

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES COLOIDAIS DE
NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA ESTUDO DE SERS
(*SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING*)**

Luciana M. Borges¹, Valéria L. da Silva²

¹Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

E-mails: lumoreno.borges@gmail.com, valeria.dasilva@fiieb.org.br

ABSTRACT

Surface-Enhanced Raman Scattering consists of a significantly (up to 14 orders of magnitude) enhancement of the Raman effect due to an interaction between the electromagnetic field with the surface plasmons. There is a large interest on these surfaces because of their application on the identification of substances. This article describes the preparation of colloidal silver solutions, and their spectral characterization, for future use on the fabrication of SERS. The synthesis of the nanoparticles solutions used salts, stabilizers and excess reactants for the study of the nanoparticles aggregation parameters. The additions of NaCl or AgNO₃ solutions promote the formation of nanoparticle clusters as indicated by the analysis of the absorption spectra of the silver colloidal solutions. Another important aspect for the stability of the colloidal silver solutions and is the storage conditions. Additionally, we fabricated a silver nanoparticle film with the colloidal silver solution that whose Raman efficiency will be characterized in future experiments.

Keywords: SERS; silver nanoparticles; absorption; spectroscopy.

RESUMO

Surface-Enhanced Raman Scattering consiste num aumento significativo (de até 14 ordens de magnitude) da eficiência do espalhamento Raman através da interação do campo eletromagnético com os plasmons de superfície. Estas superfícies possuem grande interesse biomolecular devido a sua utilização na identificação de substâncias. Este artigo descreve a preparação de soluções coloidais de prata e sua caracterização espectral para posterior aplicação na fabricação de superfícies SERS. A síntese da solução padrão, foi realizada utilizando sais, estabilizantes e os próprios reagentes em excesso para o estudo dos parâmetros de agregação das nanopartículas. Através da análise das curvas de absorção para os diferentes aditivos, foi observado que uma agregação das nanopartículas de prata ocorre intensamente com a adição de soluções de NaCl ou AgNO₃. Outra observação fundamental, foi que o período de estocagem e as suas condições são fatores relevantes na estabilidade da solução. Ainda neste trabalho foi preparado um filme com a solução padrão de prata coloidal para análises futuras de eficiência Raman.

Palavras-chaves: Espalhamento Raman; SERS; Prata Coloidal

1. INTRODUÇÃO

Chandrasekhara V. Raman estava encantando com a opalescência do Mar Mediterrâneo quando fez sua viagem para a Europa no verão de 1921. Não é a primeira vez em que o azul do céu ou do mar são fontes de inspiração para teorias. Com Raman, não foi diferente. Suas observações incentivaram a sua pesquisa da difusão da luz em líquidos, o que mais tarde, em 1928, traria uma discussão e hipótese sobre o espalhamento inelástico da luz pela sua interação com a matéria, conhecida atualmente como Espalhamento Raman^{1,2}.

Quando a luz incide em um meio, os fótons incidentes são excitados a um nível virtual de energia e espalhados com quantidade de energia correspondente aos níveis vibracionais da molécula. Considerando a luz como uma onda eletromagnética, em uma descrição clássica do fenômeno, esta onda induz um momento de dipolo na molécula pelo campo elétrico e é modulado pelos níveis vibracionais. Esta é uma das explicações da teoria eletromagnética do fenômeno. Quando a radiação emitida possui uma frequência menor do que a radiação incidente, este fenômeno é chamado de espalhamento Stokes, quando a frequência irradiada é maior, o fenômeno é descrito como espalhamento Anti-Stokes. Há ocorrências, em que a radiação incidente é excitada até um auto estado da molécula correspondente aos níveis eletrônicos de energia, neste caso o efeito é chamado de Espalhamento Raman Ressonante³.

Existem inúmeras aplicações do espalhamento Raman, principalmente no que diz respeito a espectroscopia Raman, já que fornece uma “impressão digital” das moléculas da superfície de um material, característica de enorme relevância na área biomédica na identificação de drogas, poluentes ambientais, pesticidas, etc^{3,4}. Porém, a espectroscopia Raman entra em desvantagem com técnicas como fluorescência ou infravermelho, por possuir baixa seção de choque. A intensidade do espalhamento Raman depende do número de espalhadores, como pode ser visto na equação 1³:

$$P = N \cdot \sigma \cdot I \quad (1)$$

A qual P é a potência do sinal Raman, N é o número de moléculas espalhadoras, σ é a seção de choque e I é intensidade do laser. Como a seção de choque do espalhamento Raman é pequena, o efeito só é visto para intensidades de luz relativamente altas.

