

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

RAFAEL BATTISTELLA NADAS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TERFENOL-D**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2019

RAFAEL BATTISTELLA NADAS

## **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANNOPARTÍCULAS DE TERFENOL-D**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a aquisição de título de Mestre

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

Coorientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Nadas, Rafael Battistella

Produção e caracterização de nanopartículas de Terfenol-D [recurso eletrônico] / Rafael Battistella Nadas.-- 2019.

1 arquivo texto (67 f.): PDF; 2,60 MB.

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 20 maio 2019)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia, Curitiba, 2019

Bibliografia: f. 59-66

1. Física - Dissertações. 2. Nanopartículas. 3. Ligas de ferro. 4. Compostos metálicos. 5. Biossensores. 6. Espectroscopia de raios X. I. Kamikawachi, Ricardo Canute. II. Bezerra Junior, Arandi Ginane. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. IV. Título.

---

CDD: Ed. 23 – 530

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 006

A Dissertação de Mestrado intitulada: “**Produção e Caracterização de Nanopartículas de Terfenol-D**” defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Rafael Battistella Nadas**, no dia 26 de abril de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Física, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Área de Concentração Física e Linha de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi - Presidente – (UTFPR)

Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos - (UFMG)

Prof. Dr. Marcos Antonio Coelho Berton - (ISI Senai)

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 26 de abril de 2019.

## RESUMO

NADAS, Rafael B. Produção e Caracterização de Nanopartículas de Terfenol-D. 2019. 71f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O presente trabalho apresenta os resultados experimentais obtidos na produção e caracterização de nanopartículas metálicas a partir de uma liga metálica composta por Ferro, Disprósio e Térbio,  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ , conhecida como Terfenol-D. As nanopartículas foram produzidas pelo método de Ablação a Laser em Solução (LASiS - *Laser Ablation Synthesis in Solution*). A forma e tamanho das nanopartículas foram determinados através de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, bem como pela técnica conhecida como Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*). A partir dos resultados da microscopia eletrônica e do DLS foi possível observar que as nanopartículas apresentaram tamanho médio de 17 nm em uma faixa de tamanhos que vai desde 1 nm até 150 nm e forma esférica. A verificação da composição e estrutura das nanopartículas foi realizada utilizando a Espectroscopia de Raios x por Dispersão de Energia (EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) e a difração de elétrons em área selecionada (SAED – *Surface Area Electron Diffraction*). A EDS mostrou a presença dos três elementos da liga Fe, Dy e Tb e a partir dos resultados obtidos com a SAED foi possível determinar as distâncias interplanares da estrutura cristalina compatíveis com os valores encontrados na literatura. As nanopartículas foram utilizadas para a produção de substratos SERS aplicados na identificação de poucas moléculas de Prolina, Ureia e Glicina. O efeito da aplicação de um campo magnético no momento da deposição do coloide sobre o substrato resultou em filmes com maior homogeneidade e uniformidade: a altura média quadrática dos filmes varia de  $(79,57 \pm 0,01)$  nm para filmes produzidos sem auxílio do campo e  $(47,69 \pm 0,01)$  nm para filmes produzidos com o imã. Estes resultados indicam que o Terfenol-D é um promissor agente SERS que pode ser utilizado futuramente no desenvolvimento de biossensores.

**Palavras-Chave:** Terfenol-D. Nanopartículas. SERS. LASiS. Biossensores.

## ABSTRACT

NADAS, Rafael B. Synthesis and Characterization of Terfenol-D Nanoparticles. 2019. 71f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

This work presents the experimental results gathered in the synthesis and characterization of nanoparticles from a metallic alloy composed by Iron, Dysprosium and Terbium,  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ , also known as Terfenol-D. The nanoparticles were produced through Laser Ablation Synthesis in Solution (LASiS). The shape and size of these nanoparticles were determined via transmission and scanning electron microscopy, as well as via Dynamic Light Scattering (DLS). The results of the microscopy and DLS show that the nanoparticles present spherical shape and average size of 17nm (ranging from 1 to 150 nm). The composition and crystal structure of the nanoparticles were determined through Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Selected Area Electron Diffraction (SAED). EDS pointed to the presence of three elements of the alloy: Fe, Dy and Tb; SAED showed that the interplanar distances are comparable to the ones found in the literature. The synthesized nanoparticles were used to produce SERS substrates in order to identify a reduced number of Proline, Urea and Glycine molecules. The effect of the presence of a magnetic field during the deposition of the colloid over the substrate showed that the produced films are more homogeneous and uniform than the films produced without the aid of a magnet: the heights root mean square of the films vary from  $(79,57 \pm 0,01)$  nm for films produced without magnetic field and  $(47,69 \pm 0,01)$  nm for films produced with a magnet. These results indicate that Terfenol-D is a promising SERS agent that can be used in the future for the development of biosensors.

**Keywords:** Terfenol-D. Nanoparticles. SERS. LASiS. Biosensors.

## Lista de Figuras

Figura 1 - A utilização de nanopartículas ao longo da história humana (A) Marfim egípcio banhado a ouro presente na exposição do Louvre, (B) copo romano que se iluminado de dentro para fora aparenta ter a cor vermelha e a cor verde se iluminado de fora, (C) chaleira cuja pigmentação provém da presença de nanopartículas de ouro, (D) ouro coloidal em amostra original sintetizada por Michael Faraday. ....	12
Figura 2 - Plasmônica ilustrada na interação de luz com nanopartículas. Imagem fora de escala. ....	13
Figura 3 - Aumento de campo elétrico na presença de nanoestruturas... ..	13
Figura 4 - Evolução do número de publicações encontradas na Elsevier utilizando a palavra-chave “nanoparticles” entre os anos de 1998 e 2018. ....	14
Figura 5 - Evolução do número de citações usando as palavras laser e nanopartículas como palavras-chave de busca. ....	18
Figura 6 - Ilustração do processo de formação de nanopartículas. ....	19
Figura 7 - Difração de raios x. ....	26
Figura 8 - Ilustração do espalhamento (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman anti-Stokes. ....	30
Figura 9 - Ressonância de plásmons de superfície. ....	30
Figura 10 - Aparato experimental para a ablação à laser. ....	33
Figura 11 - Imagem da medição de moléculas no microscópio Raman. Gotas (tipicamente microlitros) contendo nanopartículas e analitos são depositadas em uma lâmina de microscópio (círculos verdes), A lâmina é fixada em uma base móvel e o laser é focalizado a partir de cima. ....	37
Figura 12 - Fotografia de Eppendorff contendo coloide de nanopartículas de Terfenol-D. A coloração da suspensão é dependente da concentração das nanopartículas. O coloide com cor mais escura corresponde à maior concentração e o de menor concentração sendo mais transparente. (Autoria própria). ....	38
Figura 13 - Coloide de nanopartículas de Terfenol-D. A região escura no fundo do eppendorff é o acúmulo de NPs atraídas pelo campo magnético do ímã de neodímio.. ....	39
Figura 14 - a) Extinção de coloides de nanopartículas de Terfenol-D em diferentes concentrações. b) Ajuste linear da extinção em função da concentração do coloide em 220nm. ....	40
Figura 15 - Deslocamento do pico da extinção em função da concentração. ....	40
Figura 16 - Tamanho médio das nanopartículas em suspensão com média em 17nm. ....	41
Figura 17 - Potencial zeta da suspensão de nanopartículas de Terfenol-D com média em +33,7mV. ....	42
Figura 18 - Micrografias das nanopartículas de Terfenol-D obtidas por microscopia eletrônica de varredura. ....	43
Figura 19 - EDS das partículas de Terfenol-D. ....	43
Figura 20 - Imagens do TEM com diferentes ampliações. ....	45
Figura 21 - Padrão de difração obtido por SAED das nanopartículas de Terfenol-D. ....	46
Figura 22 - Estrutura cristalina do Terfenol-D. ....	47
Figura 23 - Difração de Raios x da peça de Terfenol-D usada na ablação. ....	48
Figura 24 - Dados obtidos do perfilômetro. a) Imagem do filme sem o auxílio do ímã; b) imagem do filme com o auxílio do ímã; c) perfil de alturas de uma linha do filme sem o ímã; d) perfil de alturas de uma linha do filme com o auxílio do ímã. ....	50
Figura 25- Moléculas de prova usadas para detecção usando espectroscopia Raman/SERS.. ....	51

Figura 26 - Espectro Raman e SERS das moléculas Prolina, Uréia e Glicina normalizados. A ordem em cada gráfico é, de baixo para cima, espectro Raman da molécula, SERS da molécula com a técnica “gota a gota” e SERS da molécula com a técnica “filme”. .....	52
Figura 27 - Zoom do espectro Raman da Prolina na região da impressão digital.. .....	53
Figura 28 - Zoom do espectro Raman da Uréia na região da impressão digital.. .....	54
Figura 29 - Zoom do espectro Raman da Glicina na região da impressão digital.....	55
Figura 30 - de baixo para cima: Espectro Raman da Prolina (PRO), SERS da prolina com nanopartículas de Terfenol-D, SERS da prolina com nanopartículas de ouro, SERS da prolina com nanopartículas de Ferro. ....	56
Figura 31 - FBG funcionalizada com um polímero contendo NPs de Terfenol-D.....	58





## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de estabilidade de coloides segundo o potencial Zeta.....	23
Tabela 2 - Medida dos diâmetros médios das nanopartículas realizado após a diluição do coloide.....	41
Tabela 3 - Distâncias interplanares do Terfenol-D calculadas experimentalmente e teoricamente.....	47
Tabela 4 - Distâncias interplanares da peça de Terfenol-D obtidas experimentalmente na difração de raios x em comparação com as calculadas.....	48

# Sumário

CAPÍTULO 1 .....	11
INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Motivação.....	11
1.2 ESTADO DA ARTE .....	14
1.3 OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO 2 .....	17
REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1 LASiS.....	17
2.2 Técnicas de caracterização .....	21
2.2.1 Caracterização segundo absorção UV-Vis .....	21
2.2.2 Dynamic Light Scattering .....	21
2.2.3 Estabilidade do coloide pelo potencial Zeta.....	23
2.2.4 Observação direta das nanopartículas .....	24
2.2.5 Raman/SERS.....	26
CAPÍTULO 3 .....	32
MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.1 LASiS.....	32
3.2 UV-Vis, DLS e Potencial Zeta.....	33
3.3 MEV e EDS.....	34
3.4 MET, SAED e DRX.....	35
3.5 Substratos SERS.....	36
3.6 Espectroscopia Raman/SERS.....	36
CAPÍTULO 4 .....	38
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
4.1 LASiS.....	38
4.2 UV-Vis, DLS e POTENCIAL ZETA .....	39
4.3. MEV e EDS.....	42
4.4. TEM, SAED e DRX .....	44
4.5. SUBSTRATOS SERS.....	49
4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN/SERS .....	51
CAPÍTULO 5 .....	57
CONCLUSÕES.....	57
5.1. Trabalhos Futuros .....	58
Referências: .....	59
ANEXOS.....	67

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a introdução para o trabalho na qual será exposto um breve contexto histórico sobre as nanopartículas, o estado da arte das aplicações em diferentes áreas assim como sua aplicação na amplificação do sinal Raman.

### 1.1 Motivação

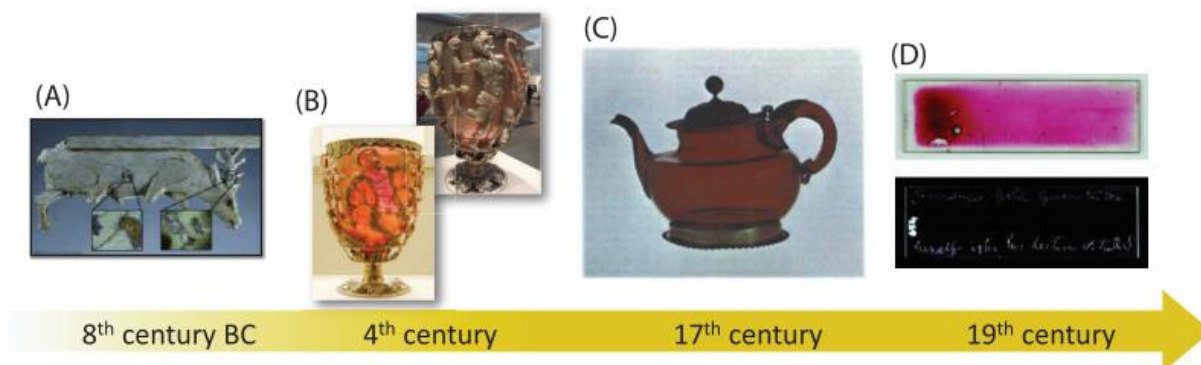
A produção de nanopartículas vem sendo um tópico de grande interesse desde a década de 80 (BOUTONNET *et al.*, 1982). De fato, materiais quando em escala nanométrica apresentam diferentes propriedades quando comparadas com o material na forma *bulk*. Além de sua importância na pesquisa básica, a aplicação destes nanomateriais se dá em diversas áreas desde eletrônica e optoeletrônica até biomedicina (PRASAD, 2004, SHAO *et al.*, 2015, LISJAK; MERTELJ, 2018).

Nanopartículas (especialmente de ouro) estão presentes na humanidade desde a antiguidade, como Amendola *et al.* (2017) ilustram na Figura 1. Começando no Egito antigo, passando pelo Império Romano até chegar à era moderna. Muitas vezes (especialmente na antiguidade), o processo de produção das nanopartículas era desconhecido, sendo apenas conhecido o produto resultante.

Atualmente as pesquisas envolvendo nanopartículas difundem-se em várias áreas do conhecimento. Na biomedicina, o trabalho de Reus *et al.* (2018) mostrou que para utilizar nanopartículas (no caso de bismuto) em sistemas vivos, é necessário estudar a toxicidade destas partículas e que nanopartículas menos tóxicas podem atuar como marcadores de células, por exemplo. Em odontologia, nanopartículas de prata vem sendo utilizadas para efetuar a limpeza de materiais dentários (CORRÊA *et al.*, 2015). Na engenharia automotiva, Ali *et al.* (2016) mostraram que ao utilizar

nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , a eficiência de motores elétricos é aumentada devido à diminuição do coeficiente de atrito (agindo como lubrificante para o motor).

Figura 1 - A utilização de nanopartículas ao longo da história humana (A) Marfim egípcio banhado a ouro presente na exposição do Louvre, (B) copo romano que se ilumina de dentro para fora aparenta ter a cor vermelha e a cor verde se iluminado de fora, (C) chaleira cuja pigmentação provém da presença de nanopartículas de ouro, (D) ouro coloidal em amostra original sintetizada por Michael Faraday.



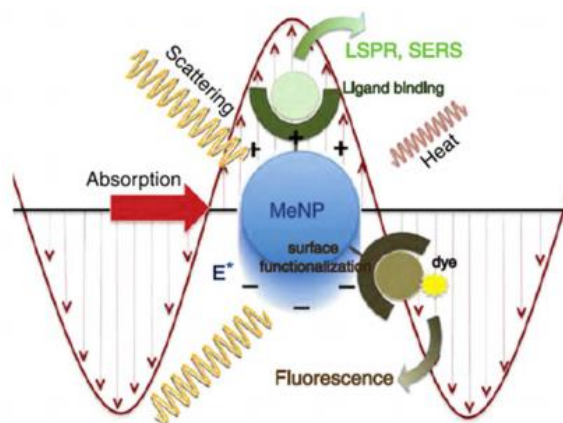
Fonte: Amendola et al. (2017)

Uma outra área de estudos envolvendo a aplicação de nanopartículas é a Plasmônica, fenômeno este que estuda a interação da luz com a matéria (principalmente metais), gerando oscilações da nuvem eletrônica do material (Plásmons). Este fenômeno quando associado com nanopartículas metálicas é bem ilustrado por Langer, Novikov e Liz-marzán (2015), nele quando a luz interage com a nanopartícula, há uma absorção e espalhamento da luz incidente causado pela oscilação da nuvem eletrônica. Essa oscilação de plásmons pode ser aplicada na amplificação da fluorescência de outras moléculas, bem como para a preparação de substratos para *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS), como ilustrado na Figura 2.

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para a produção de nanopartículas e todas elas possuem vantagens e desvantagens. Iravani (2018) cita diversas formas, desde processos químicos, físicos e biológicos. Uma das técnicas utilizadas para a produção das nanopartículas é conhecida como *Laser Ablation Synthesis in Solution* (LASiS). A vantagem deste procedimento experimental é que ele não produz resíduos químicos em contraste com as técnicas *bottom-up* na qual as nanopartículas são produzidas a partir de reações químicas. Na LASiS as nanopartículas são produzidas a partir de um *bulk* e por isso conhecida como *top-*

*down*, o que a transforma em uma alternativa verde (AMENDOLA; MENEGHETTI, 2013) uma vez que este está de acordo com quase todos os doze pontos que qualificam este procedimento como tal (DAHL; MADDUX; HUTCHISON, 2007).

