

 UFAL	Universidade Federal de Alagoas Instituto de Química e Biotecnologia <i>Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia</i> PPGQB	 IQB
--	---	---

**SÍNTESE, DINÂMICA DE FORMAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO
E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOBASTÕES DE OURO
DISPERSOS EM MEIO AQUOSO E MATRIZES ORGÂNICAS**

Monique Gabriella Angelo da Silva

Maceió - Alagoas

Abril de 2010

MONIQUE GABRIELLA ANGELO DA SILVA

***SÍNTESE, DINÂMICA DE FORMAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO
E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOBASTÕES DE OURO
DISPERSOS EM MEIO AQUOSO E MATRIZES ORGÂNICAS***

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas para obtenção do título de Mestre
em Ciências Exatas e Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Coorientador: Prof. Dr. Miguel Jandir Hickmann

Maceió - Alagoas

Abril de 2010

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- S586s Silva, Monique Gabriela Angelo da.
Síntese, dinâmica da formação, caracterização e propriedades ópticas de nanobastões de ouro dispersos em meio aquoso e matrizes orgânicas / Monique Gabriela Angelo da Silva, 2010.
108 f. : il. tabs., grafs.
- Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-Orientador: Miguel Jandir Hickmann.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2010.
- Inclui bibliografia apêndices e anexos.
1. Nanobastões de ouro – Síntese. 2. Propriedades ópticas. 3. Matrizes orgânicas.
4. Nanobastões de ouro – Dinâmica de formação. 5. Nanobastões de ouro – Caracteri-
zação. I. Título.

CDU: 544.77.051



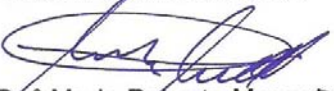
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



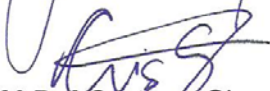
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
Email: cpgqb@qui.ufal.br

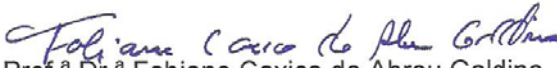
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Monique Gabriella Angelo da Silva**, intitulada: **"Síntese, Dinâmica de Formação, Caracterização e Propriedades Ópticas de Nanobastões de Ouro Dispersos em Meio Aquoso e Matrizes Orgânicas"**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 12 de Abril de 2010, às 9h na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.º Dr.º Mario Roberto Meneghetti
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Giovanna Machado
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CETENE/PE


Prof.º Dr. Cristiano Giacomelli
PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino
PPGQB/IQB/UFAL

Para o hóspede da minha alma e para minha mãe por imensurável amor...

AGRADECIMENTOS

Agradecer a todos que ajudaram a construir esta dissertação não é tarefa fácil. Portanto agradeço aqui a todos que tiveram uma participação bastante efetiva.

Meu maior agradecimento é a **Deus** por ser meu Pai, meu amigo e hóspede da minha alma. Fonte de toda inspiração.

Agradeço aos **meus pais**. Em particular à **minha mãe**, Marluce Angelo, por estar presente em todos os momentos de minha vida. Por sua paciência, dedicação e amor infinitos que foram, indubitavelmente, os elementos propulsores desta dissertação. Pelos finais de semana comigo na UFAL e pelas vezes que dormiu na sala enquanto eu estudava. Agradeço ao **meu pai** (†) Antônio Angelo por ter me ensinado a ser forte e destemida. Amo-os muito.

Agradeço à **Tia Marly** por todo apoio e por toda ajuda financeira que precisei para estar presente nos encontros e congressos, apresentando seminários e participando de palestras. Ao **Wanderson**, meu namorado, por não permitir que eu esqueça quem sou nos momentos de maior cansaço e abandono. Por todo carinho e paciência nos momentos de estresse.

Agradeço ao **Fábio**, meu amigo, por todas as conversas edificantes e fortalecedoras. Ao Físico **Cássio**, meu colega de trabalho, por todo esforço e tempo que dedicou em me auxiliar na obtenção dos resultados de óptica não linear.

Agradeço ao **Prof. Mario** por ser verdadeiramente o *orientador*. É estranho, mas sem dúvida inequívoco agradecê-lo pelas vezes que chamou minha atenção e se preocupou em me polir. Sei que é uma tarefa árdua e que provavelmente ele irá para o céu (risos). Sou bastante grata por toda credibilidade, impulsionamento e direcionamento para projetos e sonhos maiores.