Uma maior utilização desse efeito requer uma intensificação dele. Foi justamente uma intensificação no sinal Raman observado em 1973 com a utilização de piridina em eletrodos de prata, que em 1974 obteve a primeira publicação por Fleischman, Hendra e McQuillan sobre o fenômeno conhecido como SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*)⁵. Este é observado comumente em superfícies de prata, ouro e cobre^{3,6}. Quando há uma associação do efeito SERS com o Efeito Raman ressonante o fenômeno é chamado de SERRS (*Surface Enhanced Resonance Raman Scattering*).

Em alguns casos, o comprimento de onda do Espalhamento Raman ocorre na mesma região do espectro de fluorescência. Como ele é um efeito não linear, normalmente é muito mais fraco que a fluorescência e portanto, de difícil observação. Essa dificuldade pode ser superada com o aumento da eficiência Raman, de até 10^{14} , através do efeito SERS³ representando a

medição do espalhamento Raman por uma única molécula [single molecules]. Sendo assim, superfícies SERS são comumente utilizadas como ferramentas na espectroscopia Raman.

Existem dois modelos quanto ao surgimento do Efeito SERS: o químico ou molecular e o modelo eletromagnético⁴. Este último, descreve a intensificação do campo eletromagnético na proximidade de uma nanopartícula metálica ou superfície rugosa de um metal devido à interação com os plasmons de superfícies – gás formado por elétrons de condução⁴. Assim, o modelo eletromagnético explica o efeito SERS como sendo independente do contato entre as moléculas^{6,7}. Já o modelo molecular, considera a interação das moléculas espalhadoras com a superfície, onde é levado em conta as ligações químicas, interações eletrostáticas gerando a modificação da polarizabilidade e transferência de carga como principais estimulantes do efeito. Este modelo contribuiu apenas com 2 ordens de grandeza em média do efeito total⁴.

Um fator relevante para o aumento do efeito é a rugosidade da superfície, pois, são exatamente estas irregularidades associadas a dispersão das nano partículas quanto a estrutura da superfície que irão garantir a existência de pontos com intensificação do campo eletromagnético. Para superfície lisas a ressonância magnética é nula e a contribuição dos fatores químicos intrínsecos não são suficientes para a detecção^{6,7}.

A intensificação do Espalhamento Raman pelo emprego do efeito SERS possibilitou o surgimento de inúmeras patentes sobre o sequenciamento do DNA e a identificação das moléculas e suas interações em células e membranas está motivando diversas pesquisas na área, o que demonstra a potencialidade deste campo de estudo em aplicações em farmacologia e medicina^{3,8}.

A descoberta do efeito SERS ocasionou uma série de pesquisas para otimização deste, assim começaram os testes para a procura de substâncias, sais ou componentes que apresentassem um incremento do sinal Raman. Existem dois métodos principais na preparação de substratos, o primeiro foi publicado em 1978 por J. Alan Creighton⁹. O seu método utiliza como produtos principais a piridina e o nitrato de prata. A solução de prata é preparada pela redução de 10^{-3} mol de AgNO_3 em uma solução colocada em banho de gelo de 2×10^{-3} mol de NaBH_4 . A solução final é misturada vigorosamente e apresenta um coloração amarelada. A agregação das partículas é proporcionada pela adição de piridina que modifica a coloração da solução até um azul-esverdeado e continua com um pico de absorção em 400nm.

O segundo método de preparação, foi proposto por Lee e Meisel¹⁰ em 1982. O artigo apresenta 3 tipos de solução de prata, sendo as duas mais empregadas a utilização de AgNO_3 com NaBH_4 e AgNO_3 com nitrato de sódio.

A primeira solução é preparada pela adição de uma solução de 5×10^{-3} M de AgNO_3 em 300mL a qual foi adicionada gota a gota uma solução colocada em banho de gelo de 2×10^{-3} M NaBH_4 . Como estabilizante, foi adicionada uma outra solução de 1% de PVA em 50mL durante a redução da prata. O volume final foi ajustado para 500 mL. A coloração final é amarronzada e apresenta absorção máxima em 400nm.