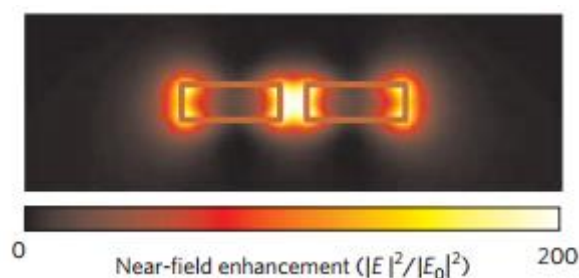
Figura 2 - Plasmônica ilustrada na interação de luz com nanopartículas. Imagem fora de escala.



Fonte: Langer, Novikov e Liz-marzán (2015)

Uma interessante aplicação para as nanopartículas que se encontra na área de biomedicina é a detecção de moléculas biológicas. Este processo pode ser realizado através da técnica SERS onde há um aumento da resposta vibracional de um material quando este se encontra na presença de nanoestruturas, em uma região denominada *hotspot*, caracterizada pelo aumento plasmônico de intensidade do campo elétrico incidente, como mostra a Figura 3. Tipicamente, são utilizadas nanopartículas de ouro e prata para realizar este aumento de campo elétrico (SHANG *et al.*, 2018; MENG *et al.*, 2018), no entanto, outras nanopartículas metálicas também vêm sendo exploradas (BEZERRA *et al.*, 2018).

Figura 3 - Aumento de campo elétrico na presença de nanoestruturas.



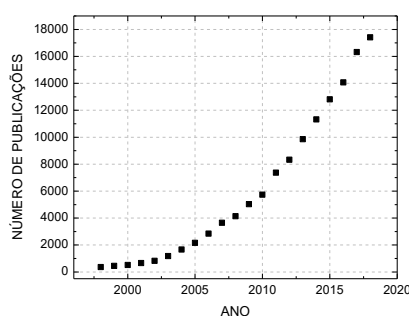
Fonte: Schuller et al. (2010).

Uma outra vantagem da LASiS é a possibilidade de produzir com maior facilidade nanopartículas de ligas metálicas mais complexas e já conhecidas na forma de *bulk*. Nanopartículas de diversos materiais com variadas propriedades podem ser produzidas e estudadas a partir da LASiS. Um exemplo desses materiais é o Terfenol-D. Esta liga tem composição química  $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ , com  $x$  sendo aproximadamente 0,3. O nome deste material origina dos elementos que a constituem e do laboratório onde foi sintetizado pela primeira vez (Térbio e Ferro para a primeira parte – Terfe, o laboratório onde foi descoberto, Naval Ordnance Laboratory – nol, e Disprósio é o D ao final do nome. Terfenol-D). Esta liga vem sendo estudada há algumas décadas (MAYERGOYZ; ENGDAHL, 1999) e se destaca por ser o material com maior magnetostricção conhecido. A magnetostricção é um processo em que um material se expande ou se contrai devido a presença de um campo magnético externo. Algumas aplicações do Terfenol-D são em sensores (ISSINDOU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018) e em máquinas elétricas (SOUSA, 2016). Nanopartículas e micropartículas de Terfenol-D já foram produzidas e estudadas anteriormente (AUSANIO *et al.*, 2005; O'BRIEN, 2007), contudo, ainda há espaço para mais estudos envolvendo este material.

## 1.2 ESTADO DA ARTE

Os estudos envolvendo nanopartículas vêm crescendo nas últimas décadas, este fato pode ser verificado pelo número de publicações científicas encontradas em uma das maiores editoras científicas do mundo a Elsevier utilizando *nanoparticles* como palavra-chave entre os anos de 1998 e 2018, Figura 4.

Figura 4 - Evolução do número de publicações encontradas na Elsevier utilizando a palavra-chave “nanoparticles” entre os anos de 1998 e 2018



Fonte: (Autoria própria).

As publicações se difundem por diversas áreas do conhecimento. Na biologia estudos mostram que nanopartículas (NPs) baseadas em quitosana aumentam a capacidade de imobilização de enzimas como a glucoamilase que é um catalizador para processo de produção de biocombustíveis (WANG; JIANG, 2019). Yurenaya *et al* (2019) estudaram a biodegradação *in vitro* de nanopartículas magnéticas enriquecidas com  $^{57}\text{Fe}$ . Utilizando a espectroscopia Mössbauer foi observado que, mesmo após uma incubação de 5 dias de nanopartículas sintetizadas e administradas nas células, a forma de suas linhas espectrais dificilmente muda. Isso sugere a ausência de biodegradação *in vitro* das NPs sintetizadas ou sua taxa é muito lenta. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de usar estas nanopartículas em estudos *in vitro* pela espectroscopia Mössbauer. Estudos recentes também mostram a utilização de nanopartículas para obter a interação e distribuição aceleradas de determinadas substâncias químicas dentro do compartimento citoplasmático dos macrófagos, o que pode, então, fornecer um tratamento terapêutico de forma eficaz (HATAMI *et al.*, 2019).

A síntese de nanopartículas também tem sido tema de estudos recentes. Michna *et al.* (2019) estudaram a formação de monocamadas de nanopartículas de prata em cloreto de polidialildimetilamônio (PDADMAC), modificado em mica. Eles obtiveram suspensões estáveis de nanopartículas de prata que foram sintetizadas pelo “Método verde” usando reagentes não-tóxicos e estabilizadores, como glicose e sacarose. Tangra *et al.* (2018) mostraram a utilização do método Sol-gel para a síntese de nanopartículas esféricas de um novo material o  $\text{KFeO}_2$ . As características estruturais, morfológicas e óticas das nanopartículas foram obtidas por espectroscopia Raman, UVis, Fotoluminescência, Microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Os resultados abrem novas portas para a utilização desses nanomateriais como materiais altamente eficientes para atuar como foto-ânodo para célula solar sensibilizada por corante, fotocatalise e células solares. Narwal e Pundir (2019) mostraram que as nanopartículas também podem ser utilizadas para melhorar as propriedades eletro-analíticas e o desempenho analítico de biossensores. Eles desenvolveram um biossensor amperométrico para glicerol melhorado pela imobilização de glicerol-quinase e nanopartículas de glicerol-3-fosfato oxidase em nanopartículas de óxido de grafeno com eletrodo de grafite lapidado.

No campo do desenvolvimento de substratos SERS utilizando nanopartículas Cabello *et al* (2019) mostraram que nanopartículas bimetálicas de  $\text{Cu@Au}$



sintetizadas sob aquecimento assistido por micro-ondas foram interrogadas para substratos com espalhamento Raman intensificado por superfície para sensoriamento biomolecular. A síntese foi realizada usando uma mistura de agentes redutores sob aquecimento assistido por micro-ondas. O tamanho de NP (4,7 nm de diâmetro) foi determinado por AF4-UV-vis e confirmado por TEM. Os substratos preparados foram utilizados para a detecção de diferentes moléculas de interesse, representativas de uma vasta família de compostos no nível de traços, incluindo biomoléculas e potenciais poluentes da água. Franciscato *et al* (2018) estudaram nanopartículas híbridas de tiossemicarbazonas e ouro como substrato SERS para detecção seletiva para íons  $\text{Hg}^{2+}$ . A principal motivação para o estudo é devido ao perfil espectral Raman da p-metilcarbo-hidrazonotioamida ser completamente alterado devido aos fortes efeitos do SERS quando nanopartículas de ouro são ligadas à superfície e alguns modos vibracionais são intensificados na presença de íons Hg (II).

Os trabalhos apresentados nessa seção mostram que a síntese de nanopartículas e sua aplicação na produção de substratos SERS são um tema atual e de grande relevância nas áreas biológicas e em campos multidisciplinares.

### 1.3 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é produzir nanopartículas de Terfenol-D pela técnica LASiS e caracterizar a estrutura atômica, composição, forma e tamanho. Também é objetivo do trabalho a detecção de biomoléculas sob substrato de nanopartículas de Terfenol-D, utilizando a técnica SERS.

A dissertação está dividida nos seguintes capítulos: capítulo 1, introdução; capítulo 2, revisão da literatura; capítulo 3, metodologia utilizada; capítulo 4, resultados obtidos; e o capítulo 5, considerações finais.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada a revisão da literatura das técnicas utilizadas para a produção e caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas de Terfenol-D.

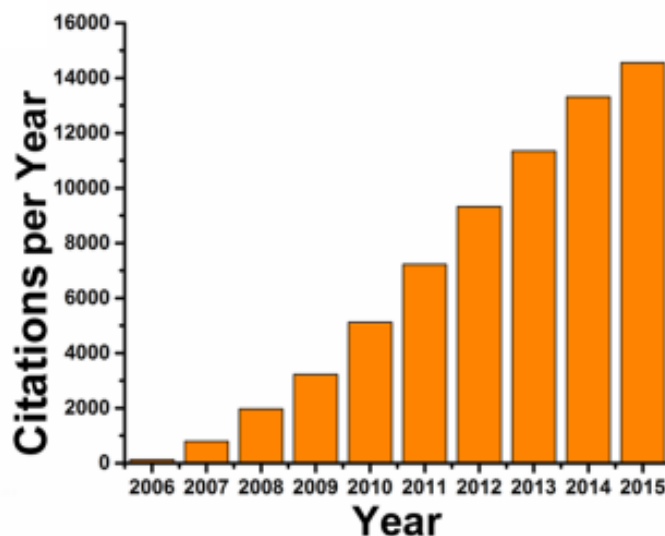
#### 2.1 LASiS

A Ablação a Laser em Solução (LASiS), também conhecida por LAL (Laser Ablation in Liquid), PLAL (Pulsed Laser Ablation in Liquid) é uma técnica amplamente empregada para a síntese de nanopartículas (DAHL; MADDUX; HUTCHISON, 2007, AMENDOLA; MENEGHETTI, 2009, YAN; CHRISEY, 2012, BARCIKOWSKI *et al.*, 2016, ZHANG; GÖKCE; BARCIKOWSKI, 2017) que, apesar de largamente utilizada na literatura e de relativamente fácil operação, é complexa no que tange os fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o processo. Esta técnica consiste, de maneira resumida e simplificada, na remoção de material de um alvo em um solvente com o auxílio de um laser focado no alvo. Este material removido do *bulk* fica em suspensão no solvente escolhido gerando um coloide de nanopartículas.

Ao longo dos anos, este procedimento experimental vem aparecendo cada vez mais na literatura. Zhang, Gökce e Barcikowski (2017) ilustram este fato como mostrado na Figura 5 ilustrando a evolução de citações sobre o assunto ao longo dos anos desde 2006: nota-se um aumento expressivo nas citações quando usada as palavras chave “laser” e “nanopartícula” para a busca.

A técnica LASiS é considerada uma técnica *top-down* para a produção de nanopartículas, isto é, as partículas produzidas são removidas de um alvo maior, enquanto em outras técnicas conhecidas como *bottom-up* ocorre o acúmulo de átomos para a formação das partículas (DAHL; MADDUX; HUTCHISON, 2007).

Figura 5 - Evolução do número de citações usando as palavras laser e nanopartículas como palavras-chave de busca.



Fonte: Zhang, Gökce e Barcikowski (2017)

Segundo Yan e Chrisey (2012), ao penetrar no líquido o laser é atenuado devido à absorção de fótons e espalhamento pelas moléculas do solvente, porém, quando utilizado como exemplo a água bi-destilada, esta é razoavelmente transparente para um comprimento de onda de 1064 nm e não se faz necessário levar esse fenômeno em consideração para ajuste da potência do laser, uma vez que a energia absorvida pelo alvo é muito maior que a absorvida pela água. No entanto, uma vez que seja iniciado o processo de ablação, haverá partículas no solvente acima do alvo, fazendo com que este processo não seja mais negligenciável. Especificamente, a taxa de ablação é afetada conforme o tempo de exposição ao laser aumenta.

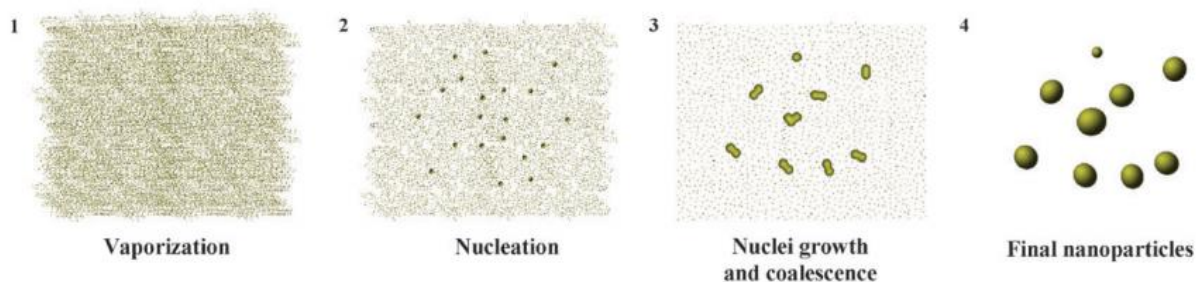
Após atravessar o líquido, são criadas ondas de choque na superfície do alvo tanto para dentro do metal quanto para fora (no líquido). A onda que se propaga para o líquido dissipa grande parte de sua energia e esquenta o líquido, podendo criar bolhas na água. Já a que se propaga para o sólido vai realizar a ablação de forma dependente ao tempo de duração do pulso  $\tau_p$ , à fluência  $F$  e às propriedades do sólido (YAN; CHRISEY, 2012).

A onda de choque na direção do metal gera uma fragmentação do alvo e logo acima do mesmo se forma uma pluma de plasma com o material e solvente em diversos estados físicos, elétrons e íons. Esta onda mecânica ainda gera um aquecimento rápido da região onde o *spot* do laser atinge, dilatando-a e ejetando os materiais para a formação da pluma.

Fazendo uma análise temporal, até  $\tau_p$  segundos ocorre a absorção do pulso do laser, entre  $10^{-12}$  e  $10^{-10}$  segundos ocorre o desprendimento do material irradiado, entre  $10^{-10}$  e  $10^{-7}$  segundos há a expansão e resfriamento da pluma de plasma e os materiais que haviam dentro delas se encontram em uma bolha de cavitação que colapsa entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  segundos. Após esse tempo ocorre a formação das nanopartículas na substância (PLAUTZ, 2015).

O processo de formação das nanopartículas pode ser descrito em quatro etapas segundo Amendola e Meneghetti (2009), primeiramente há a vaporização, que acontece logo após o colapso da bolha de cavitação em que há diversos materiais no solvente para a formação das nanopartículas, seguidos da nucleação, quando as primeiras partes das nanoestruturas começam a se formar, em seguida há o crescimento desses núcleos através de agregação de diversas partículas até que por fim as nanopartículas se formam por inteiro. Este processo está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Ilustração do processo de formação de nanopartículas



. Fonte: Amendola e Meneghetti (2009).

Diversos parâmetros são importantes durante o processo de ablação. Tanto do solvente escolhido, quanto do material para a ablação quanto do laser utilizado. A escolha de cada um destes é fundamental para que a ablação ocorra da maneira desejada. A escolha de um solvente puro, por exemplo, gera nanopartículas predominantemente esféricas, mas há pouco controle do tamanho e estabilidade das

nanopartículas (AMENDOLA e MENEGETTI, 2009). A escolha do solvente também vai determinar se há ou não nanopartículas de óxidos (nos casos de ablação de alvos metálicos). Esta escolha também vai determinar a futura aplicação destas nanopartículas: se a busca é por uma aplicação biológica, não se pode usar um solvente tóxico, por exemplo. O material escolhido para a produção das nanopartículas também irá influenciar a ablação. Diferentes materiais requerem diferentes taxas de ablação, o que faz com que para determinados materiais, alguns minutos de exposição ao laser sejam suficientes para fornecer uma solução saturada, enquanto para outros demandará um tempo maior. É possível também realizar a ablação de ligas, resultando em coloides diferentes do que uma ablação feita com os materiais puros (BARCIKOWSKI *et al.*, 2016). O material também tem influência direta na aplicação futura destas nanopartículas. Utilizando o mesmo exemplo do solvente, uma nanopartícula tóxica como a prata deve ser usada com mais cautela do que bismuto em uma aplicação biológica, por exemplo (REUS *et al.*, 2018).