Agradeço aos meus amigos em geral que, de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e com sugestões efetivas para a realização deste trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

Agradeço a banca examinadora: Prof. Dr. Cristiano Giacomelli (IQB-UFAL), Prof.^a Dr^a Fabiane Caxico (IQB-UFAL), Pesquisadora Giovanna Machado (CETENE) e ao coorientador Prof^o Dr. Jandir Miguel Hickmann pela presença, sugestões e críticas construtivas.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida durante o curso. Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), do qual eu faço parte. Ao Instituto de Química e Biotecnologia e a Universidade Federal de Alagoas (IQB/UFAL).

RESUMO

Neste trabalho, diferentes colóides contendo nanobastões de ouro dispersos em diferentes matrizes líquidas foram preparados a partir do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), em presença de um agente redutor adequado, através do método mediado por sementes. O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi empregado como agente direcionador de crescimento. A variável concentração de CTAB no meio foi avaliada com o objetivo de verificar a seletividade na formação de nanobastões. Além disso, foi realizado um estudo cinético para obter informações sobre o mecanismo de formação dessas partículas. Coloides contendo nanobastões de ouro em matrizes orgânicas como óleo de mamona e o líquido iônico hexafluorofosfato de butilmetilimidazólio (BMIM.PF_6) foram preparados a fim de obter sistemas coloidais com diferentes características físico-químicas porém com as mesmas partículas. Esses novos colóides foram obtidos através da técnica de transferência de partículas, as quais foram sintetizadas em meio aquoso e posteriormente dispersas, após separação, para a matriz orgânica desejada. Todos os colóides preparados foram caracterizados por Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e as nanopartículas caracterizadas por Microscopia na eletrônica de transmissão (MET).

ABSTRACT

In this work, different colloidal gold nanorods were prepared dispersed in different liquid matrices. All gold nanorods were prepared from the acid tetrachloroauric (HAuCl_4) in the presence of a reducing agent, using the seed mediated method. The cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was employed as director growth agent. The variable concentration of CTAB in the medium was evaluated in order to verify the selectivity in the formation of nanorods. In addition, we performed a kinetic study to obtain information about the formation mechanism of these particles. Colloid containing gold nanorods in organic matrices such as castor oil and hexafluorophosphate ionic liquid butylmethylimidazolium (BMIM.PF_6) were prepared in order to obtain colloid systems with different physico-chemical characteristics, however among same particles. These new colloids were obtained using the transfer technique of particles, which were synthesized in aqueous medium and then dispersed, after separation, for the desired organic matrix. All colloids were characterized by absorption spectroscopy at ultraviolet and visible (UV-Vis) and nanoparticles characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM).

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Materiais em nanoescala tem despertado interesse devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas diferenciadas. Tais propriedades são fortemente influenciadas pelo tamanho e forma das partículas. Apesar da variedade de nanopartículas que são elaboradas, é um grande desafio alcançar elevados graus de controle na morfologia e no tamanho destes nanomateriais. Atualmente diversos trabalhos focam a obtenção de nanopartículas anisotrópicas, em função das diferenciadas propriedades físico-químicas que podem ser obtidas.

Síntese de nanoestruturas por via úmida é um dos meios favoritos dos químicos sintéticos para a elaboração de novas nanoestruturas que por ventura possam atuar como catalisadores ou mesmo blocos de construção de dispositivos mais elaborados.

Dentre as partículas anisotrópicas que podem ser obtidas, certa atenção é concedida à elaboração de nanofios e nanobastões metálicos. Ultimamente, estes materiais são bastante utilizados devido às suas propriedades ópticas: exibem duas bandas de absorção de plásmon, longitudinal e transversal, na região do visível do espectro, tornando-os candidatos promissores para a detecção e visualização de informações.

Dentro desse contexto, os objetivos desse trabalho são:

