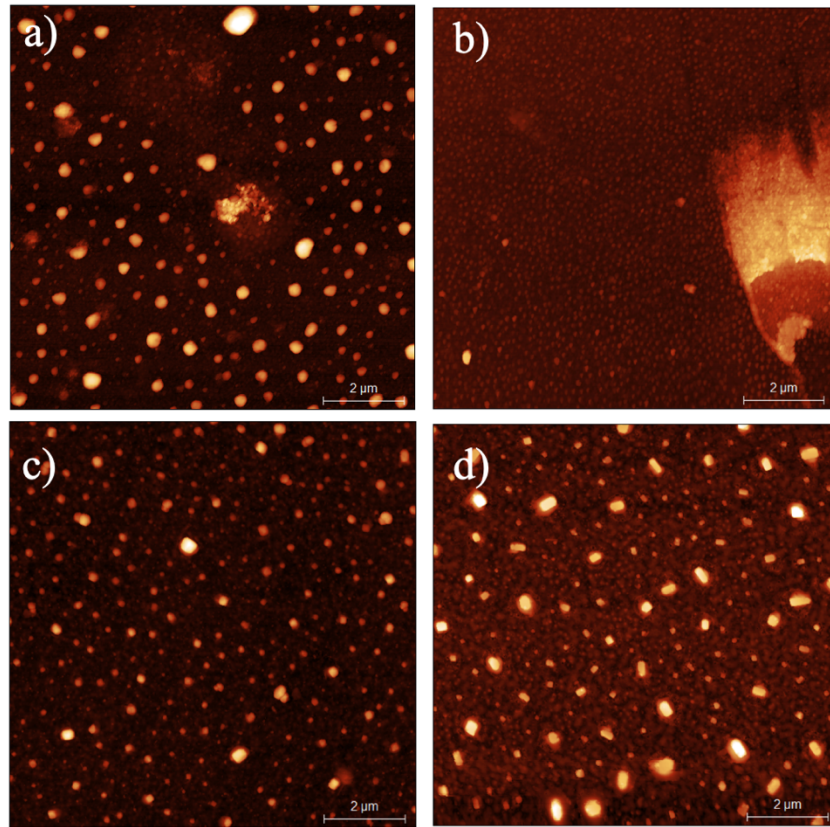
#### 4.4.5 Filmes de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> 0,05 %(m/v)

Seguindo as melhores condições encontradas previamente foram feitos filmes utilizando o mesmo copolímero em bloco, porém com diferentes massas moleculares e razões entre o tamanho dos blocos, com o intuito de estudar a influência do tamanho das cadeias do copolímero na organização e propriedades ópticas das nanopartículas formadas.

O copolímero PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> apresenta uma composição semelhante ao PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> ( $\varphi_{PS} \approx \varphi_{P2VP}$ ), porém com um grau de polimerização dos blocos (N) maior. Assim, utilizando o copolímero PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> foram sintetizados filmes com apenas o PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> em substratos de vidro modificados e não modificados com aquecimento a 150 °C. As imagens de AFM destes filmes estão apresentadas na Figura 42, comparando os filmes produzidos em substrato não modificado, 42a e 42b, com os filmes sintetizados em substrato modificado, 42c e 42d, nota-se que nestes últimos pode ser observado uma organização em sentido vertical devido à presença das linhas de OTS.

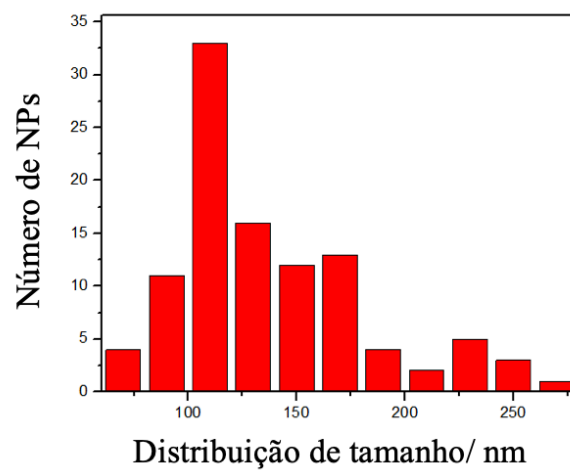
Como já foi explicado anteriormente para o filme de PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> em substrato modificado (Figura 42c) o aquecimento do filme leva a formação de ilhas de P2VP sobre um filme contínuo de PS, no caso deste filme pode-se observar que estas ilhas se encontram em maior densidade em certas regiões do filmes, possivelmente naquelas que apresentam caráter hidrofílico. A Figura 42d sugere a formação de nanopartículas multifacetadas organizadas em linhas sobre um filme polimérico com simetria giróide, estas características não são observadas na Figura 42b, indicando que estas ocorrem devido à modificação prévia do substrato de vidro. Observou-se a formação de estruturas de tamanho médio de  $(138 \pm 44)$  nm, como mostrado no histograma da Figura 43.

Figura 42 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e (b) AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e em substrato modificado: (c) PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e (d) AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

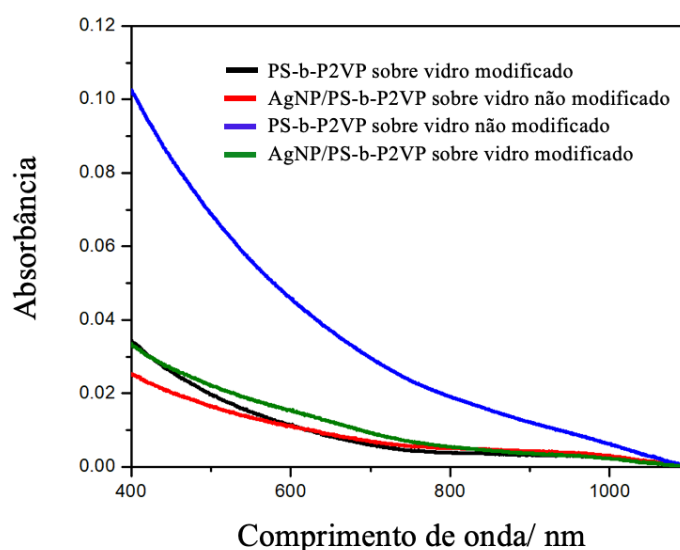
Figura 43 - Histograma da distribuição de tamanho das estruturas formadas no filme PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> com aquecimento a 150 °C.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Os espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> em substratos modificados e não modificados são mostrados na Figura 44, porém não é possível observar nos espectros dos filmes de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> a banda de absorção referente ao plasmon de superfície das AgNPs.

Figura 44 - Espectros de absorção dos filmes PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> e AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> em substratos modificados e não modificados aquecidos a 150 °C.

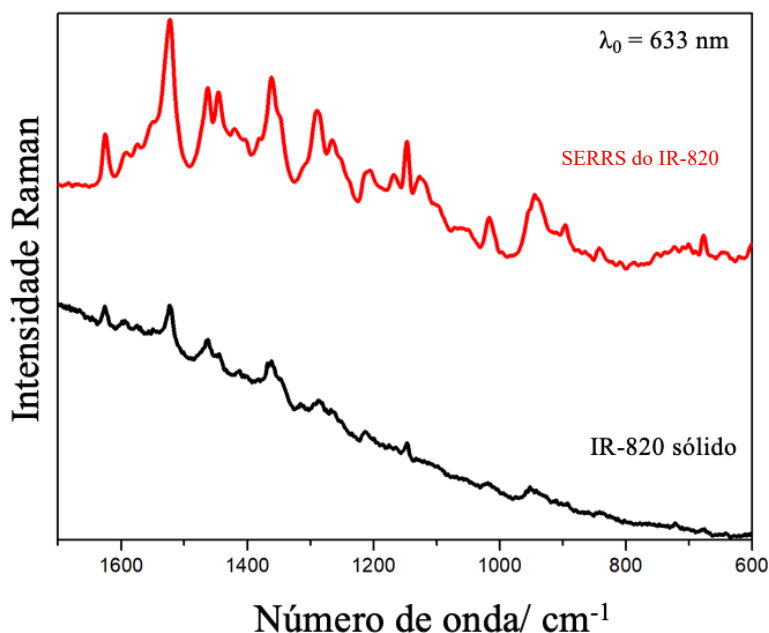


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Como o filme de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> apresentou AgNPs multifacetadas e organizadas foi feito o teste da atividade SERRS deste filme utilizando como molécula de prova o IR-820. Ao compararmos o espectro Raman do IR-820 sobre o slide de vidro limpo e o espectro SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> utilizando a radiação excitante em 633 nm apresentados na Figura 45, observa-se que estes apresentam um perfil Raman semelhante, com intensificação do sinal e diminuição da fluorescência no espectro SERRS do IR-820. Estes resultados indicam que o filme de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> pode atuar como substrato SERRS.