Do laser os principais fatores a serem levados em consideração são o comprimento de onda, a duração do pulso e a fluência. O comprimento de onda é importante antes mesmo da ablação ter início: não é desejado que parte da energia do pulso seja perdida para o solvente, portanto, é necessário escolher um comprimento de onda para o qual o solvente utilizado seja transparente. Tipicamente contorna-se este problema utilizando lasers na região do infravermelho (1064nm), mas também é possível utilizar lasers na região do visível, 532nm caso seja desejada re-irradiação do coloide enquanto ocorre a ablação, por exemplo (BARCIKOWSKI *et al.*, 2016). Esta re-irradiação pode ser um recurso quando se deseja melhor controlar tamanho e dispersão das nanopartículas (PLAUTZ *et al.*, 2017, MOOS *et al.*, 2017). A duração do pulso do laser é muitas vezes da ordem de grandeza dos tempos dos eventos que ocorrem durante a ablação. Um pulso laser com duração da ordem de nanossegundos possui um período maior que aquele necessário para o material absorver os fótons (PLAUTZ, 2015). Lasers com pulsos de menor duração da ordem de picossegundos e femtossegundos, minimizam o efeito de aquecimento do solvente. Desta forma é possível realizar a ablação de materiais, em meios líquidos, com baixos pontos de ebulição (BARCIKOWSKI *et al.*, 2016).

Por fim, a fluência de um laser pode ser entendida como a quantidade de energia luminosa por unidade de área iluminada. Barcikowski *et al* (2016) comenta

que a fluência do laser limita o menor tamanho possível de nanopartículas que é possível alcançar.

## 2.2 Técnicas de caracterização

### 2.2.1 Caracterização segundo absorção UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis é uma forma de caracterizar os coloides que foram produzidos após o processo de ablação. Essa técnica permite saber em quais comprimentos de onda há absorção de luz. Este processo é capaz de explicar a coloração do coloide produzido.

Este procedimento pode ser aplicado para sólidos, líquidos e gases, dependendo da aplicação desejada. No caso do presente trabalho estão sendo analisados coloides, portanto, líquidos. Dentro do equipamento uma luz passa pela amostra e é direcionada a um detector. A relação entre a concentração de um solvente e a absorção do mesmo se dá pela lei de Lambert-Beer (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

$$A = \varepsilon_{\lambda} l C \quad (1)$$

Onde  $A$  é absorbância,  $\varepsilon_{\lambda}$  é o coeficiente de absorção molar (em  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) para o comprimento de onda  $\lambda$ ,  $l$  é a espessura do recipiente contendo o líquido e  $C$  é a concentração molar da substância.

### 2.2.2 Dynamic Light Scattering

A técnica *Dynamic Light Scattering* (DLS) permite determinar o tamanho médio, distribuição de tamanhos e formas das nanopartículas através do movimento browniano e efeito Doppler causado por um feixe de laser. Um feixe de luz com comprimento de onda bem definido ao atingir uma partícula em movimento sofre uma alteração de energia e, por consequência, do comprimento de onda da luz espalhada. As partículas menores sofrem uma pequena alteração no comprimento de onda

devido ao efeito Doppler, enquanto as maiores sofrem grandes alterações (JOHNSON JUNIOR; GABRIEL, 1994, CHU, 2007, SAKHO *et al.*, 2017).

Matematicamente, Sakho *et al.* (2017) comenta que os tamanhos e a distribuição de tamanhos das nanopartículas pode ser determinado analisando a função de autocorrelação com decaimento exponencial  $G$

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau} \quad (2)$$

Sendo  $I(t)$  a intensidade medida da luz espalhada,  $B$  a linha de base do gráfico da função autocorrelação,  $A$  a amplitude,  $D$  o coeficiente de difusão translacional e  $q$  é o vetor de espalhamento definido por

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

Com  $n$  sendo o índice de refração do líquido utilizado como solvente,  $\lambda_0$  o comprimento de onda do laser no vácuo e  $\theta$  o ângulo de espalhamento.

É possível converter o coeficiente  $D$  (que é calculado através da velocidade do movimento browniano) no diâmetro hídrico  $D_H$  usando a equação de Stokes-Einstein (SAKHO *et al.*, 2017)

$$D_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (4)$$

O que é uma boa primeira medida para o tamanho médio das nanopartículas no coloide. No entanto, esta técnica pode medir nanopartículas aglomeradas resultando em tamanhos maiores do que o real. Hoo *et al.* (2008) comparou o uso de um microscópio de força atômica com o DLS e verificou que o DLS é uma técnica boa e rápida para a medição de tamanho de nanopartículas quando suas dimensões são

bem definidas, mas provendo resultados dúbios quando usado para uma mistura de tamanhos variados. Já o microscópio de força atômica é mais interessante para medição de coloides com nanopartículas de tamanhos desconhecidos.

### 2.2.3 Estabilidade do coloide pelo potencial Zeta

Uma das questões mais importantes quando são produzidas nanopartículas via LASiS é a sua estabilidade (AMENDOLA e MENEGETTI, 2009). Uma forma de medir esta estabilidade é através da medida da carga superficial das nanopartículas produzidas. Se esta carga for alta o suficiente, isso impede que as nanopartículas se aglomerem, dificultando a decantação.

Quando a nanopartícula está imersa e se movimentando em um fluido, a camada de líquido que envolve a mesma também se movimenta em conjunto. Há várias formas de determinar o valor do potencial Zeta, por eletroforese, eletrosmose, potencial de *streaming* e potencial de sedimentação (GHOSH, 2019).

Os fatores que influenciam o potencial Zeta são: o pH da substância, sendo mais positivo quanto mais ácido for o coloide e mais negativo quanto mais básico a suspensão for; a força iônica, quanto maior este parâmetro, menor o potencial Zeta; e a concentração, que apesar de difícil correlação, é razoável dizer que o potencial Zeta aumenta conforme a concentração aumenta (BHATTACHARJEE, 2016).

Relacionando o potencial Zeta com estabilidade, Bhattacharjee (2016) classifica esta estabilidade conforme a tabela 1.

Tabela 1 - Classificação de estabilidade de coloides segundo o potencial Zeta.

Tabela de autoria própria, dados extraídos de (BHATTACHARJEE, 2016).

0 - $\pm 10$ mV	Muito instável
$\pm 10$ mV - $\pm 20$ mV	Relativamente estável
$\pm 10$ mV - $\pm 20$ mV	Moderadamente estável
> ou < $\pm 30$ mV	estável



O interesse na estabilidade do coloide reside no fato de que uma solução estável não necessita de agentes estabilizadores. Estes agentes podem comprometer a aplicabilidade do coloide caso estes não sejam biologicamente compatíveis.

#### 2.2.4 Observação direta das nanopartículas

O DLS é uma primeira forma de se ter uma ideia do diâmetro médio das nanopartículas. No entanto, esta medida pode ser acompanhada de problemas, uma vez que a formação de *clusters* pode ser interpretado como uma nanopartícula de diâmetro maior. Uma das técnicas de observação direta é utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Esta técnica consiste em bombardear o que deseja ser medido com sucessivos feixes de elétrons fazendo uma varredura da superfície e coletar os sinais emitidos, sendo os principais os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Dedavid, Gomes e Machado (2007) comentam que os elétrons secundários são resultado da interação do feixe de elétrons com o material sendo analisado, possuem baixa energia (menor que 50 eV) e formam imagens de resolução entre 3 e 5 nm. Já os elétrons retroespalhados possuem maior energia: entre 50 eV e a energia do elétron emitido pelo aparelho. Os elétrons com energias mais próximas do elétron primário sofrem espalhamento elástico e são originados das camadas da superfície da amostra.

Ao bombardear a amostra com o feixe de elétrons, além dos dois sinais citados no parágrafo anterior, também são emitidos raios x provenientes da excitação e decaimento de elétrons de camadas de maior energia para menor energia de átomos que compõe o material analisado. Esta técnica é denominada espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) e tem como base o fato de que a energia de transição de elétrons entre camadas eletrônicas é bem definida de forma que, ao detectar a energia dos Raios x emitidos, é possível saber de qual transição este foi originado (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

Outra forma de observar diretamente as nanopartículas produzidas é através do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A vantagem desta técnica é que esta geralmente possui uma resolução maior que a fornecida pelo MEV, fazendo com que seja possível observar as nanopartículas menores que 5 nm. A menor distância mensurável do TEM ( $\delta$ ) é apresentada por Williams e Carter (2009) e tem aproximadamente a forma

$$\delta = 0,66\lambda \quad (5)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de elétrons. Como a resolução depende do comprimento de onda e como o comprimento de onda de de Broglie tem a forma não relativística

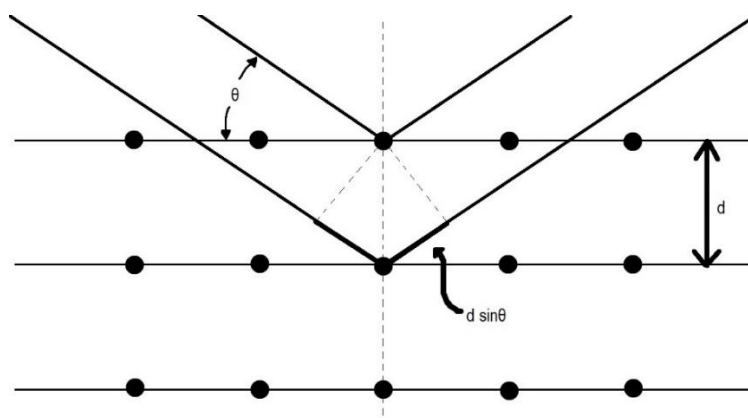
$$\lambda = \frac{1,22}{E^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

Com  $\lambda$  em nm e  $E$  em eV, a resolução fica em torno de 2 pm (para uma energia de 120 keV). Em comparação com a luz verde de 550 nm,  $\delta$  fica menor (300 nm de resolução com a luz verde) e por consequência uma resolução maior. É importante ressaltar que esta equação apenas fornece uma ideia do comprimento de onda, uma vez que MET operando em energias maiores que 100 keV devem sofrer correções relativísticas para um cálculo mais preciso, mas para a ideia geral a equação acima é suficiente (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Ainda, com o microscópio eletrônico, é possível realizar a difração de elétrons em área selecionada (SAED – *Surface Area Electron Diffraction*). Esta técnica permite também, dentre outras coisas, calcular as distâncias interplanares do material analisado, vide capítulo 4.

Outra forma de calcular as distâncias interplanares de um material é através da difração de raios x - DRX (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2007). Nesta parte é necessário ressaltar que fazer a difração de nanopartículas é complicado devido à pouca quantidade de material disponível para os raios x interagirem, mas ainda é possível realizar a difração do alvo pré-ablação para determinar a composição do material. Um esquema do processo de DRX é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Difração de raios x.



Fonte: (Autoria Própria).

Ao penetrar na amostra, alguns raios x serão refletidos pela primeira camada de átomos, enquanto outros conseguirão penetrar e atingir as camadas mais interiores. Se o cristal está periodicamente arranjado, haverá uma diferença de caminho entre os raios refletidos em diferentes camadas, o que gera um padrão de difração. Este fenômeno obedece à lei de Bragg (WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

Em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios x,  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo entre o raio incidente e as camadas de átomos.

### 2.2.5 Raman/SERS

O espalhamento Raman é um importante fenômeno de interação da luz com a matéria e a base para uma técnica que pode ser utilizada para a caracterização de materiais. Para tanto, é necessário entender como são as propriedades vibracionais dos átomos em uma molécula.

Cada átomo possui três graus de liberdade. Se uma molécula possui um número  $n$  de moléculas, a molécula tem  $3n$  graus de liberdade. Destes, há seis graus de liberdade de translação e rotação onde não há mudança na distância entre os átomos e  $3n - 6$  ligações onde há alteração das distâncias e/ou ângulos entre os

átomos. Estas oscilações podem ser entendidas como osciladores massa-mola que obedecem à lei de Hooke (SCHRADER, 1995)

$$F = -kx \quad (8)$$

Isto para uma massa muito grande oscilando, onde  $F$  é a força que governa o movimento,  $k$  é uma constante e  $x$  é a distância da massa da posição de equilíbrio.

Combinando com a segunda lei de Newton temos

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (9)$$

Com solução

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (10)$$

Sendo  $\nu$  a frequência de oscilação,  $t$  o tempo e  $\varphi$  a constante de fase. Tomando a segunda derivada temporal e substituindo na segunda lei de Newton, temos que a frequência de oscilação tem a forma

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (11)$$

Considerando uma molécula diatômica,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12)$$

Em que  $\mu$  é a massa reduzida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (13)$$

É comum utilizar a terminologia número de onda ( $\nu'$ ) ao invés de frequência, com unidade comumente utilizada  $\text{cm}^{-1}$

$$v' = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (14)$$

Logo

$$v' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

A energia potencial desse sistema é classicamente

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (16)$$

Tem forma gráfica de uma parábola e é referente ao potencial harmônico. Na realidade, a força necessária para afastar duas moléculas ligadas é menor do que para aproximá-las (SCHRADER, 1995), fazendo com que o potencial real sofra algumas correções e pode ser aproximado pela função de Morse

$$V = D \left[ 1 - \exp \left( -\sqrt{\frac{k_e}{2D}} r \right) \right]^2 \quad (17)$$

Em que  $D$  é a energia de dissociação e  $k_e$  é a constante  $k$  próximo do potencial mínimo.

E as energias de vibração para o caso harmônico podem ser descritas em um modelo quântico como

$$E_i = hv \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (18)$$

Sendo  $h$  a constante de Planck e  $v_i$  o número quântico de vibração. Ou seja, para osciladores harmônicos, a energia aumenta de maneira linear conforme o número de átomos aumenta. Já no caso não harmônico, a distância entre níveis de energia superiores é menor do que os primeiros níveis.

Fazendo algumas manipulações matemáticas é possível chegar a

$$v' = \frac{E_i}{hc \left( v_i + \frac{1}{2} \right)} \quad (19)$$

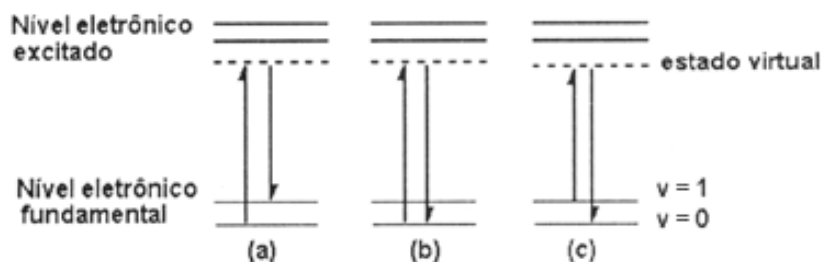
Ou seja, há uma relação direta entre a energia de uma vibração e o número de onda.

Quando uma molécula diatômica é iluminada por uma luz de comprimento de onda na região do visível, infravermelho próximo ou ultravioleta, a energia contida neste fóton é geralmente suficiente para fazer com que um elétron com energia  $E_i$  passe para uma camada superior de energia, sendo esta uma forma de interação. No caso Raman, esta interação com a molécula é feita através da interação com a energia de vibração molecular (SCHRADER, 1995)

$$hv_R = hv_0 \mp hv_s \quad (20)$$

Onde  $hv_R$  é a energia do novo fóton gerado após a interação,  $hv_0$  era a energia da inicial do fóton e  $hv_s$  é a quantidade de energia que a vibração retirou ou adicionou ao fóton. Cada vibração de cada molécula possui uma resposta vibracional diferente quando iluminada por uma luz de comprimento de onda específico. Isso faz com que cada molécula possua uma assinatura vibracional quando interage com fótons de energia determinada. Se não há alteração na energia do fóton, esta interação é elástica e é chamada de espalhamento Rayleigh. Se há alteração na energia, o processo é inelástico e existem dois possíveis casos: ou a energia do fóton foi diminuída, o que significa que houve um aumento na energia da vibração (denotada pelo sinal negativo na equação acima) chamado de espalhamento Raman Stokes, ou a energia do fóton foi aumentada, diminuindo a energia da vibração (sinal positivo na equação) conhecido por espalhamento Raman anti-Stokes. A Figura 8 ilustra estas três situações.

Figura 8 - Ilustração do espalhamento (a) Raman Stokes, (b) Rayleigh, (c) Raman anti-Stokes.