A segunda solução apresentada por Lee and Meisel e considerada o procedimento de referência para os artigos posteriores, foi preparada pela dissolução de 90mg de AgNO_3 em

500mL de água e colocada para ferver em uma manta aquecedora. Uma solução de 1% de Citrato de Sódio em 10mL foi adicionada, e a solução continuou a ferver por um longo período de tempo. O resultado final foi uma solução amarela-esverdeada com absorção máxima em 420nm¹⁰.

Depois da publicação destes procedimentos principais, alguns artigos foram publicados posteriormente propondo a adição de alguns sais para o aumento da agregação de nanopartículas. Katrin Kneipp¹¹ publicou um artigo em 1994 no qual utilizou o procedimento de referência proposto por Lee and Meisel e adicionou uma solução de 1M de NaCl na proporção de 1:5. A adição do sal levou a aglomeração das nano partículas de prata o que causou uma modificação no espectro padrão, sendo favorável a intensificação do SERS. Depois da adição do sal, ele utilizou o estabilizante PVA, uma vez que o espectro é susceptível a mudanças com o passar do tempo.

Quanto maior a aglomeração das nano partículas maiores as probabilidades de formarem regiões onde o campo eletromagnético é mais intenso. Quanto a radiação incide nesses pontos específicos com intensificação do campo, o efeito SERS possui um aumento significativo e consequentemente a intensidade do espalhamento Raman é aumentada.

A aglomeração das nanopartículas pode ser observada com a análise do espectro de absorção. O parâmetro a ser observado é a calda do espectro após o pico de absorção. Quanto maior a amplitude da calda maior aglomeração. Assim a caracterização das soluções podem ser realizadas de 386nm até 700nm.

O borohidreto de sódio deve ser adicionado em excesso em relação ao nitrato de prata pois além de reduzir a prata ele é responsável pela estabilização da solução, o borohidreto adsorve nas partículas de prata envolvendo-as e estabilizando os sítios de nucleação, como esses sítios de nucleação chamados de clusters são envolvidos pelo borohidreto que terá o mesmo sinal de carga, os clusters ficam dispersos por conta da repulsão eletrostática. A ilustração dos sítios de nucleação está mostrada na figura 1.

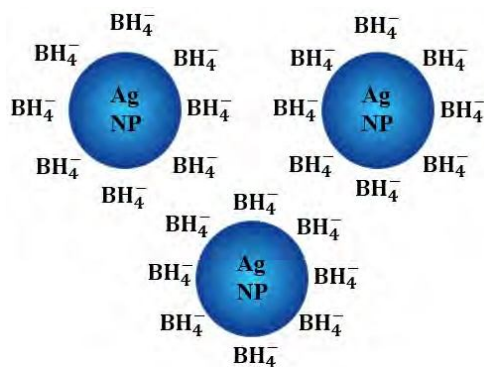


Figura 1. Ilustração dos sítios de nucleação adaptado de Melo Jr at all, 2012¹³.

A adição de eletrólitos na solução padrão das nano partículas como o NaCl e o AgNO₃, por se tratarem de sais eles ionizam em água e atraem o borohidreto por conta de sua carga de sinal

oposto, assim as partículas de prata se agregam. A agregação das nano partículas resulta em um pico de absorção deslocado para maiores comprimentos de onda de excitação^{6,14}.

Outra característica interessante é que a utilização de estabilizantes fortes como o borohidreto de sódio ocasionam na síntese de partículas de tamanho reduzido e que estão dispersadas homogêneas. Já a utilização de estabilizantes fracos como o citrato de sódio resulta em uma redução mais lenta da prata gerando um gradiente de dispersões^{12,16}.

A agregação das nano partículas a depender de sua geometria geram áreas onde o domínio eletromagnético é maior, essas áreas chamadas de “hot spots” são extremamente úteis para a amplificação de efeitos ópticos de segunda ordem como o espalhamento Raman. Este trabalho descreve o processo de síntese das soluções coloidais de prata e a sua caracterização quanto a absorção. O método padrão utilizado foi proposto por Solomon¹⁴ e adaptado de acordo com os artigos de Lee e Meisel, Kneipp e Oliveira^{5,8,15}.