Figura 45 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS<sub>1250</sub>-*b*-P2VP<sub>1286</sub> sobre substrato modificado e Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sólido.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

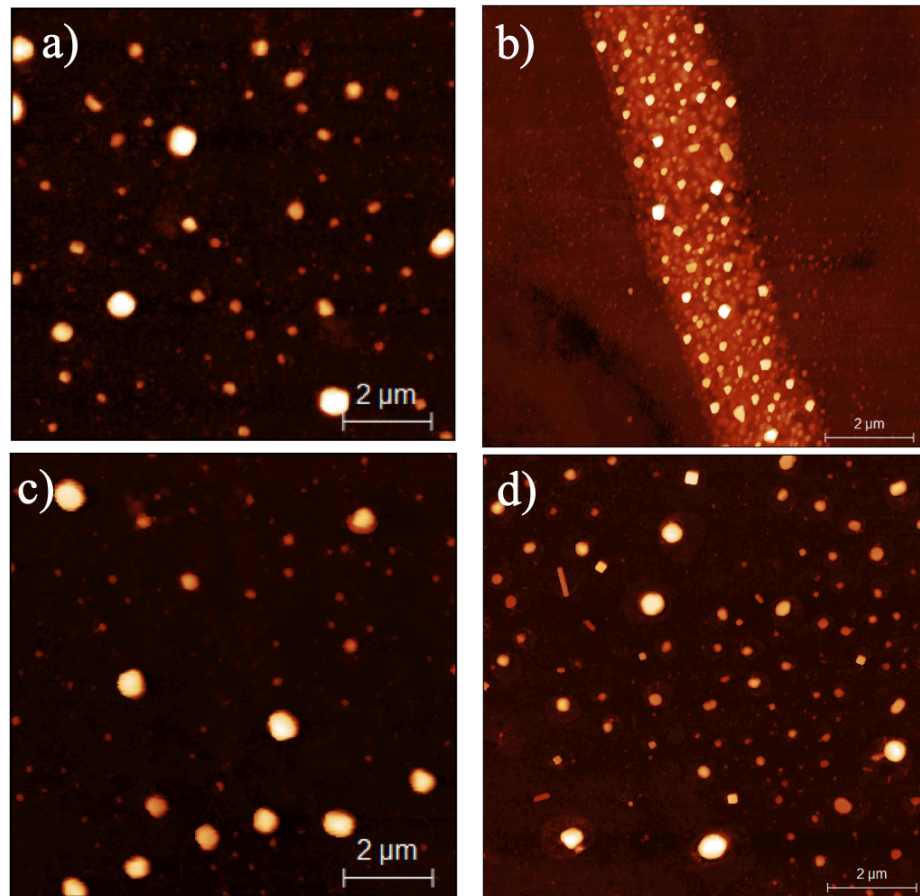
#### 4.4.6 Filmes de AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> 0,05 %(m/v)

Filmes com apenas o PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> e de AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> em substratos de vidro modificados e não modificados com aquecimento a 150 °C foram sintetizados utilizando o PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> que apresenta  $\varphi_{PS} > \varphi_{P2VP}$ .

As imagens de AFM apresentadas na Figura 46 possibilitam verificar a formação de filmes finos utilizando o copolímero em dibloco PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> sem nenhum tipo de organização aparente. Entretanto, ao compararmos os filmes de AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> sobre substrato não modificado (Figura 46b) e sobre substrato modificado (Figura 46d) observa-se a formação de AgNPs mais bem dispersas e com diferentes morfologias, como cubos e bastões.

A Figura 46d sugere que as AgNPs se encontram encapsuladas pelo P2VP, isso ocorre porque o tamanho da cadeia de PS é cerca de cinco vezes maior do que a cadeia de P2VP levando a uma simetria esférica. O tamanho médio das estruturas é de  $(166 \pm 56)$  nm.

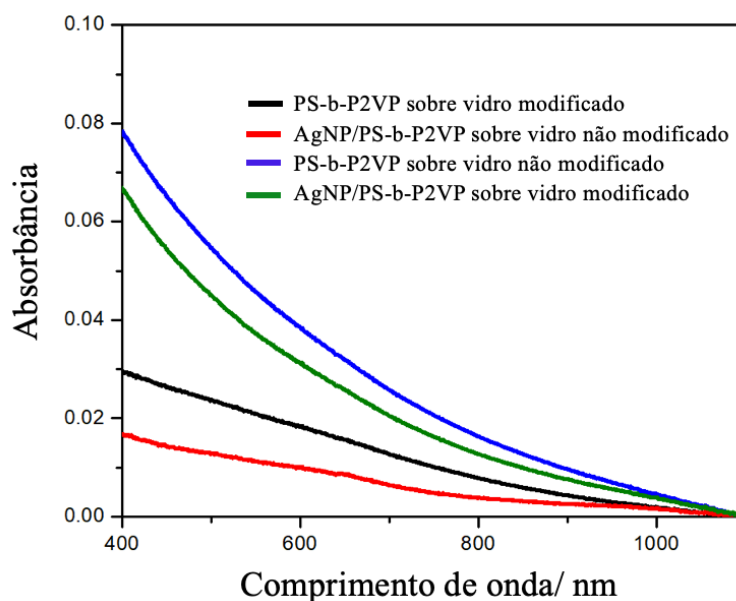
Figura 46 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> e (b) AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> e em substrato modificado: (c) PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> e (d) AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Os espectros de absorção no UV-VIS dos filmes finos estão apresentados na Figura 47, observa-se nos espectros apenas o fundo de espalhamento.

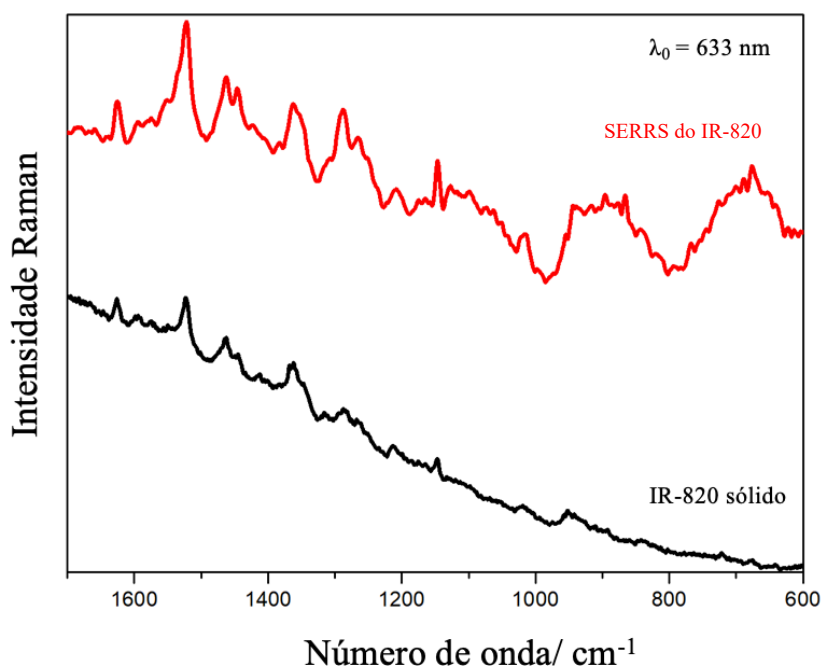
Figura 47 - Espectros de absorção dos filmes  $PS_{154}\text{-}b\text{-}P2VP_{33}$  e  $AgNP/PS_{154}\text{-}b\text{-}P2VP_{33}$  em substratos modificados e não modificados aquecidos a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

A Figura 48 apresenta o espectro Raman do IR-820 sobre a superfície do vidro e o espectro SERRS do IR-820 sobre o substrato de  $AgNP/PS_{154}\text{-}b\text{-}P2VP_{33}$ . Observa-se que ambos os espectros apresentam o mesmo perfil Raman, sendo as principais diferenças entre eles a diminuição da fluorescência e intensificação do sinal no espectro do IR-820 sobre o filme. Comparando o espectro SERRS da Figura 48 com o da Figura 45 (filme de  $AgNP/PS_{1250}\text{-}b\text{-}P2VP_{1286}$ ) observa-se uma menor intensificação do sinal. Isso pode ser explicado pela presença do P2VP recobrindo as AgNPs impedindo que estas interajam de maneira eficiente com o corante adsorvido sobre a superfície, de maneira que não é observado uma grande intensificação do sinal Raman.

Figura 48 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS<sub>154</sub>-*b*-P2VP<sub>33</sub> em substrato modificado e Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sólido.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

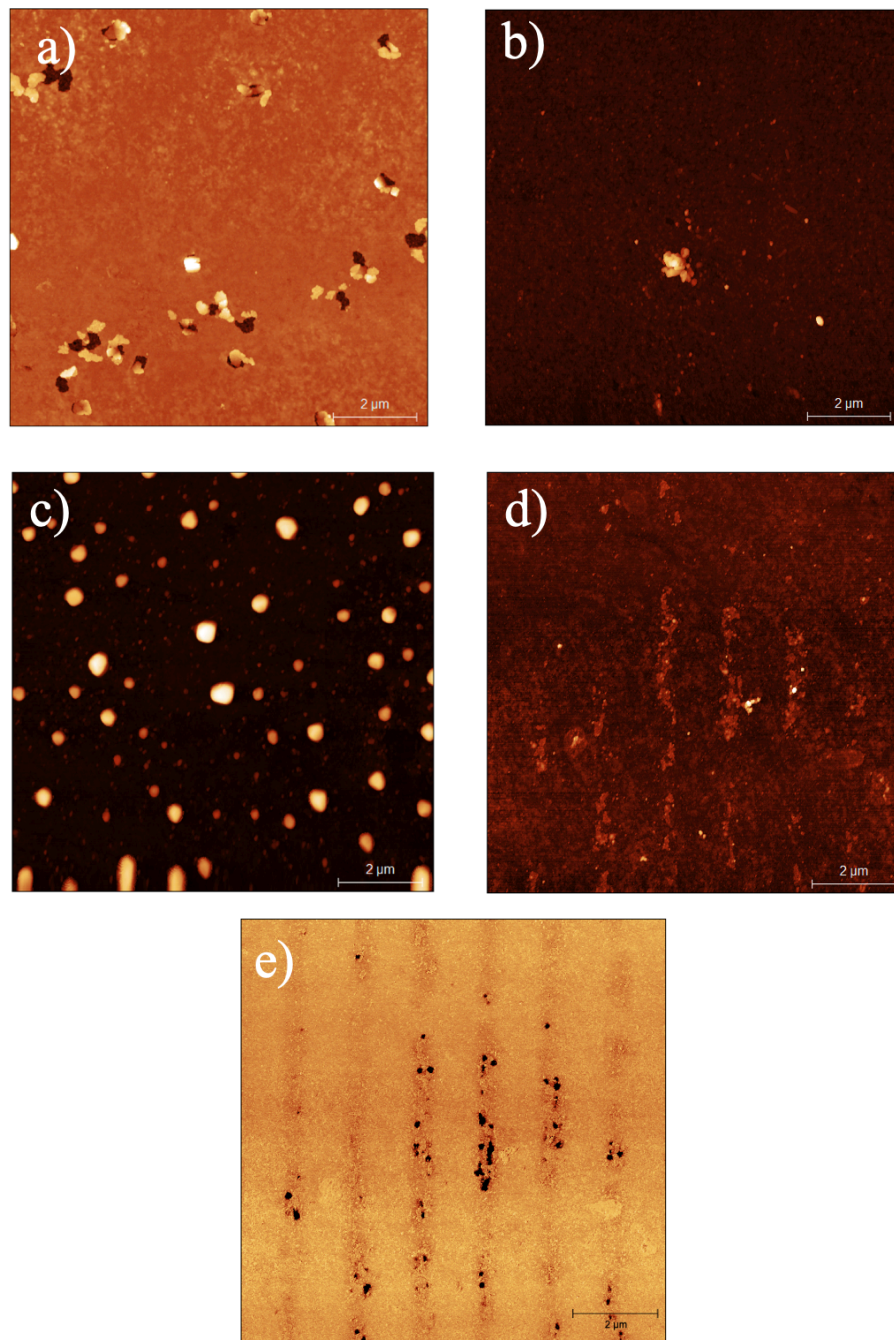
#### 4.4.7 Filmes de AgNP/PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> 0,05 %(m/v)