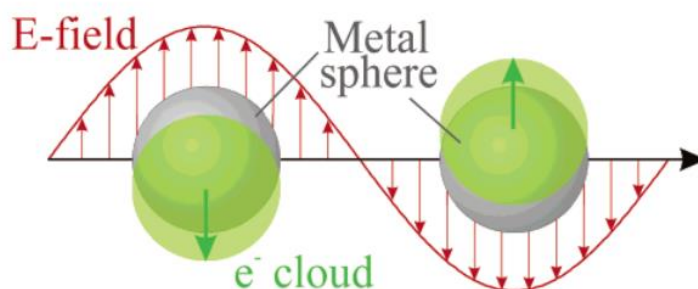


Fonte: Faria, Santos e Gonçalves (1997)

Na interação luz-matéria, a maioria dos fótons que interagem com as moléculas sofrem um espalhamento elástico (Rayleigh), apenas uma pequena fração destes interagem de maneira inelástica com as ligações gerando espalhamento Raman. Quando há muitas moléculas (da ordem do número de Avogadro  $\sim 10^{23}$ ), é possível detectar o espalhamento Raman quando iluminada a amostra. No entanto, muitas vezes este não é o caso. Quando há poucas moléculas presentes na amostra, poucos são os fótons espalhados, tornando difícil a visualização do espectro Raman. Para contornar este problema, é possível intensificar o sinal com a técnica Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (*SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) (MAIER, 2007, ROSA, 2014, PANG; YANG; HE, 2016).

Esta técnica faz uso de um fenômeno físico conhecido como a ressonância dos Plasmons de Superfície (*SPR – Surface Plasmons Resonance*). Quando uma nanopartícula metálica é iluminada por uma onda eletromagnética (luz), os elétrons da superfície sofrem influência deste campo, movimentando-se coletivamente e contrariamente ao campo (ROSA, 2014), provocando uma oscilação da nuvem eletrônica. Este fenômeno é ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Ressonância de plásmons de superfície.



Fonte: Kelly et al. (2003)

É fundamental lembrar que esta imagem quase sempre está fora de escala, uma vez que as nanopartículas possuem um diâmetro menor que 100nm e o comprimento de onda da luz verde (por exemplo) é de 532nm. Ainda assim, conceitualmente falando a Figura 9 ilustra bem o processo de SPR.

Este processo causa uma intensificação no campo elétrico que interage na região. Se há mais de uma nanopartícula em proximidade, a amplificação do campo é ainda maior uma vez que a região entre estes sofre influência de mais de um SPR. Esta região entre as nanopartículas é chamada de *hotspot* (MAIER, 2007)

A potência dos fótons espalhados pelas moléculas quando ocorre espalhamento Raman Stokes é dada pela equação (MAIER, 2007)

$$P = N\sigma_{RS}I(\nu_0) \quad (21)$$

Onde  $N$  é o número de moléculas presente na região iluminada,  $\sigma_{RS}$  é a área de seção transversal efetiva para o espalhamento e  $I(\nu_0)$  é a intensidade do laser incidente. A ideia do SERS é conseguir que os feixes de luz incidentes e espalhados sejam aumentados por um fator proporcional ao quadrado do campo elétrico local produzido pela oscilação dos plásmos. Como estes campos têm valores muito próximos, pode-se aproximar para o mesmo valor. Logo, o fator de aumento  $EF$  do campo é proporcional à quarta potência dos campos elétricos, segue

$$EF = \frac{|E_l|^4}{|E_0|^4} \quad (22)$$

Com  $E_l$  sendo o campo elétrico localizado e  $E_0$  o campo elétrico do fóton incidente.

Se o problema era a baixa intensidade do sinal quando há pouco material para gerar o espalhamento Raman, com a intensificação do campo este problema pode ser contornado, uma vez que se um número reduzido de moléculas se encontrar em um *hotspot*, os fótons espalhados de forma não elástica serão intensificados, sendo possível observar o espectro Raman mesmo para poucas moléculas.

Porém isso gera outro problema: como garantir que as moléculas estarão exatamente nesta região onde o campo é amplificado? Esta discussão será retomada e algumas formas de tentar contornar este obstáculo são apresentadas na seção 3.5.



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

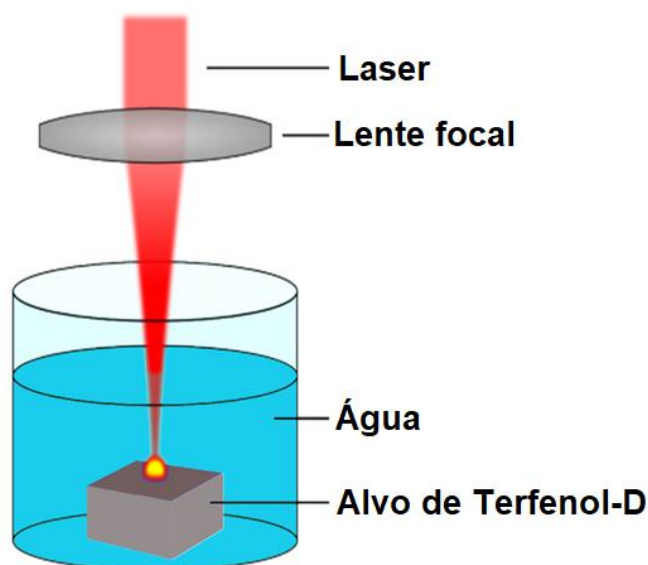
Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na produção e caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas de Terfenol-D.

#### 3.1 LASiS

A produção das nanopartículas foi realizada utilizando a técnica conhecida como Ablação a Laser em solução (LASiS). Conforme discutido na seção 2.1, um laser é focalizado em um alvo imerso em um solvente para a produção da suspensão coloidal de nanopartículas. O laser utilizado no presente trabalho é um Nd:YAG Quantronix modelo 177 operando em 1064 nm, *Q-switched* em 1,5 kHz, com pulsos de 200 ns, 3 mJ e fluência  $2,4 \times 10^6$  J/m<sup>2</sup>.

Uma quantidade de água bidestilada variável entre 3 ml e 10 ml (dependendo do tamanho do recipiente e da quantidade de coloide desejada) é colocada em um recipiente com o alvo imerso. O feixe laser é desviado da horizontal para a vertical por um espelho e em seguida é focalizado no alvo utilizando uma lente objetiva com distância focal de 5 cm. O tempo de exposição do alvo ao laser pode ser variável, atentando para a saturação do coloide, o que pode ser visto com a mudança de coloração e pela presença de material no fundo do recipiente. O tempo necessário para que a saturação possa ser observada foi de aproximadamente cinco minutos, determinado empiricamente. A Figura 10 mostra um diagrama do aparato experimental utilizado na ablação.

Figura 10 - Aparato experimental para a ablação à laser.



Fonte: (Autoria própria)

### 3.2 UV-Vis, DLS e Potencial Zeta

A absorbância do coloide de nanopartículas foi caracterizada utilizando a espectroscopia UV-Vis. Para estas medidas foi utilizado um espectrômetro *Ocean Optics Model USB 2000+*, com faixa de operação entre 200 nm e 1000nm e com a melhor resolução de 0,1 nm. As amostras foram preparadas misturando água destilada e o coloide resultando em um volume final de 2 ml. É importante ressaltar que para os dados adquiridos nesta dissertação houve o cuidado de analisar amostras em que a extinção não passe de 1 OD para que o efeito de auto absorção (ou filtro interno) não seja significativo na análise. Este efeito ocorre quando há fluorescência do material e parte dessa radiação emitida é absorvida pelo próprio material, mascarando o sinal obtido. A absorbância foi analisada em função da concentração de nanopartículas. Para variar a concentração a primeira amostra é preparada utilizando 1ml de água bidestilada e 1ml do coloide com uma determinada concentração. Após a medida da absorbância 200µl do coloide são retirados e é adicionado esta mesma quantia em água bidestilada de forma que sempre haja um total de 2ml a ser analisado. Este processo é repetido até uma concentração que não apresente mais variações no espectro UV-Vis após a adição de água. A concentração

do coloide foi determinada medindo a massa de um *ependorf* duas vezes: uma sem nenhum material dentro dele e depois com 1 ml de coloide depositado e seco.

A dispersão e o tamanho médio das nanopartículas foram medidos utilizando a técnica conhecida como *Dynamic Light Scattering* (DLS). Para estas medidas, 2ml de coloide contendo água bidestilada e as nanopartículas de Terfenol-D foram colocados em um *Microtrac Nanotrac Ultra*. Assim como nas medidas de absorbância a dispersão e o tamanho das nanopartículas foram medidos em função da concentração.

O potencial Zeta das nanopartículas pode fornecer informações sobre a estabilidade da solução coloidal: se a média tem módulo maior que 30mV, a solução é considerada estável. Para analisar a estabilidade em água das nanopartículas produzidas foi realizada uma medida do potencial Zeta utilizando um Litesizer 500 da Anton Paar.

### 3.3 MEV e EDS

A morfologia e a estrutura das nanopartículas foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura e transmissão. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi o TESCAN VEGA3 LMU, com uma resolução de 3 nm e uma ampliação prática máxima de 100.000 vezes do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Para a microscopia eletrônica de varredura, foram preparados filmes pingando 2µl do coloide de nanopartículas de Terfenol-D sobre uma placa de silício e mantidos em repouso até que a água evaporasse. Tipicamente, ao se utilizar deste tipo de medição, a amostra precisa ser metalizada antes para que existam elétrons livres na superfície, sendo possível a operação do MEV. Este processo não foi realizado pelo fato de as nanopartículas estudadas no presente trabalho já serem metálicas, tornando a metalização um processo redundante.

No mesmo aparelho foi feito na sequência a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Este processo permite que seja observado quais são os elementos presentes na amostra, o que é importante

saber se as nanopartículas produzidas mantém os elementos da peça macroscópica. Nesta técnica a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons capaz de ionizar os átomos em questão. Quando os elétrons decaem para os níveis de energia menores, emitem raios x que são detectados. Uma vez que cada elemento possui uma energia definida de transição, é possível detectar os átomos presentes no material.

### 3.4 MET, SAED e DRX

Outra técnica utilizada no estudo da morfologia das nanopartículas foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para tanto foi utilizado um microscópio JEOL JEM1200EX-II operando à uma tensão de 120kV, do Centro de Microscopia Eletronica da UFPR.

O procedimento para a preparação da amostra é depositar 2 $\mu$ l do coloide de nanopartículas de Terfenol-D em um substrato de Cobre e deixado secar. Esta medida de 2 $\mu$ l é arbitrária, podendo ser colocado qualquer volume contanto que seja possível visualizar as nanopartículas durante o processo. Este substrato é uma grade específica para o aparelho. É importante que esta grade tenha um filme em baixo para que o coloide não vaze durante o processo de secagem.

Após a micrografia foi realizada, utilizando o mesmo equipamento e a mesma amostra, a Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED - *Selected area electron diffraction*). Nesta parte é importante que seja escolhida uma região do substrato em que haja muitas nanopartículas, uma vez que quanto mais material, mais elétrons serão difratados. Esta técnica foi utilizada pois, em complemento à EDS, ela permite identificar o tipo de estrutura cristalina das nanopartículas através do cálculo das distâncias interplanares (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2007).

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a SAED foi feita a difração de raios x (Shimadzu XRD-7000) da peça macroscópica para verificar se as distâncias interplanares do *bulk* são as mesmas das nanopartículas, verificando se o material obtido após a ablação mantém a mesma estrutura da peça. Não foi feita a difração de raios x das nanopartículas pois, como há pouco material, não há contagens suficientes para que haja uma resposta acima do ruído.

O equipamento foi operado com uma tensão no tubo de raios x de 40kV e 20mA. Foi feito um espectro de 5 a 80 graus, à 2 graus por minuto. O comprimento de onda dos raios x emitidos é  $1,54 \times 10^{-10} \text{m}$

### 3.5 Substratos SERS

Uma vez caracterizadas as nanopartículas, o passo seguinte foi a produção de substratos para detecção de biomoléculas através da Espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS - *Surface Enhanced Raman Scattering*)

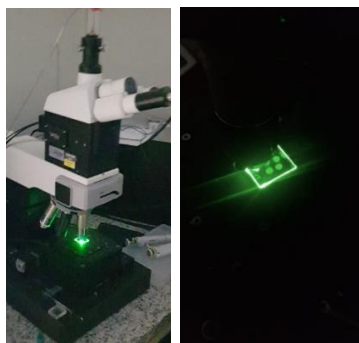
Para produzir o substrato, foi depositado 2µl do coloide de nanopartículas de Terfenol-D em uma lâmina de vidro e deixado em repouso até o coloide secar sob um campo magnético  $H=263 \text{mT}$  (THALER *et al.*, 2018). A função do campo magnético é produzir um substrato mais uniforme, tendo em vista que as nanopartículas são ferromagnéticas. Um substrato mais uniforme favorece a geração de uma densidade maior de *hotspots*, resultando em melhor amplificação do sinal Raman.

Para verificar a uniformidade dos substratos, foi medida a altura média quadrática com um perfilômetro Talysurf CCI com máxima resolução de 0,01nm.

### 3.6 Espectroscopia Raman/SERS

O estudo e comparação das moléculas de prova foi realizado adquirindo, inicialmente, o espectro Raman do material puro depositado em uma lâmina de vidro. Para tal, o equipamento utilizado é um microscópio WiTec Raman Alpha 300R operando com um laser na região do verde, 532nm (Figura 11). O laser é focalizado na amostra da molécula de prova e o espectro Raman é adquirido pelo número de contagens de fótons com energias diferentes que são detectados. Para este trabalho é estudado apenas o Raman Stokes devido a maior intensidade da resposta.

Figura 11 - Imagem da medição de moléculas no microscópio Raman. Gotas (tipicamente microlitros) contendo nanopartículas e analitos são depositadas em uma lâmina de microscópio (círculos verdes). A lâmina é fixada em uma base móvel e o laser é focalizado a partir de cima.



Fonte: (Autoria própria).

Há dois procedimentos para a preparação da amostra para o SERS. A primeira, chamada de “gota a gota” (BEZERRA Jr. *et al*, 2017), coloca-se 1 $\mu$ l do coloide com nanopartículas e 1 $\mu$ l de solução de uma molécula específica em uma lâmina de vidro e espera secar sob o laser do microscópio. Uma vez seco, procuram-se *hotspots* entre as nanopartículas que também contenham as moléculas em questão para que haja amplificação do sinal.

O segundo procedimento adotado, chamado de “filme”, foi a utilização do substrato SERS da seção 3.5, sobre este substrato é depositado um volume de 1 $\mu$ l da mesma solução de moléculas do método gota a gota. Uma vez seco, procuram-se novamente os *hotspots* com moléculas. Este procedimento será denominado “filme”.

As moléculas estudadas nesta dissertação pelas duas técnicas foram: prolina, glicina e ureia, todas em solução e com concentração de 5mM para o SERS.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados deste trabalho de mestrado, seguidos de uma breve discussão dos mesmos.

#### 4.1 LASiS

O coloide resultante da produção das nanopartículas utilizando a ablação à laser apresenta uma coloração marrom, tendendo para o amarelo conforme a concentração diminui, como pode ser observado na Figura 12.

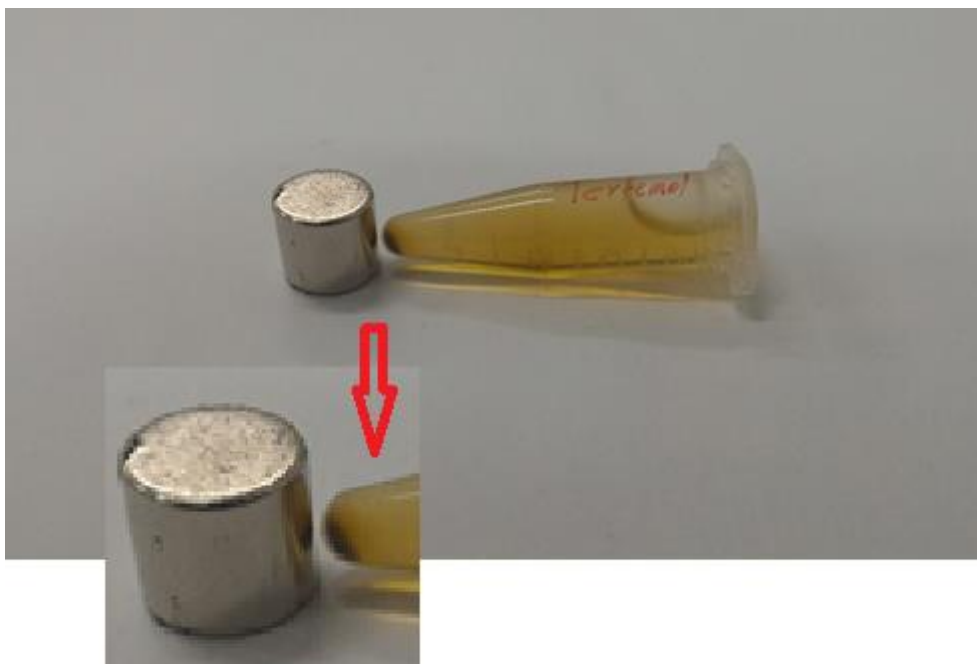
Figura 12 – Fotografia de Eppendorff contendo coloide de nanopartículas de Terfenol-D. A coloração da suspensão é dependente da concentração das nanopartículas. O coloide com cor mais escura corresponde à maior concentração e o de menor concentração sendo mais transparente.