2. METODOLOGIA

A solução de potassa alcóolica utilizada para a limpeza de vidrarias foi preparada através da mistura de 200mL de álcool etílico 95%, 24mL de água destilada e 24g de hidróxido de potássio 85%¹³. A solução foi deixada por 5 minutos em todas as vidrarias a serem utilizadas, e depois estas foram enxaguadas com água destilada.

Em um Becker foram adicionados 500mL de água deionizada e 0,085g de AgNO₃ 90%, 10mL desta solução nitrato de prata foi colocada em uma bureta posicionada através de um suporte universal. Em um outro Becker foram adicionados 500mL de água deionizada e 0,038g de NaBH₄, 30mL da solução de borohidreto de sódio foram colocados em um Erlenmeyer previamente colocado em um banho de gelo. Esta solução foi colocada em agitação constante e a solução de prata foi adicionada gota a gota. Após a adição de toda a solução de prata obteve-se uma solução amarela nomeada de solução padrão das nano partículas de prata. Esta solução foi dividida em sete recipientes de vidro com a tampa de plástico para evitar reações entre a solução e o recipiente. As amostras foram nomeadas de A até G. Os parâmetros modificados nas amostras estão expressos a seguir:

A: 5mL da solução padrão e adição de 45gotas da solução de NaBH₄

B: 5mL da solução padrão mais 10 gotas da solução de PVP, posto a agitação e adição de 20 gotas da solução de NaCl.

C: 5mL da solução padrão mais 20gotas da solução de NaCl posto a agitação e após adição de 10gotas da solução de PVP.

D: Solução padrão

E: 15 gotas de AgNO₃, adição de 15 gotas da solução de NaBH₄ e 0,10g de Citrato de sódio.

F: 5mL da solução padrão e adição de 30 gotas da solução de AgNO₃.

G: 5mL da solução padrão e adição de 0,15g de AgNO₃ sólido.

A solução de PVP foi preparada pela adição de 5g de PVP sólido em um Becker com 250mL de água deionizada. Já a solução de NaCl foi prepara através da adição de 14,61g de NaCl sólido em 250mL de água deionizada contida em um Becker.

O resumo dos reagentes adicionais nos diferentes frascos contendo 5mL da solução padrão são mostrados no quadro a seguir.

Identificação	Aditivos
A	Borohidreto de sódio
B	PVP e Cloreto de Sódio
C	Cloreto de Sódio e PVP
D	Sem aditivos
E	Nitrato de prata, Borohidreto de sódio e Citrato de Sódio
F	Nitrato de Prata em solução
G	Nitrato de Prata sólido

Quadro 1. Resumo dos aditivos na solução padrão.

O filme de prata foi produzido através da adição de 10mL da de uma solução de PVP com concentração mássica de 10% à 5mL da solução padrão proposta por Solomon. A solução resultante foi colocada em uma placa de Petri e colocada em uma estufa à 90°C por cerca de 10h e após este processo armazenada em uma capela fechada a vácuo pra evitar contaminação.

As curvas de absorção das amostras da solução padrão foram obtidas através do espectrofotômetro da Perkin Elmer Lambda 25. Este espectrômetro possui espaço para duas cubetas, uma delas é a referência, na qual você deve colocar o solvente de sua solução. Já a outra cubeta, é a sua amostra propriamente dita. Antes de colocar as cubetas, o espectrômetro foi ligado e estabilizado por 15 minutos. Em seguida, o espectrômetro passou pelo processo de “autozero” para descontar variações com o comprimento de onda da lâmpada de excitação, fotodetectores e óptica do espectrômetro. Após este ajuste, é adicionada a cubeta de referência e a de amostra. O software WinLab-Scanning é utilizado para controlar a aquisição dos espectros. A natureza das amostras (branco ou amostra), seu nome, número de replicatas e condições de varredura são especificadas no software. Após isto é necessário apenas apertar o botão *start* para começar a obter as curvas de absorção e trocar as cubetas com amostra quando requisitado pelo software.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A medida que foram adicionadas as substâncias nas diferentes amostras da solução padrão ocorreram mudanças significativas em suas colorações. A solução “A” apresentou coloração amarela clara após a adição de borohidreto de sódio, esta coloração mais clara em comparação a solução padrão - representada pela amostra “D” - se deve a estabilização dos clusters de prata, que agora são eletrostaticamente repelidos por conta do invólucro formado pelo borohidreto³.