Por meio da microscopia de força atômica foi possível caracterizar os filmes de PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e AgNP/PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> em substrato não modificado e modificado por  $\mu$ CP e com aquecimento, resultados apresentados na Figura 49. Como pode ser observado nas imagens apresentadas para os substratos não modificados, Figuras 49a e 49b, não há nenhum tipo de organização aparente. Não é possível fazer uma descrição mais detalhada da Figura 49b devido ao baixo contraste entre as AgNPs e o substrato, sendo somente possível dizer que houve a formação de AgNPs com diferentes formatos. O baixo contraste é decorrente do fato de que as AgNPs e o substrato se encontram na mesma altura.

A Figura 49c mostra o filme de PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> em substrato modificado por  $\mu$ CP, observa-se a formação de ilhas de P2VP sobre a matriz de PS diferentemente da Figura 49a. A Figura 49d permitiu verificar a organização das NPs em linhas periódicas. A Figura 49e mostra a imagem de fase deste filme e pode-se observar melhor as linhas formadas, nesse tipo de imagem as diferenças de cores são devido à diferença de interação entre a ponta do equipamento

e a amostra, sendo assim é possível distinguir as AgNPs do substrato. Estas NPs apresentam tamanho médio de  $(102 \pm 23)$  nm.

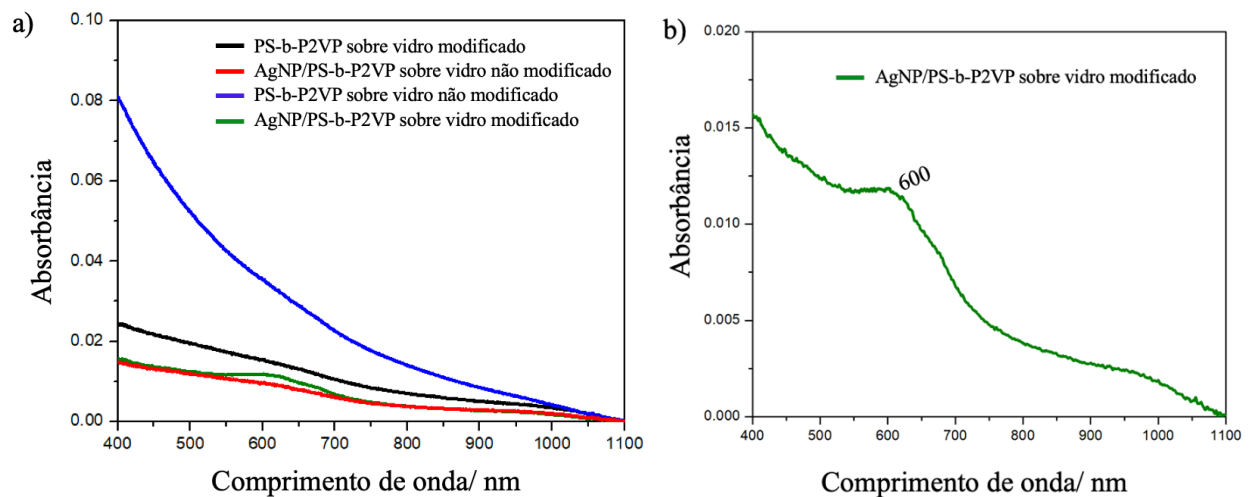
Figura 49 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos em substrato não modificado: (a) PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e (b) AgNP/PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e em substrato modificado por  $\mu$ CP: (c) PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub>, (d) AgNP/PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> e (e) imagem da fase do filme da figura 49d.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Na Figura 50 são mostrados os espectros no UV-VIS dos filmes de  $PS_{281}\text{-}b\text{-}P2VP_{157}$ . Os espectros dos filmes em substrato não modificado e do  $PS_{281}\text{-}b\text{-}P2VP_{157}$  apresentam apenas um fundo de espalhamento. O espectro do filme de  $AgNP/PS_{281}\text{-}b\text{-}P2VP_{157}$  em substrato modificado apresenta uma banda alargada com o máximo de absorção em torno de 600 nm. Este perfil espectral é um indicativo da organização do filme em escala próxima do comprimento de onda da luz em conjunto com o plasmon de superfície das AgNPs presentes.

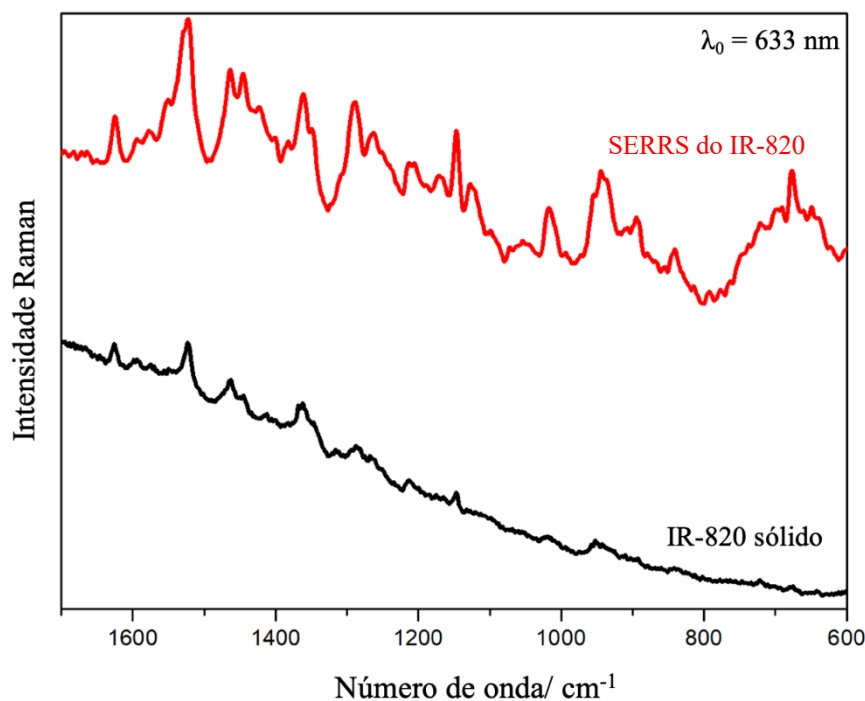
Figura 50 - Espectros de absorção dos filmes  $PS_{281}\text{-}b\text{-}P2VP_{157}$  e  $AgNP/PS_{281}\text{-}b\text{-}P2VP_{157}$  em substratos modificados e não modificados aquecidos a 150 °C.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

No estudo do efeito SERRS do filme de  $AgNP/PS_{154}\text{-}b\text{-}P2VP_{33}$  em substratos modificado foi observado no espectro SERRS do IR-820 uma diminuição da fluorescência e mudança nas intensidades relativas de algumas bandas quando comparado ao espectro Raman do IR-820 no slide do vidro limpo, demonstrando que este filme pode ser utilizado como substrato SERRS devido à organização periódica das AgNPs (Figura 51).

Figura 51 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AgNP/PS<sub>154</sub>-b-P2VP<sub>33</sub> sobre substrato modificado, Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sólido.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

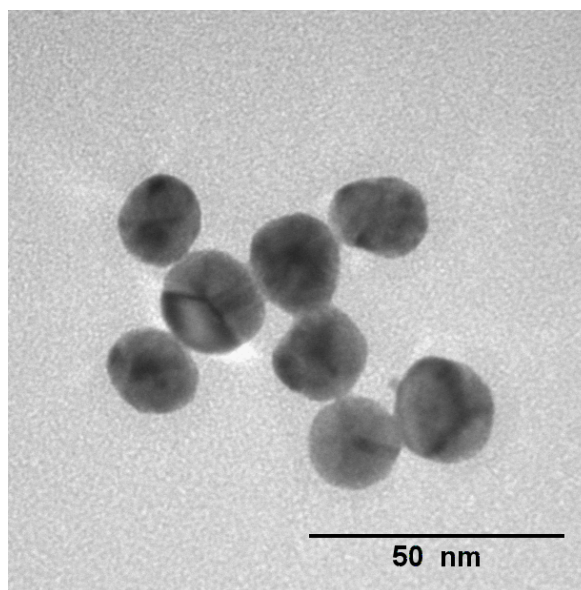
#### 4.5 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-b-P2VP<sub>381</sub>

Nesta etapa do trabalho investigamos a introdução de AuNPs previamente sintetizadas em filmes de PS<sub>389</sub>-b-P2VP<sub>381</sub> com diferentes tratamentos.

##### 4.5.1 Caracterização das AuNPs

As AuNPs sintetizadas pela rota sintética proposta na literatura foram caracterizadas por TEM como mostrado na micrografia apresentada na Figura 52 (FRENS, 1973). Por meio da micrografia foi possível observar a formação de NPs esféricas com comprimento em torno de um valor médio de  $(17 \pm 2)$  nm. Essas nanoestruturas foram adsorvidas sobre substratos de vidro contendo filmes de PS<sub>389</sub>-b-P2VP<sub>381</sub> 0,5 % (m/v) com diferentes tratamentos, como será discutido nas próximas seções.