Fonte: (Autoria própria)

A propriedade ferromagnética das nanopartículas de Terfenol-D foi observada pela deposição de nanopartículas no fundo do eppendorff, ao aproximar-se um ímã de neodímio, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Coloide de nanopartículas de Terfenol-D. A região escura no fundo do eppendorf é o acúmulo de NPs atraídas pelo campo magnético do ímã de neodímio.



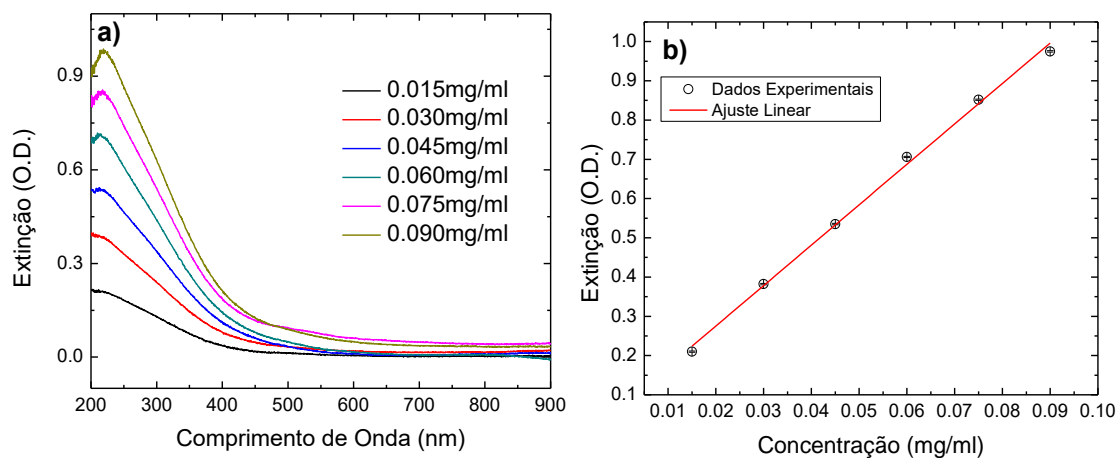
Fonte: (Autoria própria).

#### 4.2 UV-Vis, DLS e POTENCIAL ZETA

A Figura 14 mostra a variação do espectro de absorção do coloide quando a concentração de nanopartículas diminui de 0,090 mg/ml até 0,015 mg/ml. É possível verificar que a absorbância diminui com a diminuição da concentração. A Figura 14 (b) mostra que ao arbitrar um comprimento de onda (neste caso 220nm), a extinção obedece um comportamento linear em relação à concentração com coeficiente linear  $0,069 \pm 0,002$  e coeficiente angular  $10,30 \pm 0,03$  e ajuste R quadrado 0,99667. Isso é útil pois, uma vez estabelecido este comportamento linear, a concentração da suspensão pode ser determinada medindo a absorbância em 220nm e colocando o valor obtido na equação da reta com os parâmetros a cima.



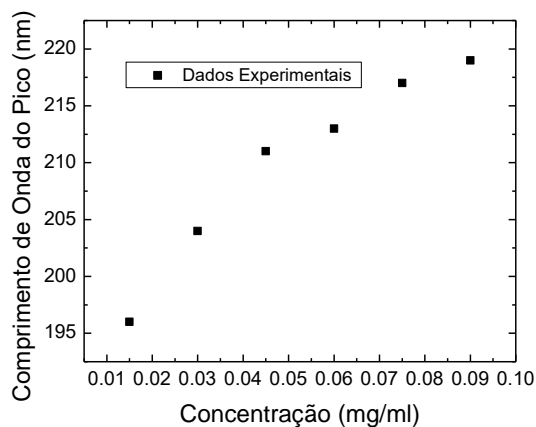
Figura 14 - a) Extinção de coloides de nanopartículas de Terfenol-D em diferentes concentrações. b) Ajuste linear da extinção em função da concentração do coloide em 220nm.



Fonte: (Autoria própria)

Além da variação linear na absorbância também foi possível observar um deslocamento para o azul do pico de extinção com a diminuição da concentração do coloide, conforme ilustra a Figura 15. Este comportamento não era esperado uma vez que a mudança do pico da extinção frequentemente está associada, na literatura, à mudança do tamanho médio das nanopartículas em suspensão (LINK; EL-SAYED, 1999 e HAISS *et al.*, 2007). Isso não deveria ser o caso uma vez que, como explicado na seção 3.2, a amostra utilizada é sempre a mesma, apenas retirando parte do coloide e completando com água, logo, o tamanho das nanopartículas deveria ser o mesmo.

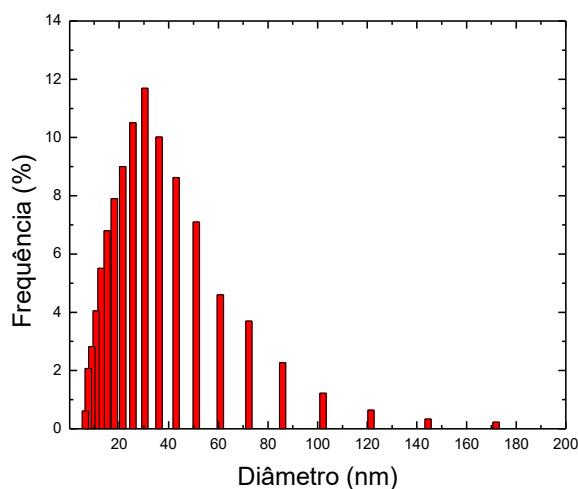
Figura 15 - Deslocamento do pico da extinção em função da concentração.



Fonte: (Autoria própria).

Uma vez determinada a extinção das suspensões, o tamanho das nanopartícula é medido via DLS. Vale ressaltar que devido à natureza da técnica de produção dessas nanopartículas, é esperado uma dispersão no diâmetro médio das mesmas. Portanto, é comum que os histogramas fiquem dispersos, logo, com desvios padrões elevados no tamanho das nanopartículas. A Figura 16 evidencia este fenômeno.

Figura 16 - Tamanho médio das nanopartículas em suspensão com média em 17nm.



Fonte: (Autoria própria).

Buscando verificar se o tamanho médio das nanopartículas é o fator que está influenciando o deslocamento do pico da extinção, também é feita a medida do diâmetro médio das nanopartículas após a diluição da suspensão. Os resultados podem ser observados na tabela 2.

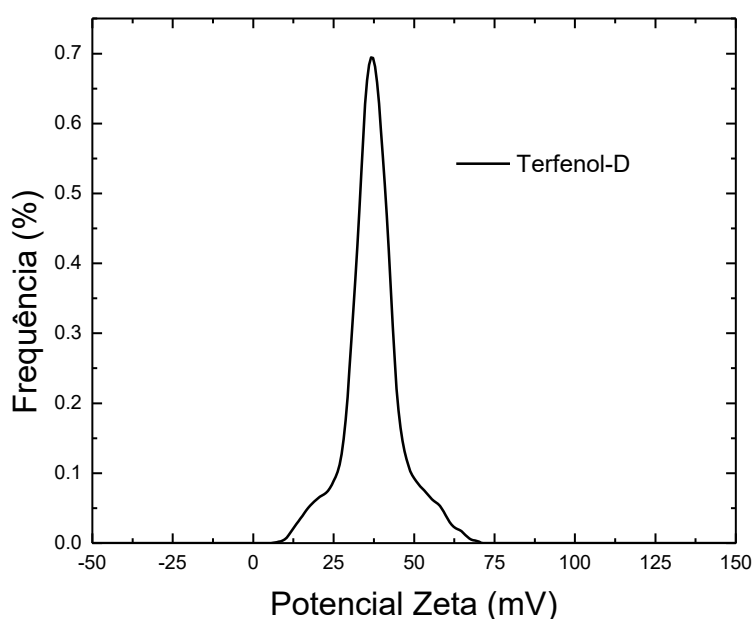
Tabela 2 - Medida dos diâmetros médios das nanopartículas realizado após a diluição do coloide. (Autoria própria)

Concentração(%TDNP)	Diâmetro Médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
100	29.84	10.87
50	30.62	7.25
25	39.28	12.24
12.5	35.78	10.32

Nota-se que, apesar do valor do diâmetro médio das nanopartículas se alterar de uma medição para a outra, isto é esperado pela natureza da técnica utilizada. Além disso, os valores sempre são englobados pelo desvio padrão, sendo improvável que o tamanho das nanopartículas seja o fator determinante para a alteração do pico da extinção evidenciado pelo UV-Vis.

A Figura 17 mostra que estas nanopartículas tem potencial Zeta positivo e com valor de 33,7mV, o que faz com que elas sejam estáveis em água sem a necessidade de agentes estabilizadores.

Figura 17 - Potencial zeta da suspensão de nanopartículas de Terfenol-D com média em +33,7mV.

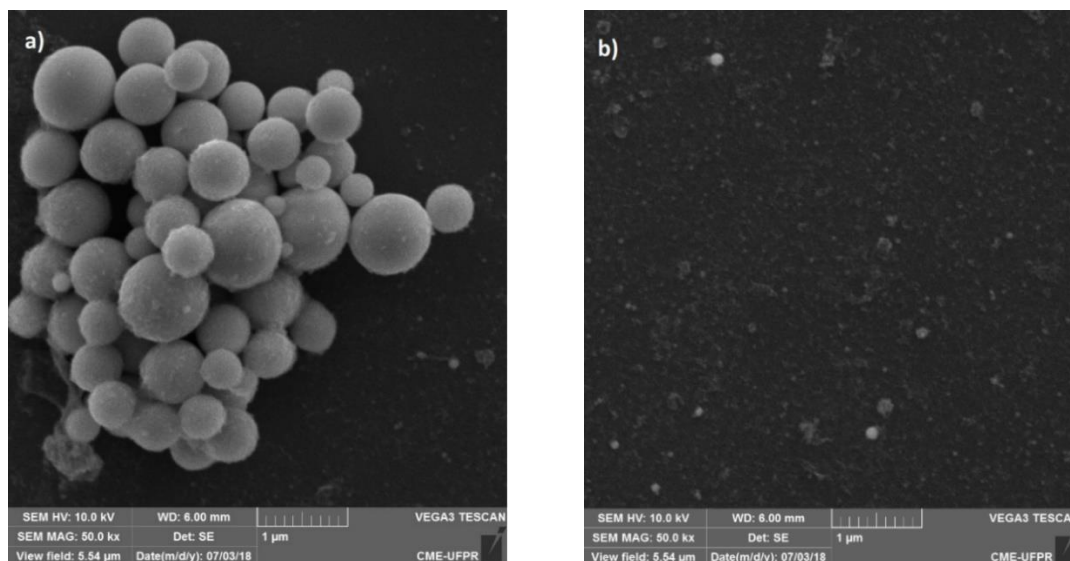


Fonte: (Autoria própria).

#### 4.3. MEV e EDS

Pode-se observar na Figura 18 a existência de micropartículas esféricas que se destacam pelo tamanho, porém, apesar da ampliação nominal do MEV ser 100.000x, devido à forma de operação atual, a ampliação máxima com resolução é de 50.000x. As partículas menores são vistas apenas como borrões no fundo da imagem. Mesmo assim, é possível detectar a existência de materiais menores sem grande resolução.

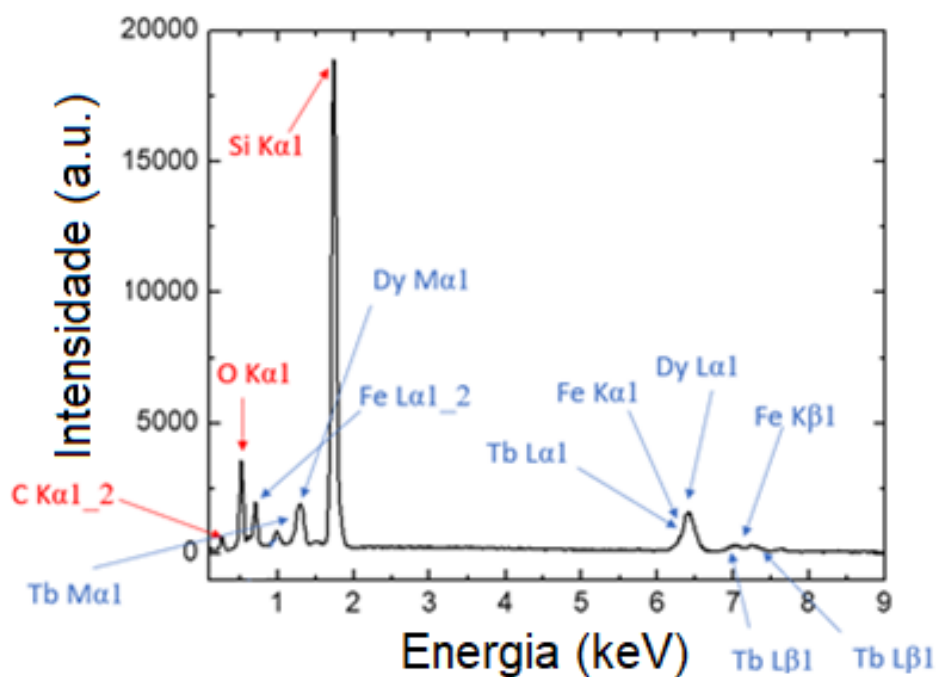
Figura 18 - Micrografias das nanopartículas de Terfenol-D obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: (Autoria própria).

A Figura 19 apresenta os resultados da espectroscopia de raios X por dispersão em energia realizada para análise química das nanopartículas mostradas na Figura 18(a).

Figura 19 - EDS das partículas de Terfenol-D.



Fonte: (Autoria própria).

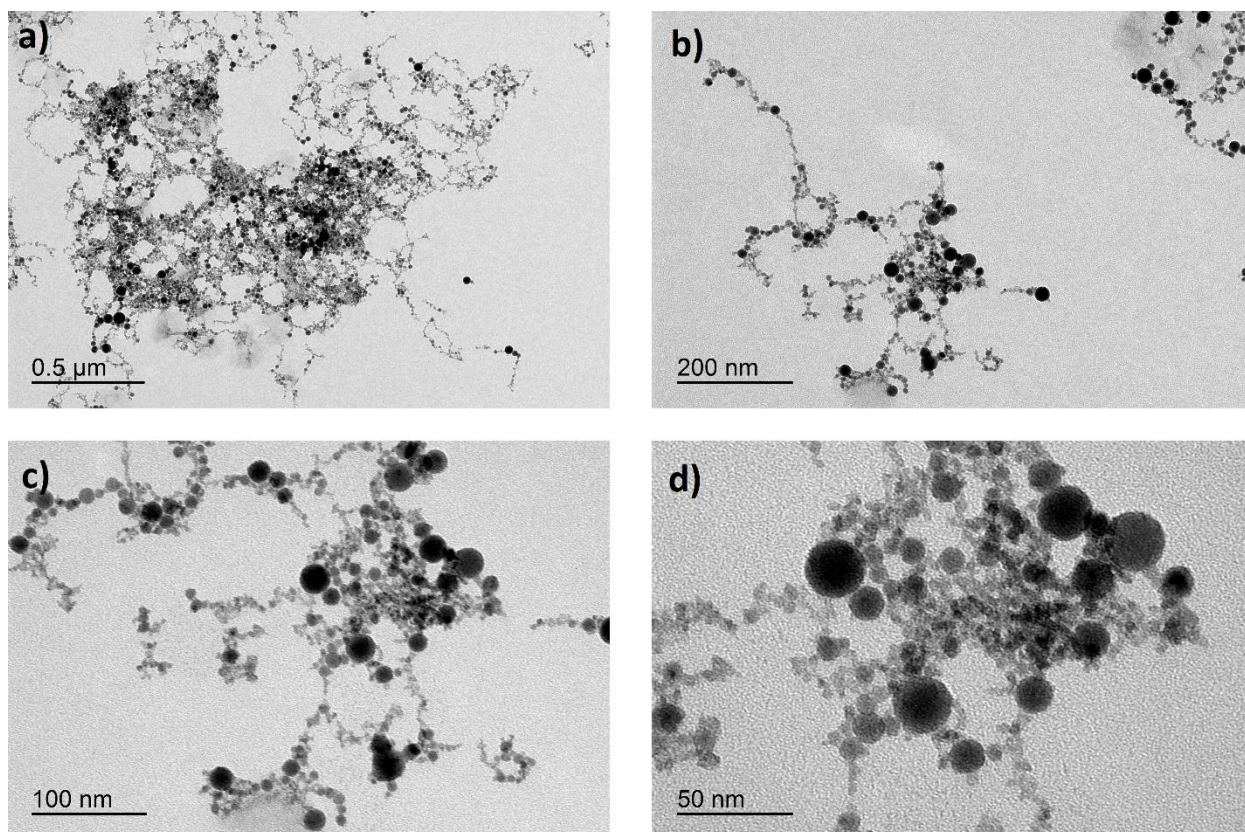
O pico mais intenso, com energia 1,740keV corresponde ao substrato de silício que foi utilizado para a deposição dos filmes de nanopartículas. Já os picos com energias 0,277keV e 0,525keV são identificados por transições do Carbono e Oxigênio, respectivamente, e podem ser considerados impurezas nas amostras. O Oxigênio também pode ser uma evidência de presença de uma camada de óxido envolvendo as nanopartículas.