A solução “B” também apresentou coloração amarela clara, pois ocorreu o mesmo processo da solução A, ou seja, a estabilização da solução uma vez que a solução PVP, o estabilizante, foi colocado antes da solução de cloreto de sódio, assim impedindo a agregação.

10 e 11 de setembro de 2015 / Salvador, Bahia, Brasil

A solução “C” não teve uma variação de coloração tão visível quanto as outras soluções. Neste procedimento a agregação foi favorecida pela adição da solução de cloreto de sódio antes da solução estabilizante de PVP, então pode-se inferir que a adição de eletrólitos Na^+ e Cl^- romperam o sítio de nucleação promovendo a agregação das nanopartículas. A cor resultante foi semelhante a coloração da solução padrão.

Já na amostra “E”, a mudança de coloração foi significativa obtendo uma cor marrom-acinzentada. Apesar da adição em excesso de nitrato de prata como fator para favorecer a aglomeração, também foi colocado em excesso o borohidreto de sódio, e outro estabilizante, a solução de citrato de sódio. A interação entre estas substâncias resultaram na coloração singular, por conta do desequilíbrio estequiométrico da solução.

A amostra F apresentou coloração amarronzada por conta da adição do nitrato de prata, quando o nitrato de prata é colocado em excesso na solução a amostra tende a uma coloração amarronzada como também foi observado na amostra E. A adição de nitrato de prata favorece significativamente a agregação, pois o nitrato em excesso é dissociado no meio aquoso atuando como eletrólitos que rompem o sítio de nucleação.

Por último, a amostra G, também foi produzida através da adição de nitrato de prata porém em estado sólido. Essa modificação de estado mesmo sendo a mesma substância gerou comportamentos diferentes em relação a amostra F. O nitrato de prata sólido não dissolveu facilmente na solução, ainda assim a agregação ocorreu e uma parte do nitrato ficou em suspensão, sendo necessária a agitação da amostra para a percepção da mudança de coloração. Quando muito tempo em repouso, a solução adquire uma cor quase transparente e é possível visualizar inúmeros pontos pretos indicando os pontos de aglomeração da prata. Quando agitada, a solução possui uma coloração grafite.

A figura com todas as amostras pode ser visualizada na figura 2.

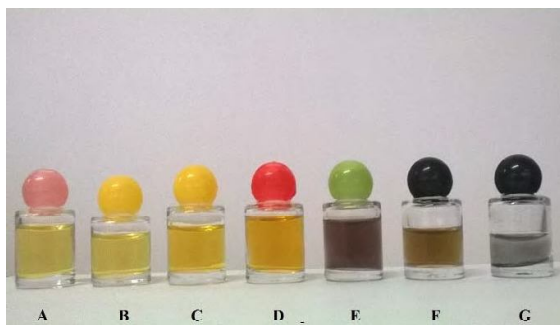


Figura 2. Amostras da solução de prata coloidal com seus diferentes aditivos.

Como foi discutido anteriormente, a presença de eletrólitos é um fator relevante para a agregação das nanopartículas. Porém, outro fator tão relevante quanto este é o período de armazenagem das soluções. Para evidenciar a atuação destes fatores a solução padrão foi colocada em uma cubeta e deixada em descanso na temperatura ambiente por cerca de três semanas. O espectro de absorção então foi obtido, bem como os espectros da solução padrão fresca, da solução padrão com adição de nitrato de prata, adição de NaCl e adição de NaCl e PVP. As curvas de absorção foram obtidas através do espectrofotômetro Lambda 25 e estão expressas logo abaixo na Figura 3.