Figura 52 - Micrografia eletrônica de transmissão da solução coloidal de ouro.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

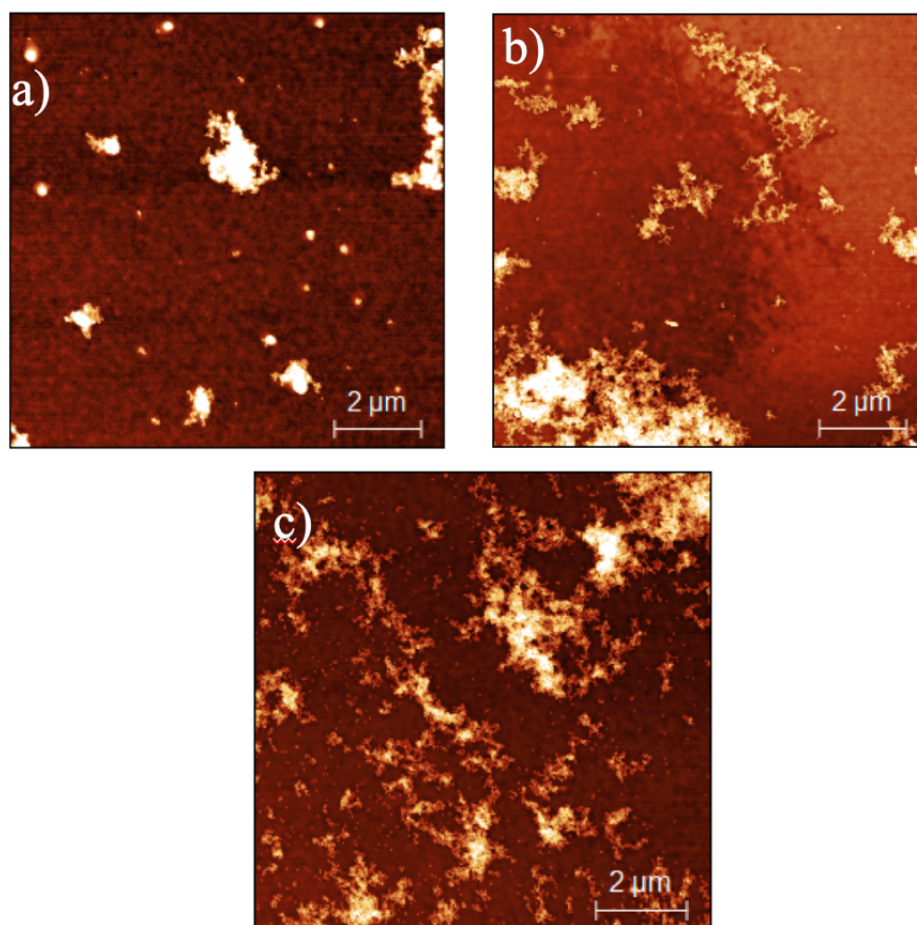
#### 4.5.2 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>

Na literatura é descrito que um filme de PS-*b*-P2VP quando depositado sobre um substrato de vidro apresenta uma camada de micelas com o interior composto pelo bloco P2VP imerso em uma matriz de PS. Existem diferentes maneiras de reorganização deste filme como, por exemplo, tratamento com solventes seletivos a um dos blocos e aquecimento dos filmes a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea ( $T_g$  - *glass transition temperature*) dos homopolímeros que compõem o BC (CHEN et al., 2010).

Assim, filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> foram diretamente imersos na solução coloidal para verificar a importância do uso do solvente na organização do filme copolímero. A Figura 53 mostra as imagens de AFM para os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> nos diferentes tempos de exposição à solução de AuNP. Há uma menor concentração NPs adsorvidas sobre o filme e em pequenos aglomerados para o tempo de imersão de 1 h. Com o aumento do tempo de imersão observa-se um aumento gradativo de NPs adsorvidas nos aglomerados. Isso se a abertura parcial das micelas que ocorre devido à solução coloidal apresentar um pH próximo de 6.



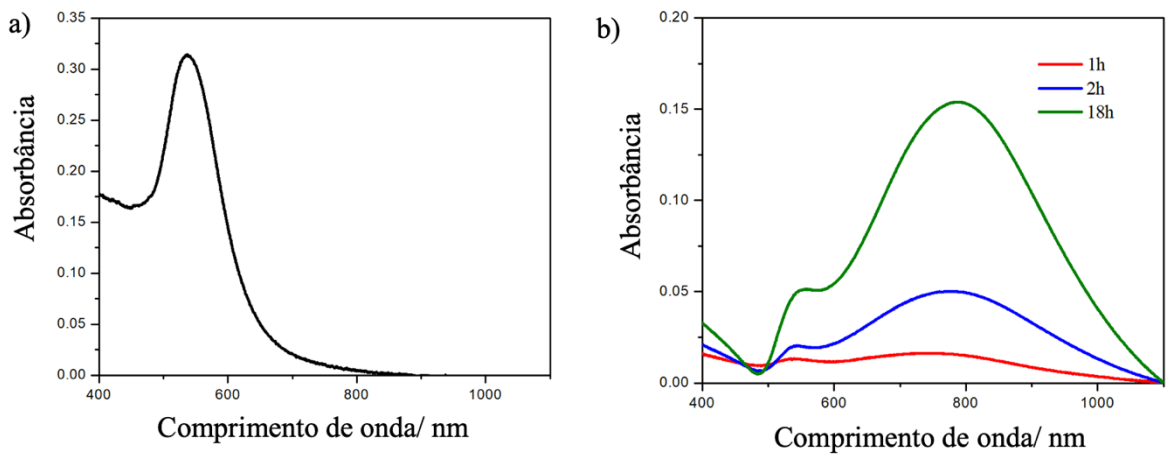
Figura 53 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> sem tratamento: (a) 1h, (b) 2 h e (c) 18 h.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

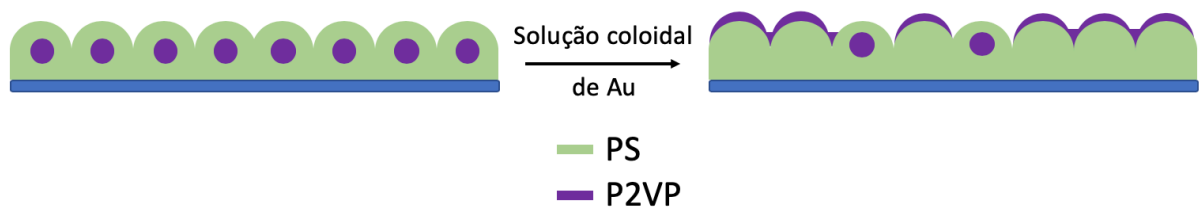
Tais análises podem ser averiguadas nos espectros UV-VIS destas amostras mostrados na Figura 54. Os espectros dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> apresentam uma banda larga em torno de 760 nm com um ombro em 538 nm. Estes resultados demonstram que a agregação das partículas é proporcional ao tempo de imersão do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> na solução coloidal de ouro, ou seja, quanto maior for este tempo mais agregadas estarão as nanopartículas, corroborando os resultados obtidos pelas imagens de AFM. Os espectros também indicam que a abertura parcial das micelas que compõem o filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> faz com que as NPs se depositem de maneira controlada, como mostrado na figura 55.

Figura 54 - Espectros de absorção dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> sem tratamento comparados com o espectro da solução coloidal de Au.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

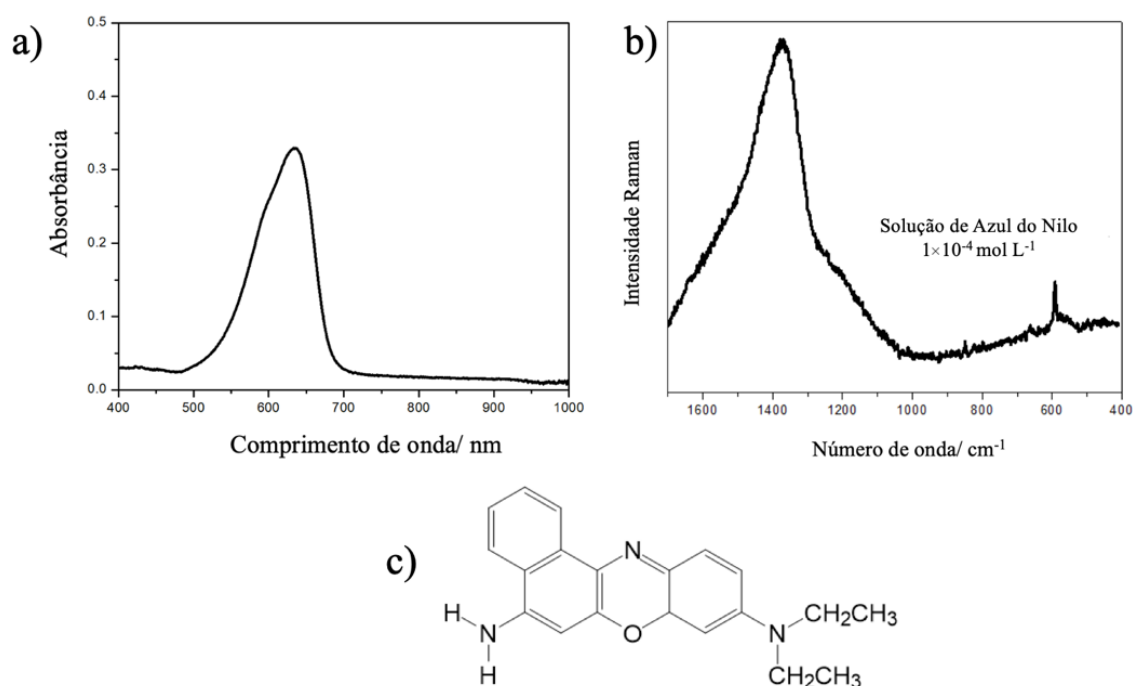
Figura 55 - Esquema representativo do rompimento das micelas do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> pela solução coloidal de Au.