Os demais picos presentes podem ser identificados como energias de transição dos elementos Térbio, Ferro e Disprósio, como esperado, uma vez que a liga é composta por tais átomos. No entanto, não é possível aferir a proporção desses elementos pois alguns picos possuem energias muito próximas e se sobrepõem, atrapalhando a contagem. Por exemplo, a transição do Ferro  $K\alpha_1$  tem energia 6,404keV, a transição  $L\alpha_1$  do Disprósio e do Térbio têm energias 6,495keV e 6,273keV, o que, como observado na Figura 19, produz um pico mais largo sem resolução. Porém, há outras energias de transição que são bem definidas para cada material, sendo possível afirmar que há a presença dos três elementos.

#### 4.4. TEM, SAED e DRX

Uma outra forma de observação direta das nanopartículas é a microscopia eletrônica de transmissão. As imagens fornecidas por esta microscopia possuem resolução maior que as do MEV, portanto é possível observar melhor o tamanho e forma das nanopartículas produzidas.

Figura 20 - Imagens do TEM com diferentes ampliações.

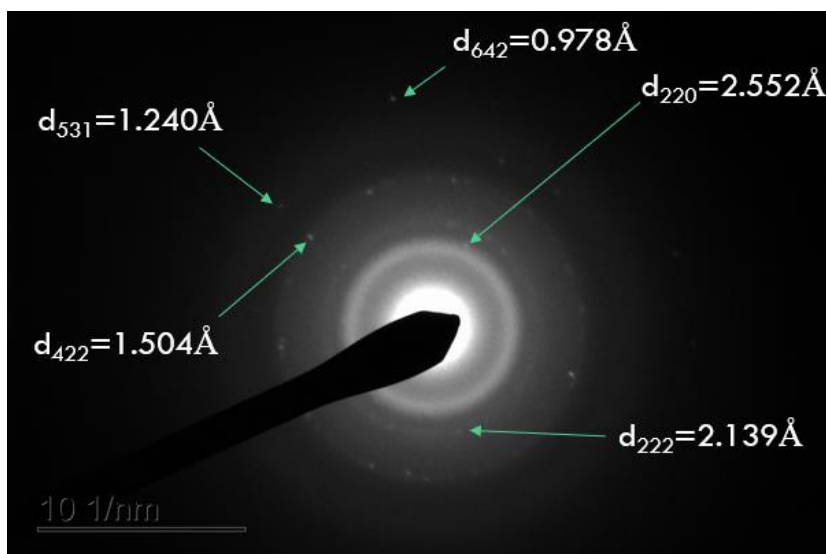


Fonte: (Autoria própria).

A Figura 20(d) mostra que a ablação produz nanopartículas com diâmetros inferiores a 10 nm assim como nanopartículas com diâmetros de aproximadamente 50 nm. Nota-se também que as nanopartículas de Terfenol-D são esféricas.

Para determinar se as nanopartículas são de fato de Terfenol-D, ou se de alguma forma o processo de ablação quebra a liga e produz nanopartículas dos materiais independentes, ou se há a presença de uma camada de óxido na superfície das nanopartículas (como é comum com outras nanopartículas metálicas), foi feita a difração de elétrons em área selecionada (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*).

Figura 21 - Padrão de difração obtido por SAED das nanopartículas de Terfenol-D.



Fonte: (Autoria própria).

A Figura 21 mostra o padrão da difração de elétrons na amostra de nanopartículas de Terfenol-D. As distâncias interplanares foram medidas e calculadas experimentalmente através da lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (23)$$

onde  $n$  é um número inteiro positivo,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e o plano em análise.

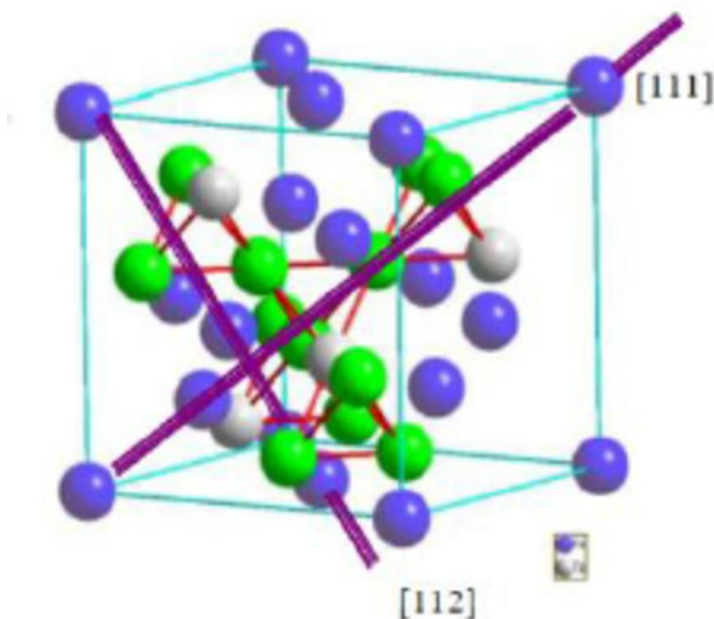
A estrutura cristalina do Terfenol-D é similar à do  $\text{MgCu}_2$ , o que corresponde à fase de Laves C15 (JONES *et al.*, 1990) que é cúbica, como mostra a Figura 22, portanto, é possível calcular os valores teóricos para as distâncias interplanares através da equação

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (24)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede com valor de  $7,324\text{\AA}$ . Assim, é possível construir a tabela 3 comparando os valores medidos com os valores calculado.



Figura 22 - Estrutura cristalina do Terfenol-D.



Fonte: Alexander e Myers (2014)

Tabela 3 - Distâncias interplanares do Terfenol-D calculadas experimentalmente e teoricamente. (Autoria própria).

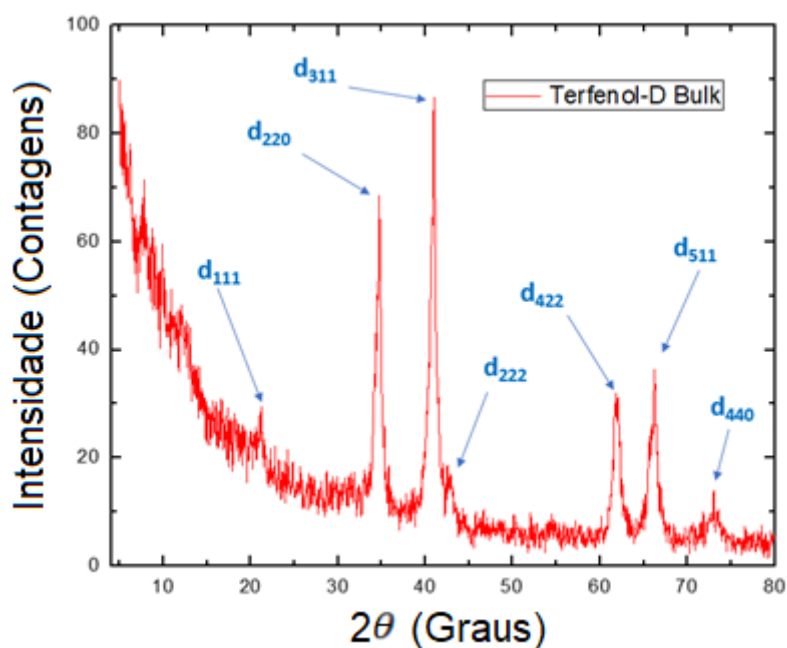
d exp (Å)	d teo (Å)	h k l
1,504	1,495	422
2,139	2,114	222
2,552	2,589	220
1,241	1,238	531
0,978	0,979	642

Nota-se que os valores dos picos observados estão de acordo com os calculados, de forma que se pode afirmar que as nanopartículas produzidas são de fato da liga Terfenol-D, e não uma mistura dos elementos independentes.

Para finalizar essa seção, também foi feito a difração de raios x da peça de Terfenol-D usada para a ablação e o resultado é a Figura 23.



Figura 23 - Difração de Raios X da peça de Terfenol-D usada na ablação.



Fonte: (Autoria própria).

As distâncias interplanares também foram determinadas utilizando a lei de Bragg, extraindo o ângulo dos resultados da difração e usando os parâmetros do aparelho de raios x, as distâncias interplanares obtidas experimentalmente também foram calculadas e comparadas com valores obtidos teoricamente e são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Distâncias interplanares da peça de Terfenol-D obtidas experimentalmente na difração de raios x em comparação com as calculadas.

(Autoria própria).

d obs (Å)	d calc (Å)	h k l
4.170	4.229	111
2.581	2.589	220
2.200	2.208	311
2.124	2.114	222
1.498	1.495	422
1.410	1.409	511
1.295	1.295	440

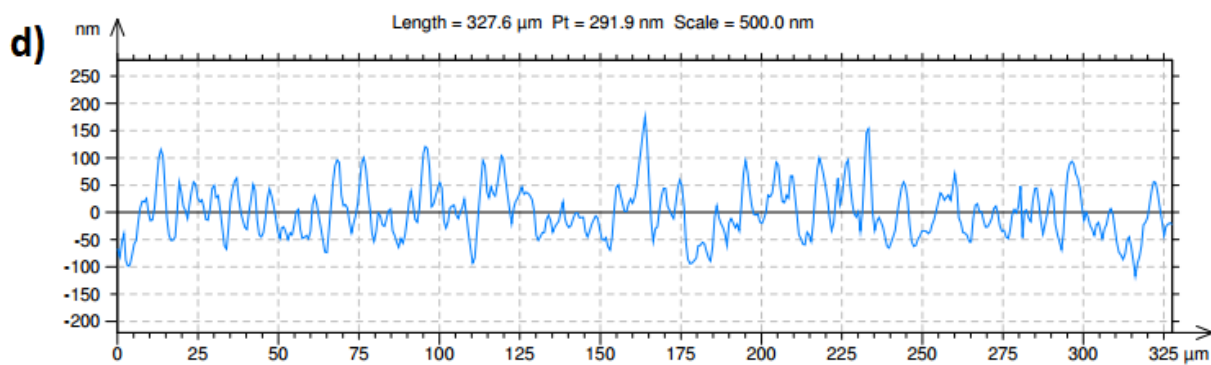
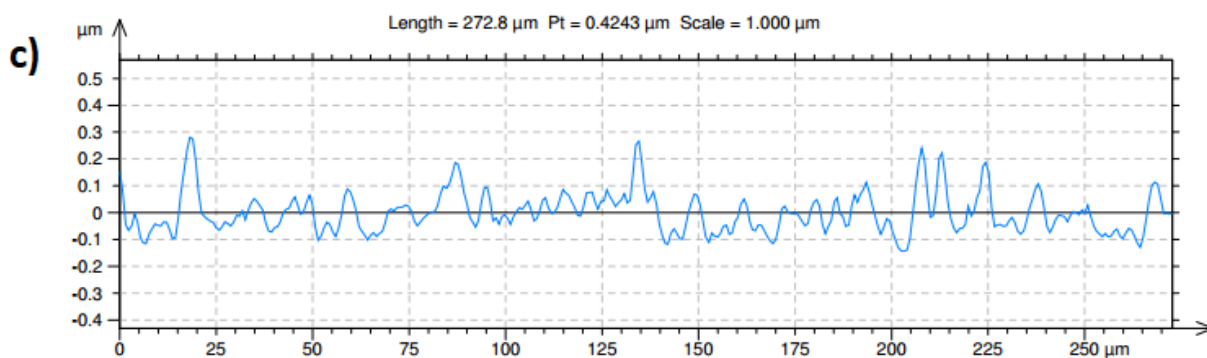
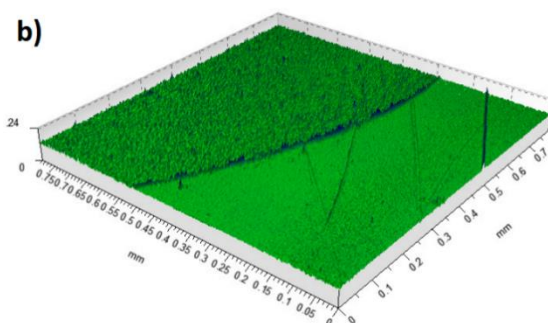
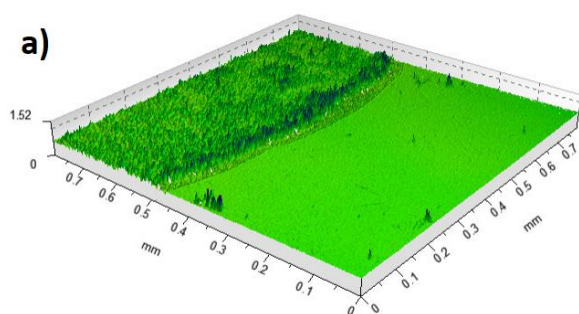
O resultado também é coerente com outras difrações de raios x encontradas na literatura (AUSANIO *et al.*, 2005 e MOHANCHANDRA *et al.*, 2015). Nota-se também que alguns dos planos observados na difração de raios x também estão presentes no SAED (220, 222, 422), o que corrobora a hipótese de que o material em escala nano mantém a mesma estrutura da peça.

#### 4.5. SUBSTRATOS SERS

Uma vez caracterizadas as nanopartículas, uma aplicação importante é a detecção de moléculas via SERS. Para tanto, é necessário produzir substratos o mais homogêneos possível. A Figura 24 mostra os resultados das medidas feitas no perfilômetro descrito na seção 3.5 de dois substratos, um produzido sem e um produzido com o auxílio de campo magnético.

Nota-se que os substratos produzidos na presença de um campo magnético são mais homogêneos do que aqueles produzidos na ausência do campo, isso devido as propriedades magnéticas das nanopartículas. Na Figura 24(a), onde a deposição foi feita sem o imã, é possível notar uma grande concentração de nanopartículas na borda do filme. Isto não é desejável para a produção de um substrato SERS, uma vez que quanto maior a homogeneidade de *hotspots* mais fácil é detectar o material de interesse (WANG *et al.*, 2018). Esta característica não é observada no filme produzido na presença do campo, como pode ser observado na Figura 24(b). Outro parâmetro que apresenta alterações devido ao campo magnético é a altura média quadrática, sendo de  $(47,69 \pm 0,01)$  nm e  $(79,57 \pm 0,01)$  nm para os filmes produzidos na presença e ausência do campo magnético, respectivamente. Quanto menor a altura média quadrática, isto é, mais próximo do diâmetro médio das nanopartículas, mais homogêneo o filme é, mostrando uma maior homogeneidade de *hotspots*, aumentando a possibilidade de realizar SERS.

Figura 24 - Dados obtidos do perfilômetro. a) Imagem do filme sem o auxílio do imã; b) imagem do filme com o auxílio do imã; c) perfil de alturas de uma linha do filme sem o imã; d) perfil de alturas de uma linha do filme com o auxílio do imã.

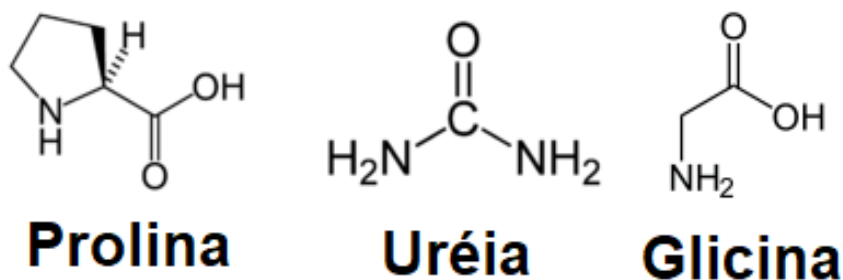


Fonte: (Autoria própria).