10 e 11 de setembro de 2015 / Salvador, Bahia, Brasil

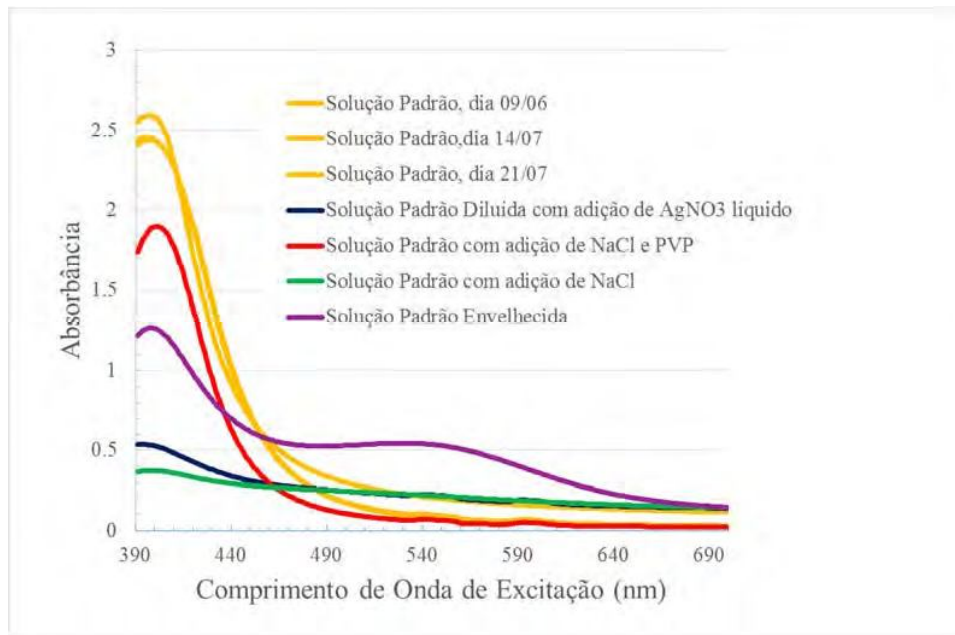


Figura 3. Curvas de absorção da solução padrão, da mesma envelhecida e com a adição de NaCl, AgNO₃ e NaCl e PVP.

Os espectros obtidos para três soluções padrões sintetizados em 3 datas diferentes mostram uma pequena variação em sua forma. Quando a solução padrão é envelhecida, seu espectro é modificado, com o surgimento de uma cauda acentuada no lado direito do espectro, indicativo de agregação das nanopartículas. Isto sugere uma reação do borohidreto de sódio com o ar e a água ao longo do tempo e consequente diminuição de sua concentração e ação estabilizadora das nanopartículas de prata. Dessa forma, o nitrato de prata fica em excesso na solução na forma de eletrólitos, favorecendo assim a agregação das nanopartículas. Este aumento relativo da cauda também é visto, de forma mais acentuada, no espectro obtido com a adição de uma solução de nitrato de prata à solução padrão. A adição de solução de cloreto de sódio produz um efeito similar ao da solução de nitrato de prata, com aumento da absorbância para comprimentos de onda acima de 460nm. A solução padrão com adição de NaCl e PVP apresenta um espectro com forma muito semelhante ao espectro da solução padrão, indicativo da atuação do estabilizante do PVP.

Através da solução padrão de prata coloidal foi produzido um filme que é mostrado na figura 4. Como a solução de PVP foi adicionada em excesso em relação a solução de prata, ocorreu a diluição da solução padrão, perdendo a coloração amarelada e se transformando em uma solução transparente.

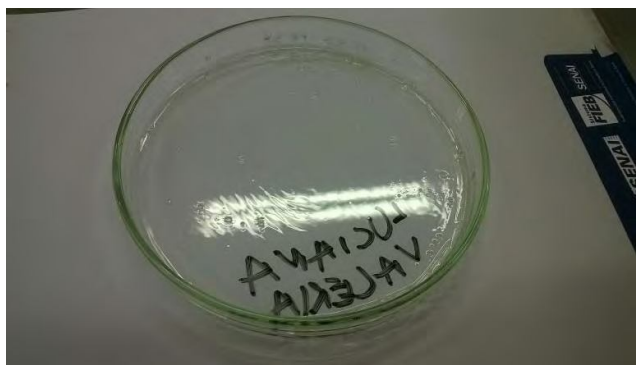


Figura 4. Filme preparado através da solução padrão de prata.

A limpeza das vidrarias com a potassa alcóolica é um fator importante para que nenhuma impureza seja precursora da agregação das nanopartículas. Esta solução deve ser preparada todo dia para as vidrarias a serem lavadas.

Uma observação importante é que a solução de borohidreto de sódio também deve ser feita todos os dias uma vez que a substância é muito reativa em água e assim necessita do banho de gelo para que essa reação seja mais lenta e possa ser adicionada a solução de nitrato de prata para que haja a redução.