Fonte: ADAPTADO DE CHEN et al. (2010).

A Figura 56 apresenta a estrutura química do Azul do Nilo e seus espectros UV-VIS e Raman. No espectro UV-VIS observa-se uma banda larga centrada em 635 nm, de maneira que o Azul do Nilo se encontra na condição pré-ressonante com a linha de excitação utilizada para registrar os espectros, 785 nm.

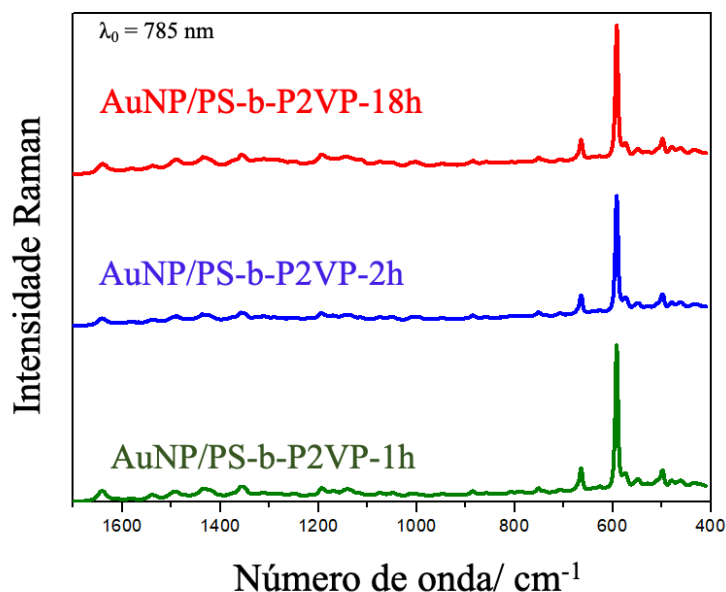
Figura 56 - (a) Espectro UV-VIS, (b) espectro Raman e (c) estrutura química do Azul do Nilo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

A Figura 57 apresenta os espectros SERRS dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> em que o polímero não passou por nenhum tipo de tratamento prévio. Os espectros apresentam o mesmo perfil Raman do espectro da Figura 56b (Espectro Raman do Azul do Nilo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), ou seja, uma banda em torno de  $590 \text{ cm}^{-1}$  referente à vibrações do anel fenoxazina (BROLO; ARCTANDER; ADDISON, 2005) (REKHA; NAYAR; GOPCHANDRAN, 2018). Porém, observa-se a diminuição do fundo de fluorescência e maior intensificação do sinal.

Figura 57 - Espectros SERRS do Azul do Nilo  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre o filme de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>.



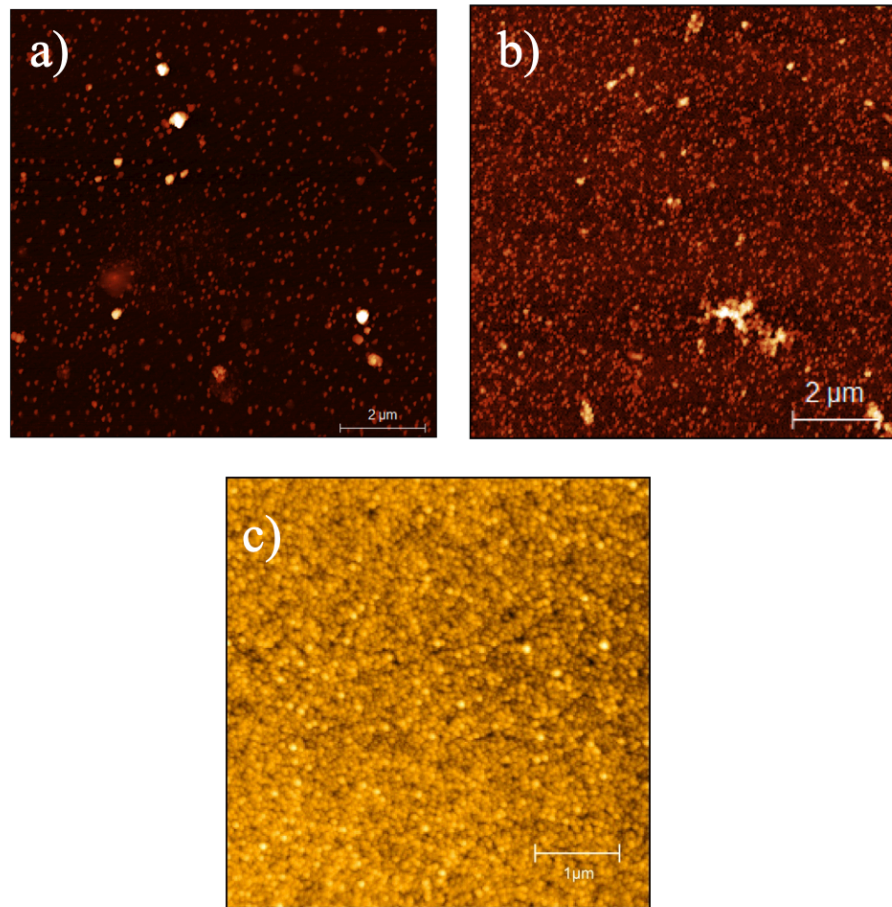
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.5.3 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> tratados com etanol

Foi feito um estudo do efeito da imersão do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> em etanol em sua reorganização. Deste modo, os filmes foram imersos em etanol por 10 min e em seguida imersos na solução coloidal por 1h, 2h e 18h para avaliar a influência do tempo de imersão na adsorção das NPs. Os filmes apresentaram coloração avermelhada característica das AuNPs adsorvidas.

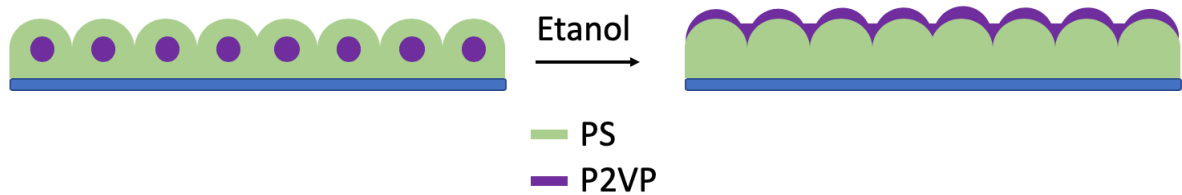
Conforme pode ser observado nas imagens quanto maior o tempo de imersão, maior é a adsorção das AuNPs no filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> e que estas se encontram bem dispersas sobre toda a área analisada (Figura 58). Isso ocorre porque os filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> depositados sobre o vidro apresentam morfologia micelar. Assim, com o tratamento do filme com etanol ocorre a difusão do solvente para o interior da micela, ocasionando o inchaço do núcleo de P2VP e por consequência a abertura total das micelas tendo-se assim uma camada de P2VP sobre o PS (Figura 59). Uma vez que a solução coloidal apresenta um pH próximo de 6, o P2VP encontra-se em sua forma protonada podendo desta maneira interagir eletrostaticamente com as AuNPs carregadas negativamente, devido ao citrato presente na superfície das NPs.

Figura 58 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>: (a) 1 h, (b) 2h e (c) 18 h.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Figura 59 - Esquema representativo da modificação do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> por etanol.

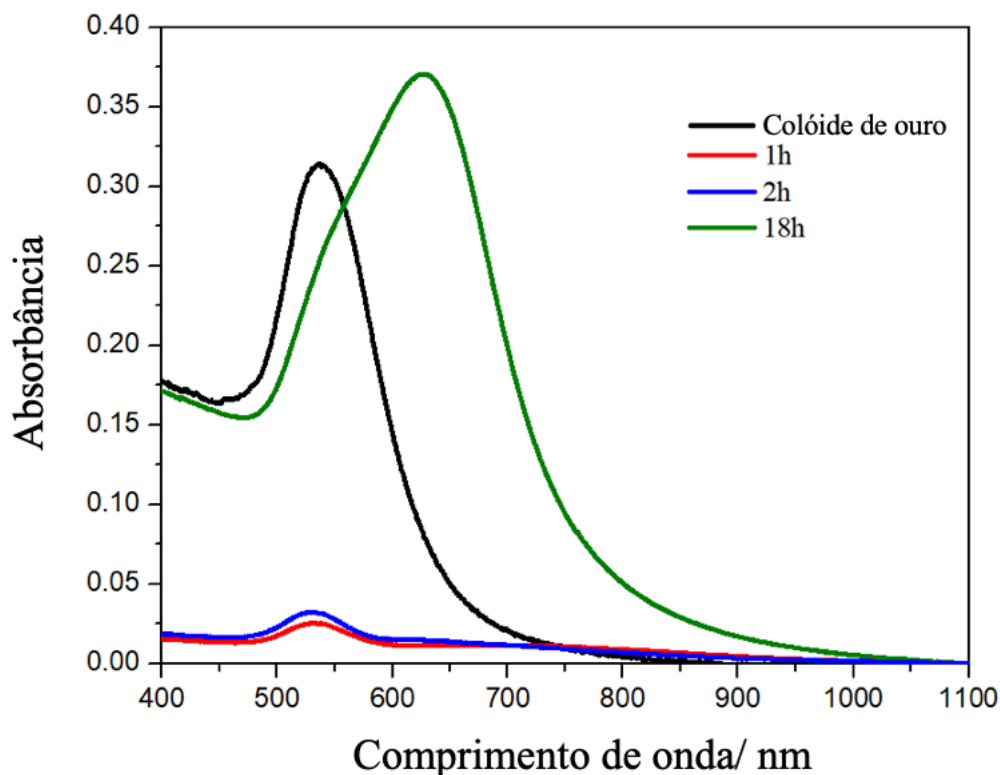


Fonte: ADAPTADO DE CHEN et al. (2010).