#### 4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN/SERS

Por fim, a principal aplicação proposta para os substratos desenvolvidos nesta dissertação foi a detecção de moléculas utilizando espectroscopia Raman/SERS. Foram escolhidas algumas moléculas de prova: os aminoácidos Prolina, Ureia e Glicina. Estas moléculas foram escolhidas porque em nosso grupo de pesquisa, o Fotonobio, trabalhamos com aplicação de SERS em sistemas vivos e, como os aminoácidos Prolina e Glicina são constituintes elementares das proteínas, representam moléculas de teste interessantes. Já a Ureia também é interessante pois ela é um composto químico presente nos seres humanos com uma estrutura química até certo ponto simples, o que facilita a identificação dos picos de vibração. O resultado foi comparado entre o processo de medição “gota a gota” e “filme”, bem como o espectro Raman das moléculas sem nanopartículas, mas em grande concentração. A Figura 25 mostra a estrutura química das moléculas em análise.

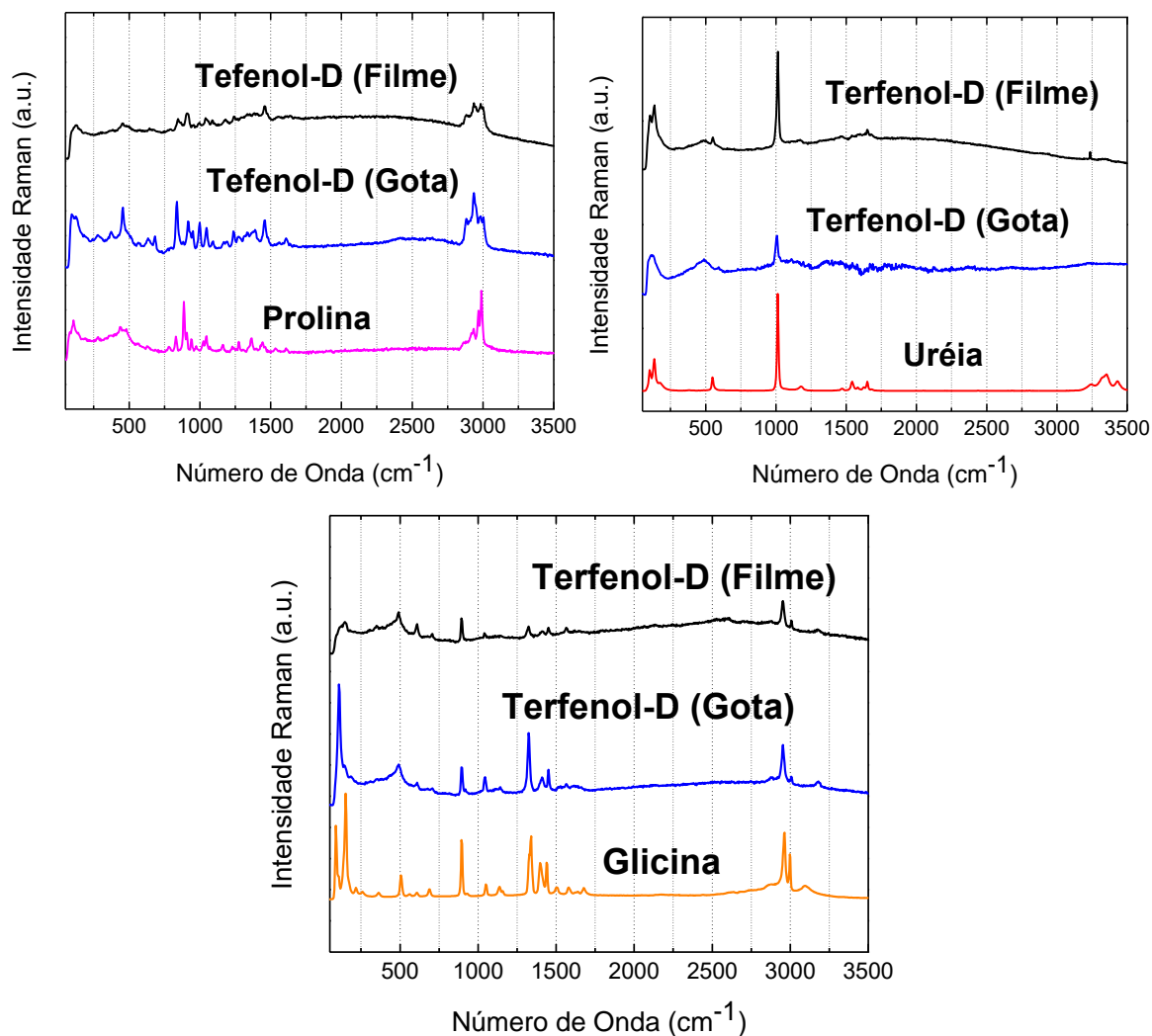
Figura 25- Moléculas de prova usadas para detecção usando espectroscopia Raman/SERS.



Fonte: Wikipedia (2018).

A Figura 26 mostra os espectros Raman das moléculas estudadas sempre na parte de baixo dos gráficos, no meio se encontra o espectro SERS com auxílio das nanopartículas de Terfenol-D com a técnica “gota a gota” e em cima com a técnica “filme”. Os gráficos foram normalizados para melhor visualização dos picos.

Figura 26 - Espectro Raman e SERS das moléculas Prolina, Uréia e Glicina normalizados. A ordem em cada gráfico é, de baixo para cima, espectro Raman da molécula, SERS da molécula com a técnica “gota a gota” e SERS da molécula com a técnica “filme”.



Fonte: (Autoria própria).

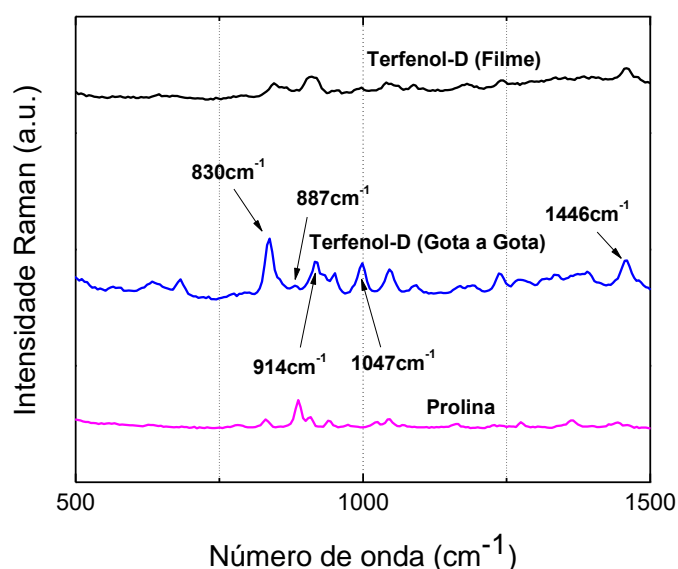
É possível perceber que as nanopartículas de Terfenol-D formam um bom substrato para SERS, uma vez o número de moléculas nos espectros SERS (algumas centenas de moléculas) da Figura 26 é muito menor que o Raman ( $10^{23}$  moléculas), o fator de aumento é variável pois cada pico possui um fator de aumento diferente segundo a equação:

$$EF = \frac{\frac{I_{SERS}}{N_{SERS}}}{\frac{I_{Raman}}{N_{Raman}}} \quad (25)$$

Em que  $I$  são as intensidades dos picos e  $N$  são os números de moléculas no SERS e no Raman respectivamente. Esse fator de aumento está na ordem de  $10^{11}$  (BEZERRA *et al.*, 2017), evidenciando a potencialidade da técnica SERS e a eficácia dos substratos produzidos.

Quando analisada a região de impressão digital de molécula, região esta que compreende entre 500 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , é possível detectar as características do SERS nos picos das moléculas analisadas, isto é, alteração de intensidade de picos, variação da intensidade relativa, atenuação de picos e pequenas alterações para o azul e para o vermelho quando em comparação com o espectro Raman. Para isso, a análise é feita, ao contrário da Figura 26, sem a normalização dos gráficos.

Figura 27 - Zoom do espectro Raman da prolina na região da impressão digital.

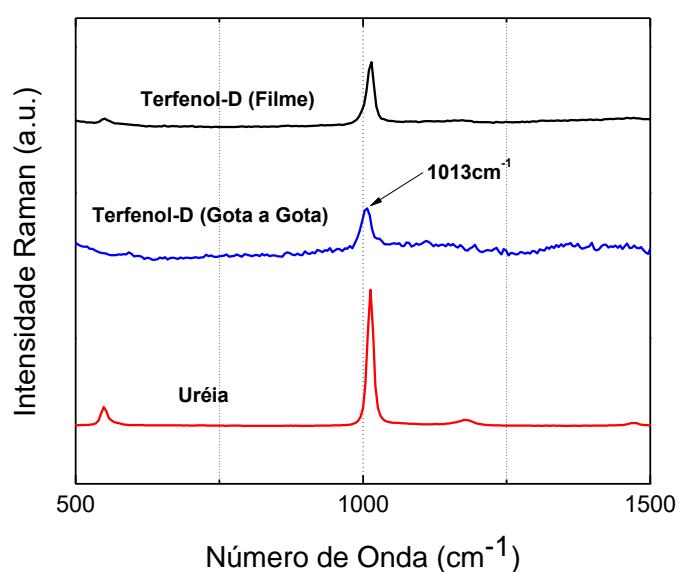


Fonte: (Autoria própria).

A molécula de Prolina nesta região representada na Figura 27 possui alguns picos que são bem característicos. Comparando com o trabalho de Walton, Rippon e Koenig (1970), é possível inferir que o pico em 830 e 887  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de *bend* simétrica e anti-simétrica fora do plano do  $\text{CH}_2$ . Ambos sofrem um pequeno desvio para o azul quando na presença de nanopartículas, mas as intensidades relativas sofrem alteração: sem as nanopartículas o pico mais intenso destes dois é o de 887  $\text{cm}^{-1}$ , quando colocado nanopartículas o pico que corresponde

a  $887\text{cm}^{-1}$  passa a ser o mais intenso. Enquanto o pico de baixa intensidade em  $1446\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de *bend* do  $\text{CH}_2$  e é intensificado e também possui um desvio para o azul quando misturado com as nanopartículas. O pico em  $1047\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração do tipo *wagging* do  $\text{CH}_2$ . Isto além de diversos outros picos que surgem na presença das nanopartículas, em destaque as vibrações do tipo *breathing* do anel, praticamente inexistentes no espectro Raman em  $914\text{cm}^{-1}$ , aparecem na presença das nanopartículas.

Figura 28 - Zoom do espectro Raman da uréia na região da impressão digital.

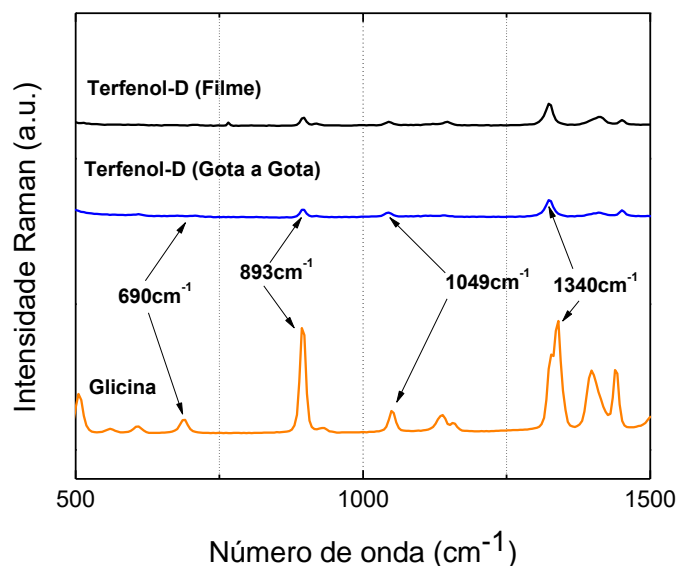


Fonte: (Autoria própria).

A molécula de Ureia, mostrada na Figura 28, possui principalmente um pico na região da impressão digital cerca de  $1000\text{cm}^{-1}$ , mais precisamente no caso do presente trabalho em  $1013\text{cm}^{-1}$ . Esse pico, segundo van Eck (1985), corresponde às vibrações C-N (*N-C-N stretching*, Leordean, Canpean e Astilean (2012)) e é o mais intenso, sofrendo atenuação quando em presença de nanopartículas. No entanto, um aspecto deve ser destacado mesmo não estando na região da impressão digital, que são os picos acima de  $3000\text{cm}^{-1}$ . Esses são referentes às vibrações N-H e O-H e são quase totalmente atenuados na presença das nanopartículas, o que pode ser atribuído a uma interação entre ureia e substrato, de modo que as moléculas estariam

ligadas às nanopartículas por meio desses grupos, o que explicaria o “silenciamento” dos picos.

Figura 29 - Zoom do espectro Raman da Glicina na região da impressão digital.



Fonte: (Autoria própria).

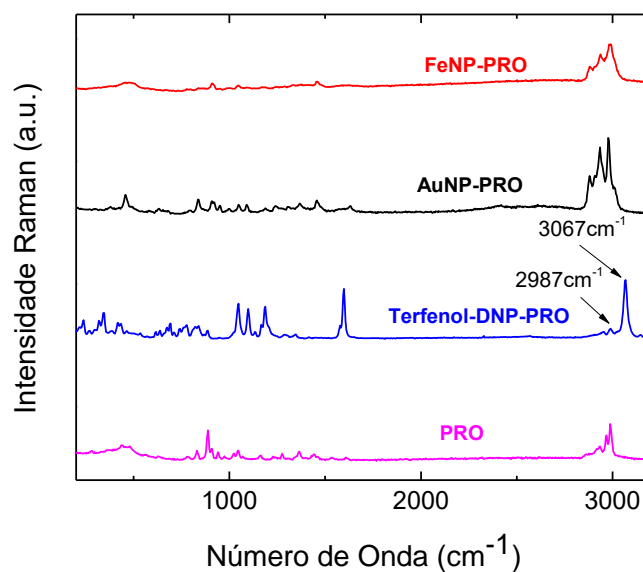
A Glicina, ao ser analisada a região da impressão digital (Figura 29) também possui algumas características interessantes. Os picos em  $893$  e  $1340\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações do tipo *twist* do  $\text{NH}_2$  e  $\text{CH}_2$  (KUMAR *et al.*, 2005) com intensidade alta no espectro Raman são atenuadas na presença das nanopartículas. Também são atenuadas as vibrações do tipo *bend* do  $\text{NH}_2$  em  $690\text{cm}^{-1}$ , *stretch* C-N e vibração C-C em  $1049\text{cm}^{-1}$ . Foi observado pouco ou nenhum desvio para o azul ou vermelho nos picos.

Um resultado experimental extra que foi obtido foi de um interessante desvio de frequência no sinal Raman da Prolina quando colocado em um substrato de Terfenol-D. Em uma das medições, houve um deslocamento de  $2987\text{cm}^{-1}$  para  $3067\text{cm}^{-1}$  (NADAS *et al.*, 2018). Este deslocamento não foi observado para nenhuma outra nanopartícula com a Prolina como mostrado na Figura 30. No entanto, este resultado não foi observado em nenhuma outra medição (o mais comum foi o mostrado na Figura 26). Ainda assim, há uma possibilidade de a nanopartícula se ligar com a molécula de interesse de forma a mudar o espectro Raman, portanto, este



resultado não deve ser descartado uma vez que pode ser a evidência de uma ligação das nanopartículas de Terfenol-D com alguma parte da Prolina, o que precisa ser investigado por meio de trabalhos de simulação e a realização de mais experimentos.

Figura 30 - de baixo para cima: Espectro Raman da Prolina (PRO), SERS da prolina com nanopartículas de Terfenol-D, SERS da prolina com nanopartículas de ouro, SERS da prolina com nanopartículas de Ferro.



Fonte: adaptado de Nadas et al. (2018)

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Nanopartículas de Terfenol-D foram produzidas e caracterizadas com êxito no presente trabalho. A produção destas foi feita com a técnica LASiS, o que resultou em nanopartículas quase perfeitamente esféricas. Foi medido o diâmetro médio através do DLS, o que resultou em um valor de 17nm. A espectroscopia UV-Vis foi feita, sendo observado um desvio para o azul do pico da absorbância conforme a concentração de nanopartículas de Terfenol-D diminui. O potencial Zeta do coloide mostra que estas nanopartículas são estáveis em água, não sendo necessário nenhum agente estabilizador. Também foi feita a microscopia destas nanopartículas para observação direta através do MEV e do MET, o que corroborou os dados obtidos pelo DLS. Para garantir que o material produzido era de fato Terfenol-D em escala nano, os procedimentos EDS e SAED foram empregados, o que mostrou que as nanopartículas apresentam os mesmos elementos químicos que a peça em *bulk* e que as distâncias interplanares também vão ao encontro da literatura.