4. CONCLUSÃO

O experimento de síntese de nanopartículas de prata, possibilitou a análise dos principais fatores de aglomeração: presença de eletrólitos e período de armazenagem. Através da análise do espectro foi possível a observação da potencialidade de agregação das nanopartículas, estando de acordo com a revisão bibliográfica. A adição de o cloreto de sódio ou nitrato de prata produzem alterações espectrais indicativas de aglomeração das nanopartículas de prata.

A adição do PVP teve um efeito estabilizador, produzindo espectros semelhantes ao da solução padrão. Verificou-se que o processo de agregação continua a ocorrer quando a solução padrão é armazenada a temperatura ambiente.

O processo de síntese da solução coloidal de nanopartícula de prata é simples porém é necessário uma preocupação com o grau de limpeza das vidrarias, pois quaisquer impurezas podem ser fatores de agregação. Por isso a vidraria deve ser lavada com potassa alcóolica a cada prática.

A mudança de coloração das amostras evidencia como a natureza da substância inserida modifica quimicamente a solução padrão. A caracterização por absorção se demonstra satisfatório na análise de agregação das nanopartículas. Desta maneira, o experimento obteve êxito na produção de coloides de prata à serem matéria prima para as superfícies SERS.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao CNPq a bolsa de Iniciação Científica de Luciana M. Borges.

REFERÊNCIAS

- ¹Nobel Prize Lectures. Disponível em:
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.html>.
Acesso em: 30 janeiro 2015.
- ²de Faria, D.L.A; Santos, L.G.C. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. *Química Nova* **1997**, *20*(3), 319.
- ³Kneipp K; Kneipp, Harald; Itzkan, I; Dasari, Ramachandra R; Feld M.S. Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. *Journal of Physics* **2002**, *14*, R597.
- ⁴Sant'Ana, Antonio C; Corio, Paola; Temperini, Marcia L. A. O efeito SERS na Análise de Traços: O papel das Superfícies Nanoestruturadas. *Quim. Nova* **2006** *29*(4), 805.
- ⁵Lee P.C; Meisel, D. The discovery of surface-enhanced Raman scattering. *Notes Rec. R. Soc.* **2009**, *63*, 105.
- ⁶de Faria, Dalva L. A; L.A, Temperini; Sala, Oswald. Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova* **1999**, *22*, 4.
- ⁷Qin, Lidong; Zou, Shengli; Xue, Can; Atkinson, A; Schatz, G. C; Mirkin, Chad A. Designing, fabricating, and imaging Raman hot spots. *PNAS* **2006**, *103*(36), 13300.
- ⁸Kneipp, Katrin; Kneipp, H; Itzkan, Irving; Dasari, R. R; Feld, Michael S. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957.
- ⁸Kneipp, K.; Roth, E. Near-infrared excited surface-enhanced Raman spectroscopy of rhodamine 6G on colloidal silver. *Chemical Physics Letters* **1993**, *207*(4,5,6), 450.
- ⁹Creighton, J. Alan; Blatchford Christopher G; Albrecht M. Grant. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. *Química Nova* **1999**, *22*, 4.
- ¹⁰Lee P. C; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391.
- ¹¹Kneipp, Katrin. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391.
- ¹²Abou El-Nour, Kholoud M.M; Eftaiha, Ala'a; Al-Warthan, A; Ammar, Reda A.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Physics* . **2009**, *63*, 105.
- ¹³Melo Jr., Maurício Alves; Santos, Lucas Samuel Soares; Gonçalves, Maria do Carmo; Nogueira, Ana Flávia. Preparação de Nanopartículas de Prata e Ouro: Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Quim Nova* **2012**, *35*(9), 1872.

10 e 11 de setembro de 2015 / Salvador, Bahia, Brasil

¹⁴Solomon, Sally D; Bahadory, Mozghan; Jeyarajasingam, A.V; Rutkowsky, Susan. A; Boritz, Charles. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Education*. **2007**, *84*, 322.

¹⁵Kneipp, Katrin. Near-Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering (NIR SERS) on Colloidal Silver and Gold Sols. *Soc. Applied. Spec.* **1994**, *48(8)*, 951.

¹⁶Oliveira, Marcela M; Ugarte, Daniel; Zanchet, Daniela; Zarbin, Aldo J.G. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2005**, *292*, 429.

¹⁷Leopold, Nicolae; Lendl, Bernhard. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering(SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5723.