A Figura 60 apresenta a comparação dos espectros de absorção no UV-VIS normalizados dos filmes com o espectro de absorção da solução de AuNP. Os espectros para os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>-1h e AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>-2h apresentam o mesmo perfil quando comparados com o espectro da solução coloidal, o que demonstra que nestes

filmes as NPs se encontram bem dispersas. Porém, o espectro para o filme AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>-18h apresenta-se deslocado para maiores comprimentos de onda e apresenta-se mais alargado, indicando um acoplamento plasmônico.

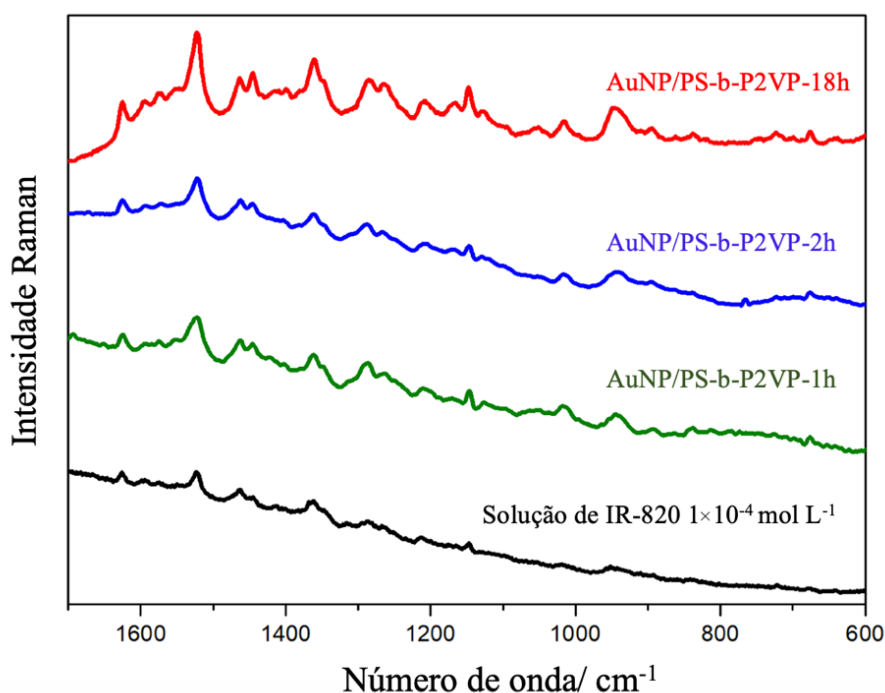
Figura 60 - Espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> e do coloide de Au.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Estão apresentados na Figura 61 os espectros Raman do IR-820 sobre o slide de vidro e os espectros SERRS do IR-820 sobre os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>, utilizando como radiação excitante o 633 nm. Os espectros apresentam o mesmo perfil espectral, porém com o aumento do tempo de imersão dos filmes poliméricos em solução coloidal de ouro nota-se uma progressiva diminuição do fundo de fluorescência e maior intensificação do sinal.

Figura 61 - Espectros SERRS do IR-820 sobre o filme de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> e o espectro Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sólido.



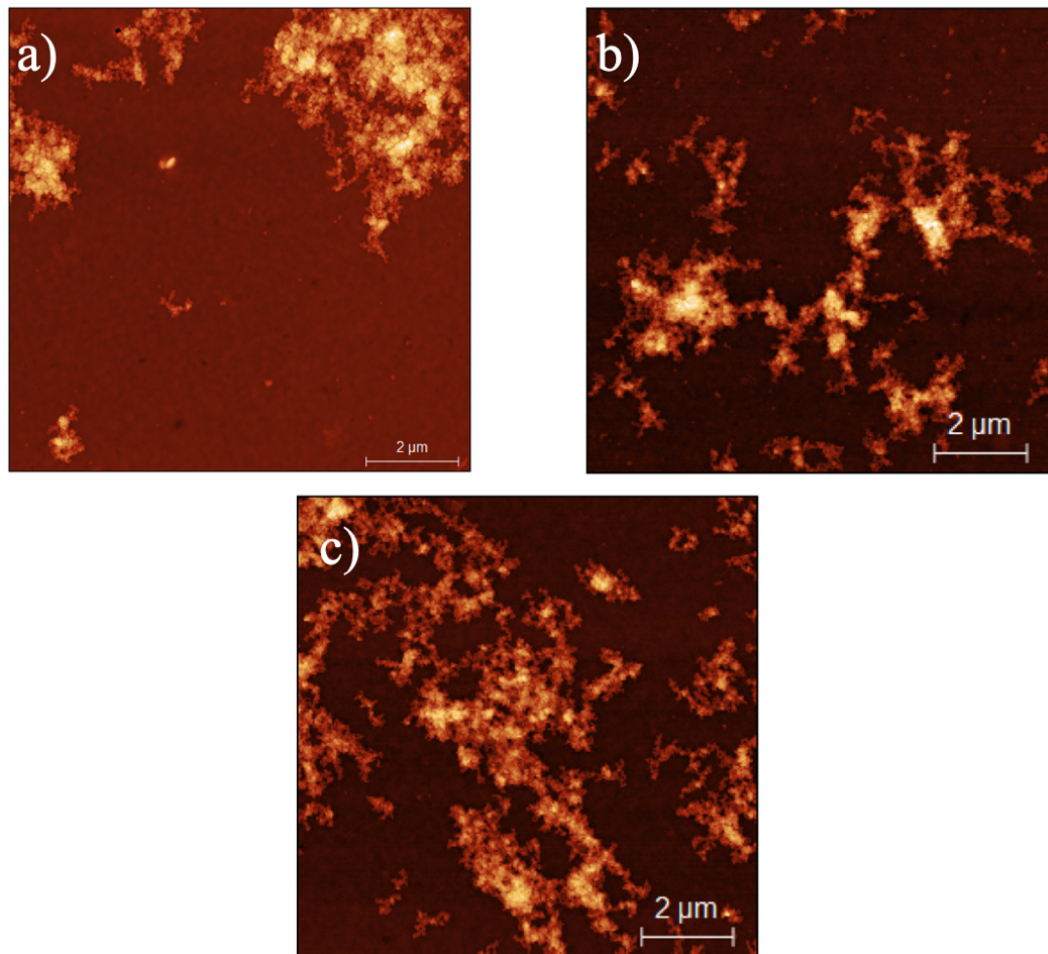
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

#### 4.5.4 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> tratados com água

Os filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> foram tratados com água e posteriormente imersos na solução coloidal de Au utilizando diferentes tempos de imersão. Os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> apresentaram coloração avermelhada característica das AuNPs em todos os estágios de adsorção.

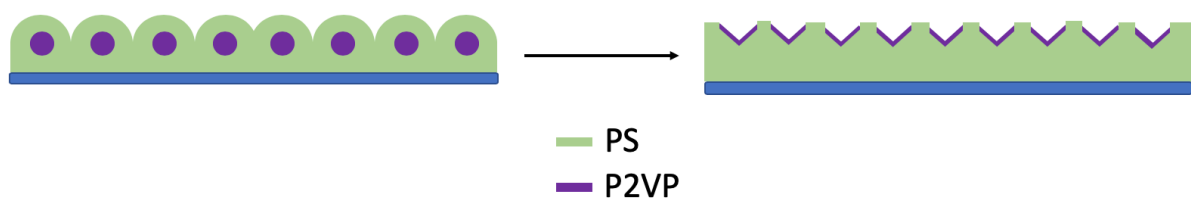
A Figura 62 mostra as imagens de AFM para os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento prévio com água. Ao contrário do que foi observado para os filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> tratados com etanol para os tempos de 1 h e 2 h (Figuras 58a e 58b) observa-se nas Figuras 62a e 62b que as NPs se encontram agregadas e não uniformemente distribuídas, demonstrando um mecanismo de organização diferente do copolímero pela água. Tal mecanismo pode ser explicado pelo rompimento parcial das micelas, de forma que há maior parte da superfície do filme é composta pelo PS, ou seja, são regiões pelas quais as AuNPs não apresentam grande afinidade, como representado na figura 63.

Figura 62 - Imagens de AFM dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> tratados com água: (a) 1h, (b) 2 h e (c) 18 h.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Figura 63 - Esquema representativo da abertura parcial das micelas do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> utilizando água.



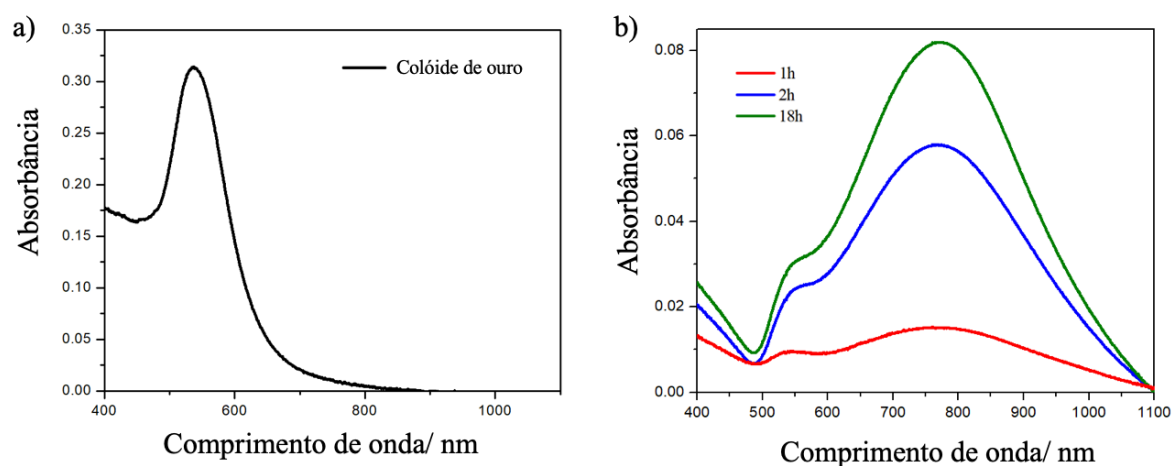
Fonte: ADAPTADO DE CHEN et al. (2010).