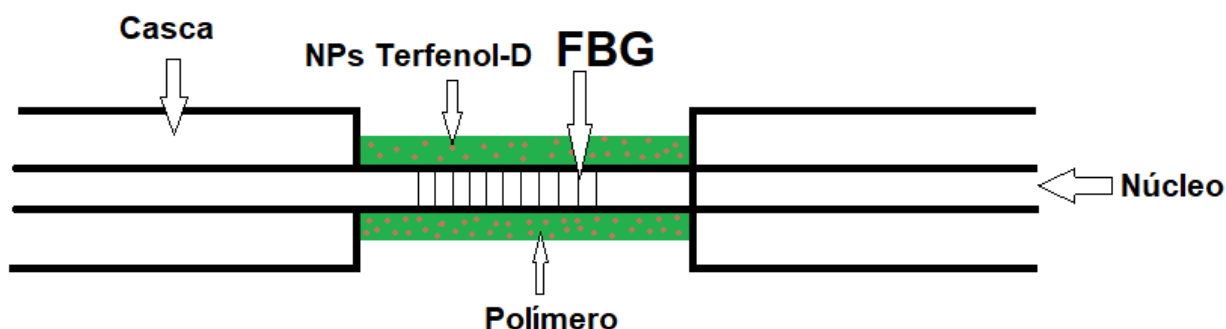
Uma aplicação importante mostrada é que as nanopartículas de Terfenol-D formam um eficiente substrato SERS, o que foi comprovado por meio de experimentos utilizando algumas moléculas de teste com importância em biomedicina (Prolina, Ureia e Glicina). Foram feitas duas formas de preparação: “gota a gota” e “filme”. Com o filme havia a esperança de facilitar o procedimento experimental de localizar os *hotspots* e amplificar o fator de aumento uma vez que estes ficariam mais homogêneos, no entanto, esta expectativa não se fez realidade provavelmente porque o filme formado se mostrou hidrofóbico, formando uma camada do analito sobre o filme, gerando fluorescência elevada e dificultando ainda mais a medida. O fator de aumento para ambos os substratos foi parecido, mostrando que o primeiro método de deposição é tão bom quanto o segundo para fabricação de substratos SERS. No entanto, os filmes se mostraram de fato mais homogêneos: a altura média quadrática com auxílio do campo ficou 40% menor que a deposição “gota a gota”,

apontando que as nanopartículas ficaram mais uniformemente distribuídas no vidro. Se este problema de hidrofobicidade for resolvido, o substrato se torna promissor.

### 5.1. Trabalhos Futuros

Como a proposta inicial do trabalho era o desenvolvimento de sensores de campo magnético baseados em redes de Bragg em fibra, uma sugestão para continuação do trabalho é a continuação desta proposta estudando um compósito utilizando nanopartículas de Terfenol-D, conforme a Figura 31. A rede de Bragg pode ser corroída até o núcleo e ter a casca substituída por um polímero com as nanopartículas de Terfenol-D, ao entrar na presença de um campo magnético, as nanopartículas sofreriam um aumento (ou diminuição) de tamanho, o que alteraria o índice de refração do polímero, alterando o comprimento de onda de Bragg da fibra.

Figura 31 - FBG funcionalizada com um polímero contendo NPs de Terfenol-D



Fonte: (Autoria própria).

Outro estudo interessante é a funcionalização destas nanopartículas com anticorpos para o desenvolvimento de biossensores. Uma sugestão para este estudo é a produção das nanopartículas em solução que contenha ácido cítrico que pode ancorar grupos funcionais, carboxílicos ou aminos, na superfície das nanopartículas. As propriedades magnéticas dessas nanopartículas podem ser utilizadas para separá-las da solução e verificar através da espectroscopia Raman se o processo de funcionalização foi bem-sucedido. Os grupos carboxílicos e aminos são os responsáveis pela fixação de anticorpos em nanopartículas metálicas.

## Referências

ALEXANDER, Jamel; MYERS, Oliver J.. Microstructure Properties and Strengthening Mechanisms of the AS4-3501-6 Polymeric Resin With Embedded Terfenol-D Particles. **2014 Proceedings Of The Asme 2014 International Mechanical Engineering Congress And Exposition**, Newport, v. 4, n. , p.1-10, set. 2014.

ALI, Mohamed Kamal Ahmed et al. Minimizing of the boundary friction coefficient in automotive engines using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal Of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 18, n. 12, p.1-16, dez. 2016. Springer Nature.

AMENDOLA, Vincenzo *et al.* Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 29, n. 20, p.1-48, 20 abr. 2017. IOP Publishing.

AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 11, n. 20, p.3805-3821, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC).

AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l.], v. 15, n. 9, p.3027-3046, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC).

AUSANIO, G *et al.* Morphology, structure and magnetic properties of (Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub>Fex nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.536-542, 21 dez. 2005. IOP Publishing.

BARCIKOWSKI, Stephan et al. **HANDBOOK OF LASER SYNTHESIS OF COLLOIDS**. 2016. Disponível em: <<https://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-41332/AngelBookWEB3.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2019.

BEZERRA, A. G. *et al.* Plasmonics and SERS activity of post-transition metal nanoparticles. **Journal Of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 20, n. 5, p.1-13, maio 2018. Springer Nature.

BEZERRA, A. G. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering using bismuth nanoparticles: a study with amino acids. **Journal Of Nanoparticle Research**, [s.l.], v. 19, n. 11, p.1-7, nov. 2017. Springer Nature.

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

BOUTONNET, Magali *et al.* The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.209-225, nov. 1982. Elsevier BV.

CABELLO, Gema *et al.* Cu@Au self-assembled nanoparticles as SERS-active substrates for (bio)molecular sensing. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], p.1-24, mar. 2019. Elsevier BV.

CHU, Benjamin. **Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice**. 2. ed. Mineola: Dover Publications, Inc., 2007. 343 p.

DAHL, Jennifer A.; MADDUX, Bettye L. S.; HUTCHISON, James E.. Toward Greener Nanosynthesis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 107, n. 6, p.2228-2269, jun. 2007. American Chemical Society (ACS).

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S.. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, [s.l.], v. 20, n. 3, p.319-323, jun. 1997. FapUNIFESP (SciELO).

FRANCISCATO, Douglas S. *et al.* Thiosemicarbazone@Gold nanoparticle hybrid as selective SERS substrate for Hg 2+ ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 204, p.174-179, nov. 2018. Elsevier BV.

GHOSH, Pallab. **Colloidal Materials: Part III**. Disponível em: <<https://nptel.ac.in/courses/103103033/module1/lecture4.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2019.

GOLDSTEIN, Joseph I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3. ed. S.i: Springer Science+business Media, 2003.

HAISS, Wolfgang *et al.* Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 79, n. 11, p.4215-4221, jun. 2007. American Chemical Society (ACS).

IRAVANI, Siavash. Methods for preparation of Metal Nanoparticles. In: THOTA, Sreekanth; CRANS, Debbie C.. **Metal Nanoparticles: Synthesis and Applications in Pharmaceutical Sciences**. S.i.: John Wiley & Sons, 2018. p. 15-31.

ISSINDOU, V. *et al.* Fabrication methods for high-performance miniature disks of Terfenol-D for energy harvesting. **Sensors And Actuators A: Physical**, [s.l.], v. 284, p.1-5, dez. 2018. Elsevier BV.

JOHNSON JUNIOR, Charles S.; GABRIEL, Don A.. **Laser Light Scattering**. Nova Iorque: Dover Publications, Inc., 1994. 96 p.

JONES, D. G. R. *et al.* Hydrogen Absorption Studies on Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>1.9</sub>. **Journal Of The Less-common Metals**, S.i., v. 158, n. , p.153-162, 1990.

KELLY, K. Lance *et al.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 3, p.668-677, jan. 2003. American Chemical Society (ACS).

KUMAR, Santosh *et al.* Vibrational spectrum of glycine molecule. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 61, n. 11-12, p.2741-2746, set. 2005. Elsevier BV.

LANGER, Judith; NOVIKOV, Sergey M; LIZ-MARZÁN, Luis M. Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 26, n. 32, p.1-28, 24 jul. 2015. IOP Publishing.

LEORDEAN, C.; CANPEAN, V.; ASTILEAN, S.. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Analysis of Urea Trace in Urine, Fingerprint, and Tear

Samples. **Spectroscopy Letters**, [s.l.], v. 45, n. 8, p.550-555, out. 2012. Informa UK Limited.

LINK, Stephan; EL-SAYED, Mostafa A.. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 103, n. 40, p.8410-8426, out. 1999. American Chemical Society (ACS).

LISJAK, Darja; MERTELJ, Alenka. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 95, p.286-328, jun. 2018. Elsevier BV.

MAIER, Stefan Alexander. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. Bath: Springer, 2007. 223 p.

MAYERGOYZ, Isaak; ENGDAHL, Göran. **Handbook of Giant Magnetostrictive Materials**. S.i: Academic Press, 1999.

MENG, Xinyu *et al.* A Graphene–Silver Nanoparticle–Silicon Sandwich SERS Chip for Quantitative Detection of Molecules and Capture, Discrimination, and Inactivation of Bacteria. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 90, n. 9, p.5646-5653, 2 abr. 2018. American Chemical Society (ACS).

MICHNA, Aneta *et al.* Monolayers of silver nanoparticles obtained by green synthesis on macrocation modified substrates. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 227, p.224-235, abr. 2019. Elsevier BV.

MOHANCHANDRA, K. P. *et al.* Sputter deposited Terfenol-D thin films for multiferroic applications. **Aip Advances**, [s.l.], v. 5, n. 9, p.1-11, set. 2015. AIP Publishing.

MOOS, Rafaela *et al.* Influence of plasmon coupling on the photoluminescence of ZnS/Ag nanoparticles obtained by laser irradiation in liquid. **Optical Materials**, [s.l.], v. 72, p.98-105, out. 2017. Elsevier BV.

NADAS, Rafael B. *et al.* Synthesis and Optical Characterization of Terfenol-D Nanoparticles. **2018 Sbfoton International Optics And Photonics Conference (sbfoton lopc)**, [s.l.], p.1-4, out. 2018. IEEE.

NARWAL, Vinay; PUNDIR, C.s.. Development of glycerol biosensor based on co-immobilization of enzyme nanoparticles onto graphene oxide nanoparticles decorated

pencil graphite electrode. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 127, p.57-65, abr. 2019. Elsevier BV.

O'BRIEN, Daniel. **Laser Ablation of a Terfenol-D (Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.92</sub>) Microparticle Aerosol and Subsequent Supersonic Nanoparticle Impaction for Magnetostrictive Thick Films**. 2007. Disponível em: <<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00137712/document>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

PANG, Shintaro; YANG, Tianxi; HE, Lili. Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 85, p.73-82, dez. 2016. Elsevier BV.

PLAUTZ, Gabriela Luchtenberg. **Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos de Silício Obtidos por Ablação a Laser em Água**. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015. Cap. 2.

PLAUTZ, G. L. *et al.* Evolution of size distribution, optical properties, and structure of Si nanoparticles obtained by laser-assisted fragmentation. **Applied Physics A**, [s.l.], v. 123, n. 5, p.1-9, 19 abr. 2017. Springer Nature.

PRASAD, Paras N.. **Nanophotonics**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

REUS, Thamile Luciane *et al.* Dose-dependent cytotoxicity of bismuth nanoparticles produced by LASiS in a reference mammalian cell line BALB/c 3T3. **Toxicology In Vitro**, [s.l.], v. 53, p.99-106, dez. 2018. Elsevier BV.

ROSA, Ramon Gabriel Teixeira. **Caracterização de nanopartículas de Bi produzidas por ablação a laser**. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ROUESSAC, Francis; ROUESSAC, Annick. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques**. S.i: Wiley, 2007.

SAKHO, El Hadji Mamour *et al.* Dynamic Light Scattering (DLS). In: THOMAS, Sabu *et al.* (Ed.). **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**. S.i.: Elsevier, 2017. Cap. 2. p. 37-49.



SCHRADER, Bernhard (Ed.). **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. S.i: Weinheim, 1995.

SCHULLER, Jon A. *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. **Nature Materials**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.193-204, 19 fev. 2010. Springer Nature.

SHANG, Yingxu *et al.* A bumpy gold nanostructure exhibiting DNA-engineered stimuli-responsive SERS signals. **Nanoscale**, [s.l.], v. 10, n. 20, p.9455-9459, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

SHAO, Bo *et al.* Coupling of Ag Nanoparticle with Inverse Opal Photonic Crystals as a Novel Strategy for Upconversion Emission Enhancement of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Nanoparticles. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 7, n. 45, p.25211-25218, 3 nov. 2015. American Chemical Society (ACS).

SOUSA, Kleiton de Moraes. **Redes de Bragg em fibra óptica para medição de parâmetros relacionados à máquinas elétricas**. 2016. 39 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

TANGRA, Ankush Kumar *et al.* Investigation of structural, Raman and photoluminescence properties of novel material: KFeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 778, p.47-52, mar. 2019. Elsevier BV.

THALER, Juliana *et al.* SERS activity of Co, Ni and Bi nanoparticles. **2018 Sbfoton International Optics And Photonics Conference (sbfoton lopc)**, [s.l.], p.1-4, out. 2018. IEEE.

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE (Inglaterra). **X-ray Diffraction Techniques**. 2007. Disponível em: <<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/index.php>>. Acesso em: 22 mar. 2019.

VAN ECK, Martin. **QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE UREA SYNTHESIS BY MEANS OF LASER RAMAN SPECTROMETRY**. 1985. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Technische Universiteit Delft, Delft, 1985.

WALTON, Alan G.; RIPPON, W. B.; KOENIG, Jack L.. Raman spectroscopy of proline oligomers and poly-L-proline. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 92, n. 25, p.7455-7459, dez. 1970. American Chemical Society (ACS).

WANG, Chen *et al.* Molecular cage-bridged plasmonic structures with well-defined nanogaps as well as the capability of reversible and selective guest trapping. **Chemical Science**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.889-895, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

WANG, Deqiang; JIANG, Weifeng. Preparation of chitosan-based nanoparticles for enzyme immobilization. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 126, p.1125-1132, abr. 2019. Elsevier BV.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. **X-Ray Diffraction Crystallography**. S.i: Springer, 2011.

WIKIPEDIA. **Glicina**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Glicina>>. Acesso em: 31 out. 2018.

WIKIPEDIA. **Prolina**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Prolina>>. Acesso em: 31 out. 2018.

WIKIPEDIA. **Ureia**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Ureia>>. Acesso em: 31 out. 2018.

WILLIAMS, David B.; CARTER, C. Barry. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. S.i: Springer Sciencebusiness Media, 2009.

YAN, Zijie; CHRISEY, Douglas B.. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 13, n. 3, p.204-223, set. 2012. Elsevier BV.

YURENYA, A. et al. Synthesis and Mössbauer study of <sup>57</sup>Fe-based nanoparticles biodegradation in living cells. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 474, p.337-342, mar. 2019. Elsevier BV.

ZHANG, Dongshi; GÖKCE, Bilal; BARCIKOWSKI, Stephan. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 117, n. 5, p.3990-4103, 13 fev. 2017. American Chemical Society (ACS).

ZHANG, Wentao *et al.* Fiber Optic Magnetic Field Sensor Utilizing DFB Fiber Laser and Terfenol-D Material. **2018 Asia Communications And Photonics Conference (acp)**, [s.l.], p.1-3, out. 2018. IEEE.

## ANEXOS

### Publicações

#### **Trabalhos apresentados em congresso**

NADAS, RAFAEL B.; MACHADO, THIAGO N. ; LENZ, JORGE A. ; SCHREINER, WIDO H. ; BEZERRA, ARANDI G. ; KAMIKAWACHI, RICARDO C. . Synthesis and Optical Characterization of Terfenol-D Nanoparticles. In: 2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), 2018, Campinas. 2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), 2018. p. 1.

R. B. Nadas ; T. N. Machado ; J. A. Lenz ; A. G. Bezerra-Jr ; R. C. Kamikawachi . Terfenol-D nanoparticle synthesis through laser ablation. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

THALER, JULIANA ; MACHADO, THIAGO N. ; NADAS, RAFAEL ; LENZ, JORGE A. ; KAMIKAWACHI, RICARDO C. ; SCHREINER, WIDO H. ; BEZERRA, ARANDI G. ; WOISKI, THIAGO D. . SERS activity of Co, Ni and Bi nanoparticles. In: 2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), 2018, Campinas. 2018 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), 2018. p. 1.

#### **Trabalhos aceitos em congressos a serem apresentados**

Antibiotics detection using surface-enhanced Raman scattering – Encontro de Outono SBF 2019.

Highly sensitive and uniform SERS hotspots based on Co, Ni, and Bi nanoparticles - Encontro de Outono SBF 2019.

SERS Response of Terfenol-D Nanoparticles - Encontro de Outono SBF 2019.

#### **Trabalhos a serem submetidos para revista**

Título provisório: SERS response of Metal Nanoparticles: Co, Ni, Fe and Terfenol-D.