Os espectros de absorção no UV-VIS normalizados apresentados na Figura 64 corroboram com os resultados apresentados nas imagens de AFM. No espectro do coloide a



banda referente ao LSPR tem seu máximo em 535 nm, já nos espectros dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>, observa-se que esta banda apresenta uma menor intensidade e há uma banda alargada em aproximadamente 770 nm que aumenta progressivamente de intensidade com o aumento do tempo de adsorção. Estes resultados mostram que quando adsorvidas nos filmes as AuNPs encontram-se agregadas e menos partículas se encontram isoladas. Como não foi observado um deslocamento significativo da banda em 770 nm, temos que a formação de agregados de NPs ocorre de maneira controlada. Isto pode ser explicado devido ao rompimento parcial das micelas do filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> ocasionado pelo tratamento com água.

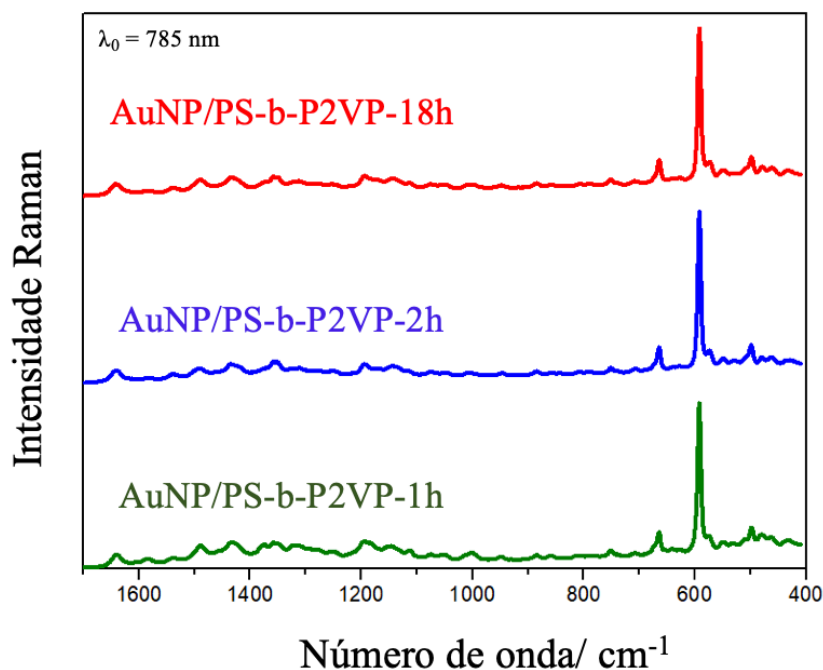
Figura 64 - Espectros de absorção no UV-VIS dos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> tratados com água comparados com espectro de absorção da solução coloidal de ouro.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Nos espectros Raman apresentados na Figura 65 apresentam uma banda em torno de  $590\text{ cm}^{-1}$  referente à vibrações do anel fenoxazina (BROLO; ARCTANDER; ADDISON, 2005) (REKHA; NAYAR; GOPCHANDRAN, 2018). Observa-se um aumento do sinal SERRS e diminuição da fluorescência.

Figura 65 - Espectros SERRS do Azul do Nilo sobre o filme de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Analisando os resultados para os dois solventes utilizados tem-se que a força de interação entre o solvente e o núcleo da micela, P2VP, irá determinar o grau em que o solvente irá migrar para o interior da micela e conseqüentemente na maneira como irá ocorrer a ruptura e organização do filme. Assim, diferentes solventes irão induzir diferentes organizações.

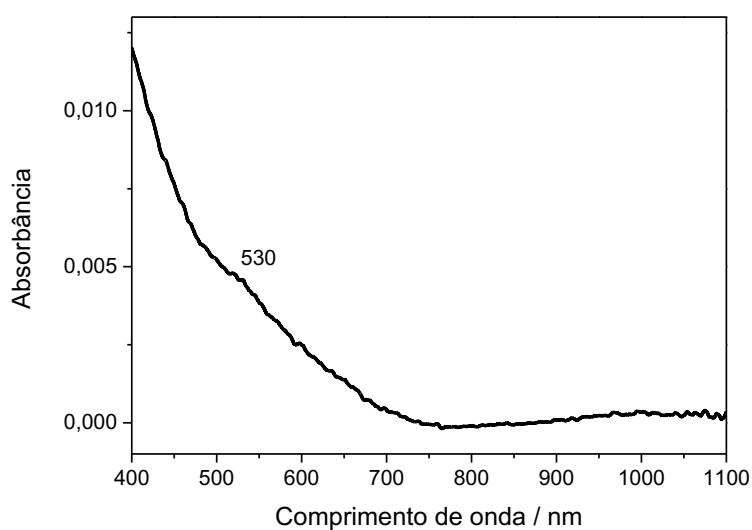
#### 4.5.5 Filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento térmico

A temperaturas baixas a maioria dos polímeros são frágeis e vítreos, uma vez que não há energia suficiente para permitir movimentos na cadeia. Com o aumento da temperatura há energia suficiente para haver alguma mobilidade, de maneira que o tratamento térmico acima da temperatura vítrea dos homopolímeros que compõem o copolímero polímero ( $T_{gPS} = 100$  °C e  $T_{gP2VP} = 104$  °C) é suficiente para induzir a reorganização dos blocos do copolímero.

Nos filmes de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento térmico a 150 °C, não foi observada nenhuma coloração característica das AuNPs mesmo após 18h em solução coloidal de ouro. O espectro UV-VIS deste filme apresenta um fundo de espalhamento que encobre o sinal de ressonância de plasmon de superfície das AuNPs em *ca.* 530 nm (figura 66). Porém, através das imagens de AFM (figura 67) pode-se observar que as AuNPs se adsorvem

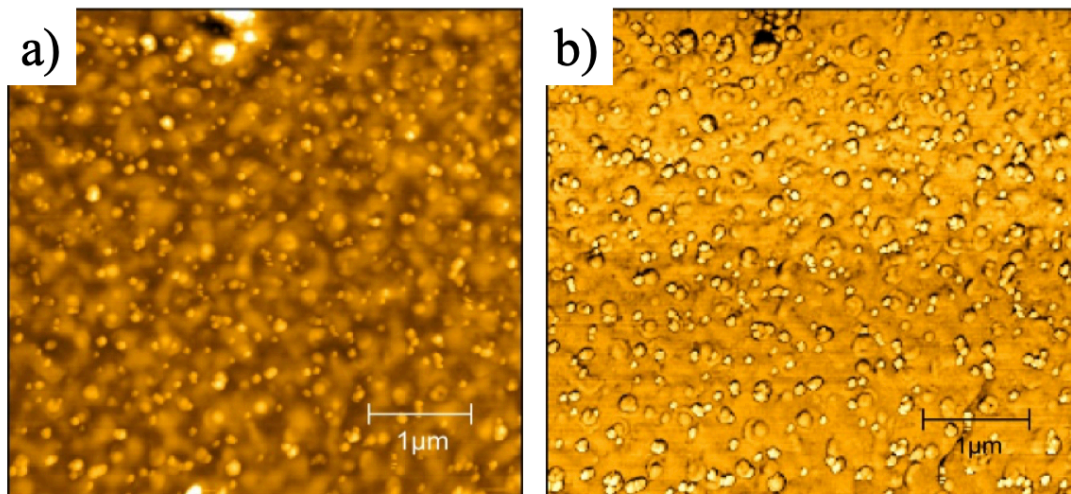
preferencialmente sobre os microdomínios referentes ao bloco P2VP. O tratamento térmico a 150 °C permite a reorganização do PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> e formação de um filme com morfologia giróide, já que oferece certa mobilidade às cadeias do polímero. Pela imagem AFM no modo da fase (figura 67b) podem-se distinguir as AuNPs do copolímero utilizado para a imobilização.

Figura 66 - Espectro de absorção no UV-VIS do filme de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento térmico.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

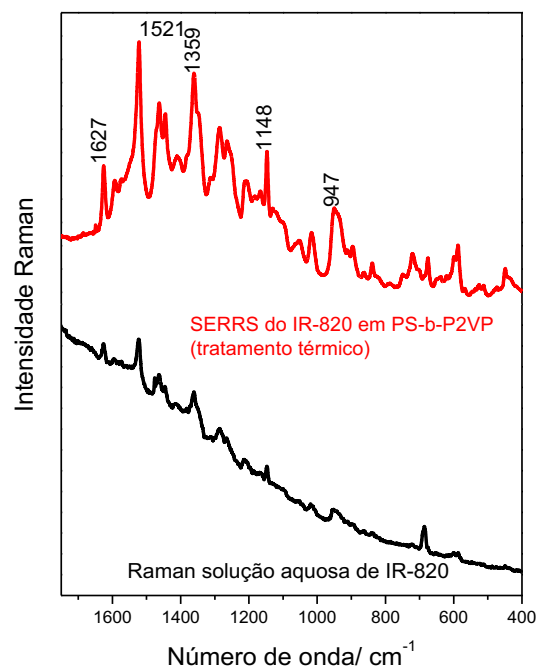
Figura 67 - Imagens de AFM do filme AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento térmico. Modo topográfico a esquerda e modo de fase a direita.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

Foi realizado um teste da atividade SERRS do filme AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> (figura 68), observa-se no espectro SERRS uma diminuição do fundo de fluorescência do corante e mudança da intensidade relativa das bandas, sugerindo que este sinal observado corresponde ao espectro SERRS do corante adsorvido sobre as AuNPs.

Figura 68 - Espectros SERRS do IR-820 no filme de AuNP/PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamento térmico e Raman do IR-820  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA

## 5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram preparados substratos de vidro modificado pela técnica  $\mu$ CP de maneira reprodutível. Estes substratos foram empregados na síntese *in situ* de AgNPs com o copolímero PS-*b*-P2VP de diferentes composições. Além disso, investigamos a deposição de AuNPs sobre filmes de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com tratamentos variados.

Na síntese de filmes de AgNP/PS-*b*-P2VP demonstrou-se a importância da modificação dos slides de vidro por  $\mu$ CP, das condições de síntese e das composições dos copolímeros empregados na organização, morfologia e propriedades ópticas dos filmes de AgNP/PS-*b*-P2VP. Observamos que apenas os filmes preparados em substratos modificados por  $\mu$ CP apresentaram em seus espectros UV-VIS a banda referente à organização das microfases do PS-*b*-P2VP em escala próxima ao comprimento da luz. Ainda, pelas imagens de AFM notou-se que apenas em substratos modificados por  $\mu$ CP e utilizando a concentração de copolímero igual a 0,05 %(m/v) foram formadas AgNPs multifacetadas e dispersas por toda a área analisada, sendo que no filme utilizando o copolímero PS<sub>281</sub>-*b*-P2VP<sub>157</sub> a organização das AgNPs em linhas periódicas foi verificada.

Conjuntamente, foram sintetizadas AuNPs empregando o copolímero PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> com diferentes tratamentos para sua reorganização. Observamos que quando tratado com etanol o filme de PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub>, anteriormente formado por micelas, apresentou o rompimento total destas formando um filme de P2VP contínuo sobre a matriz de PS que induziu a deposição de forma controlada das AuNPs e de maneira dispersa. A água, por outro lado, induz a abertura parcial das micelas de maneira que houve a formação de agregados de AuNPs. Ao implementarmos o tratamento térmico no polímero notou-se a formação de um filme com morfologia giróide e consequentemente a deposição das AuNPs ocorreu de maneira preferencial nos microdomínios referentes ao bloco P2VP.

Esses sistemas foram utilizados como substratos SERRS empregando os corantes Azul do Nilo e IR-820. A partir dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman intensificada por superfície, tem-se que os filmes apresentaram uma atividade SERRS eficiente, uma vez que foram observados a diminuição da fluorescência e intensificação do sinal Raman gerado.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados apresentados neste trabalho até o momento se mostram satisfatórios, uma vez que foi possível a síntese de filmes finos com o copolímero PS<sub>389</sub>-*b*-P2VP<sub>381</sub> e nanopartículas de prata e ouro que apresentaram atividades SERRS. Porém, ainda se fazem necessários alguns novos testes, os quais são:

- Estudo da influência da modificação de substratos por  $\mu$ CP na síntese *ex situ* de AuNPs;
- Investigação da influência da composição do copolímero na adsorção de AuNPs;
- Síntese *ex situ* de AgNP com copolímero PS-*b*-P2VP com diferentes composições e em substratos modificados por  $\mu$ CP e não modificados;
- Otimização da síntese *in situ* de AuNP empregando o PS-*b*-P2VP de diferentes composições e em substratos modificados por  $\mu$ CP.

## *REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

ASHBY, M. F.; FERREIRA, P. J.; SCHODEK, D. L. An Evolutionary Perspective. **Nanomaterials, Nanotechnologies and Design**, p. 17–39, 2009.

BOCKSTALLER, M. R. et al. Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 18, p. 5276–5277, 2003.

BROLO, A. G.; ARCTANDER, E.; ADDISON, C. J. Strong polarized enhanced Raman scattering via optical tunneling through random parallel nanostructures in au thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 401–405, 2005.

CHEN, X. J. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 21, p. 54–80, 2014.

CHEN, Z. et al. Responsive micellar films of amphiphilic block copolymer micelles: Control on micelle opening and closing. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8869–8874, 2010.

CHO, W. J.; KIM, Y.; KIM, J. K. **Ultrahigh-Density Array of Silver Nanoclusters for SERS Substrate with High Sensitivity and Excellent Reproducibility**. n. 1, p. 249–255, 2012.

CLUKAY, C. J. et al. Controlling formation of gold nanoparticles generated in situ at a polymeric surface. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 128–136, 2014.

COWLEY, C. J. et al. Controlling formation of gold nanoparticles generated in situ at a polymeric surface. **Applied Surface Science**, v. 292, p.128-136, 2014.

DENG, T. et al. Two-dimensional block copolymer photonic crystals. **Polymer**, v. 44, n. 21, p. 6549–6553, 2003.

EATON, P.; WEST, P. Atomic Force Microscopy. **Oxford University Press**, p. 257, 2010.  
ETCHEGOIN, E. L. R. P. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects. 1 ed Elsevier Science, 2009.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. v. 147, n. 0, p. 145-181, 1857.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v.26, n. 2, p. 163-166, 1974.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, n. 105, p. 20–22, 1973.

GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**. v. 75, n.3, 2003.

GLASS, R.; MILLER, M.; SPATZ, J. P. Block copolymer micelle nanolithography. **Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. 1153–1160, 2003.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.

HADJICHRISTIDIS, N.; PITSIKALIS, M.; IATROU, H. **Block Copolymers I**. Berlin: Springer, 2005.

HAMLEY, I. W. **The Physics of Block Copolymers**. 1ed. Oxford University Press, 1998.  
HAMLEY, I. W. Nanostructure fabrication using block copolymers. **Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. R39–R54, 2003.

HARIRCHIAN-SAEI, S. et al. Patterning block copolymer aggregates via langmuir-blodgett transfer to microcontact-printed substrates. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5998–6008, 2010.

HARIRCHIAN-SAEI, S. et al. Directed polystyrene/poly(methyl methacrylate) phase separation and nanoparticle ordering on transparent chemically patterned substrates. **Langmuir**, v. 28, n. 29, p. 10838–10848, 2012.

HARRIS, F. W. Introduction to polymer chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 11, p. 837, 1981.

HAUGSTAD, G. **Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications**. 1. ed. John Wiley & Sons, 2012.

HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.

JAIN, P. K.; EL-SAYED, M. A. Surface plasmon resonance sensitivity of metal nanostructures: Physical basis and universal scaling in metal nanoshells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 47, p. 17451–17454, 2007.

JOHN, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 23, p. 2486–2489, 1987.

KHALKHALI, S. M. H. et al. Improvement of the spin polarization lifetime in the 85 Rb vapor cell by octadecyltrichlorosilane coating. **Chinese Journal of Physics**, v. 55, n. 2, p. 301-309. 2017.

KARAYIANNI, M.; PISPAS, S. Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents: in Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems. 1ed. **K. Procházka (Gewerbertrasse: Springer)**, p. 27-63, 2017.

LEIBLER L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. **Macromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1602–1617, 1980.

LINSE, P. **Amphiphilic Block Copolymers**. 1 ed. Elsevier Science, 2000.

LIPOMI, D. J. et al. **Soft Lithographic Approaches to Nanofabrication**. Elsevier B.V., v. 7.



2012.

LODGE, T. P. **Block Copolymers : Past Successes and Future Challenges**. n. i, p. 265–273, 2003.

MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. New York, Springer, 2007.

MASSIMO LAZZARI, GUOJUN LIU, S. L. **Block Copolymers in Nanoscience**. Wiley-VCH, 2008.

MEENAKSHI, V.; BABAYAN, Y.; ODOM, T. W. Benchtop Nanoscale Patterning Using Soft Lithography. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 11, p. 1795, 2007.

MENEZES, W. G. et al. Synthesis of stable AuAg bimetallic nanoparticles encapsulated by diblock copolymer micelles. **Nanoscale**, v. 4, p. 1658–64, 2012.

MOSKOVITS, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 6-7, p. 485-492, 2005.

NEVES, T. B. V.; ANDRADE, G. F. S. SERS characterization of the indocyanine-type dye IR-820 on gold and silver nanoparticles in the near infrared. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, 2015.

RAMAN, C. R.; KRISHNAN, K. S. A new class of spectra due to secondary radiation. **Indian Journal of Physics**, v. 2, p. 399-419, 1928.

REKHA, C. R.; NAYAR, V. U.; GOPCHANDRAN, K. G. Synthesis of highly stable silver nanorods and their application as SERS substrates. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 2, p. 196–205, 2018.

SAHAR-HALBANY, A.; VANCE, J. M.; DRAIN, C. M. Lithography of polymer nanostructures on glass for teaching polymer chemistry and physics. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 5, p. 615–618, 2011.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2a. ed. São Paulo-SP: UNESP, 2008.

SANTOS, J. F. L. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Quimica Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

SHATABDI POREL, et al. **Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting**. n. 12, p. 9–12, 2004.

SHENHAR, R.; NORSTEN, T. B.; ROTELLO, V. M. Polymer-mediated nanoparticle assembly: Structural control and applications. **Advanced Materials**, v. 17, n. 6, p. 657–669, 2005.

SONG, D. P. et al. Block copolymer nanocomposites with high refractive index contrast for one-step photonics. **ACS Nano**, v. 10, n. 1, p. 1216–1223, 2016.

SVANDA, J. et al. Preparation of ordered silver angular nanoparticles array in block copolymer

film for surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 10, p. 1–8, 2016.

TAYLOR, J. F. Spin coating: An overview. **Metal Finishing**, v. 99, n. 1, p. 16–21, 2001.  
**Textbook of Nanoscience and Nanotechnology**. Índia: Springer Science & Business Media, 2013.

TORRISI, V.; RUFFINO, F. Chemical structure and growth law of micrometric phases in poly(styrene-b-t-butyl acrylate) Langmuir Blodgett films. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 107, n. July 2018, p. 18–23, 2019.

WANG, D. et al. Honeycomb-like thin films of Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) embedded with gold or silver nanoparticles formed at the planer liquid/liquid interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 75–85, 2013.

WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 267–297, 2007.

XIA, Y. N.; WHITESIDES, G. M. Soft lithography. **Annual Review Of Materials Science**, v. 37, n. 5, p. 551–575, 1998.

YABLONOVITCH, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Eletronics. **Physical Review Letter**, v. 58, n. 20, p. 2059-2062, 1987.

YANG, Y. et al. Responsive Block Copolymer Photonic Microspheres. **Advanced Materials**, v. 30, n. 21, p. 1–6, 2018.

YOON, J.; LEE, W.; THOMAS, E. L. Self-assembly of block copolymers for photonicbandgap materials. **MRS Bulletin**, v. 30, n. 10, p. 721–726, 2005.