- 1) Compreender o processo de formação desses sistemas coloidais de nanobastões de ouro dispersos em fase aquosa e matrizes orgânicas;
- 2) Otimizar a preparação dos nanobastões de ouro de acordo com as condições do nosso laboratório.
- 3) Preparar novos sistemas coloidais de matriz orgânica e biocompatível para futuras aplicações em biomedicina.
- 4) Caracterizar o mais amplamente possível o sistema coloidal obtido, bem como as nanopartículas nele contidas;
- 5) Avaliar as propriedades ópticas dos materiais obtidos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Interação de uma nanoesfera metálica com a luz. O campo eletromagnético da luz induz uma oscilação dipolar coerente dos elétrons de condução do metal ao longo da nanopartícula. Figura adaptada da ref. 7	21
Figura 1.2 Vitral da Catedral de Milão, Itália, feito por volta de 1484, mostrando o nascimento de Santo Elói, patrono dos ourives. A cor vermelha a presença de partículas coloidais de ouro. Figura adaptada da ref. 8	21
Figura 1.3 Esquema ilustrando as duas abordagens principais de métodos de preparação de nanomateriais em função dos anos. Figura adaptada da ref. 14.	23
Figura 1.4 Imagem adaptada da ref.15, mostrando sistemas auto-organizados de nanopartículas de ouro esféricas e na forma de bastões.	23
Figura 1.5 Esquema ilustrando a condição de supersaturação para o início da nucleação em função da concentração do soluto no sistema.	25
Figura 1.6 Energia livre global ΔG em função do raio das partículas.	27
Figura 1.7. Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.	29
Figura 1.8 (a) Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito de plásmon de superfície para partículas esféricas; (b) Espectro de absorção de ultravioleta visível típico de partículas esféricas.	32
Figura 1.9 (a) Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito dos dois plásmon de superfície para partículas em forma de bastões; (b) Espectro de absorção de ultravioleta visível típico de partículas em forma de bastões.	33
Figura 1.10 Imagens de microscopia refletância confocal de varredura com laser de tecido cervical (a) pré-canceroso e (b) normal marcados com nanopartículas de ouro bioconjugadas com anti-EGFR. As imagens foram obtidas com excitação a 657 nm. Imagem obtida da ref. 51. EGFR = receptor de fator de crescimento epitelial.	34
Figura 1.11 a) Rato contendo tumores humanos do tipo MDA-MB-435; b) mapas termográficos da temperatura superficial do rato após 3 min de irradiação com laser (810 nm, 2 W cm ²): Imagem obtida da referência 54.	35
Figura 1.12 Exemplos representativos de partículas anisotrópicas. a) as partículas ramificadas incluem tetrápodes de ouro e CdTe; b) partículas esféricas de ouro e cobalto c) poliedros ou estruturas facetadas: prisma triangular polimérico e cubos de prata; d) elipsóides ,bastões e discos: polímero látex e bastões de ouro. Figura adaptada da ref. 65	37
Figura 1.13 Gráfico ilustrativo mostrando a relação de tamanho do cluster com seu potencial; b) cluster contendo número mágico de átomos	38

LISTA DE FIGURAS

(13, 55, 147, 309, 561,...). Figura adaptada da ref. 67	
Figura 1.14 Quatro formas de crescimento de nanocristais em função da concentração de monômero no meio. Figura adaptada da ref.67	39
Figura 1.15 Três estágios de crescimento de nanocristais alongados a diferentes concentrações de monômero. Figura adaptada da ref 67.	40
Figura 1.16 (a e b) Imagens de FEG-MEV de uma membrana de alumina; (c) representação esquemática das fases sucessivas, durante a formação dos nanobastões de ouro, através do método molde (d) micrografias de TEM dos nanobastões de ouro obtidas pelo método molde. Figura adaptada da ref.70	42
Figura 1.17 (a) Esquema ilustrando a célula eletrolítica empregada para a preparação de nanobastões de ouro através do método eletroquímico, onde VA é a fonte de alimentação; G é a parede vítrea da célula eletroquímica; T é o espaçador de teflon; S é o suporte do eletrodo; U é o banho de ultrassom; A é o ânodo; e C é o cátodo. (b) Micrografias de TEM de nanobastões de ouro com diferentes razões de comprimento/espessura. A imagem superior apresenta razão de 2,7 e a inferior de 6,1. As barras de escala representam 50 nm. Figura adaptada da ref.70	43
Figura 1.18 Representação esquemática da formação dos nanobastões (retângulo preto) direcionada pela bicamada de CTAB (estruturas onduladas) através da adsorção preferencial por uma das facetas do cristal. Figura adaptada da ref.70	45
Figura 2.1 Diferentes perfis adotados pelo eixo de laser ao longo do eixo de varredura z.	57
Figura 2.2 Esquema ilustrativo de um dispositivo de análise de n_2 por varredura z	57
Figura 2.3 Ilustração de uma análise de Z-scan de um material óptico com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$).	58
Figura 2.4 Curva de transmissão Z-scan obtida para uma amostra de colóide contendo nanopartículas de ouro em óleo de mamona. Os quadrados preenchidos formam a curva de transmissão para óleo de mamona e os círculos não preenchidos formam a curva de transmissão do colóide. Imagem obtida da referência 16	59
Figura 4.1 Ilustração da fase de preparação de sementes de ouro	74
Figura 4.2 Espectro de absorção ultravioleta visível de colóide contendo partículas sementes de ouro.	75
Figura 4.3 Ilustração da preparação da solução de crescimento.	75
Figura 4.4 Ilustração do processo de crescimento	76
Figura 4.5 Fotografia da amostra do colóide contendo nanobastões de ouro em fase aquosa.	76
Figura 4.6 Espectro de UV-vis de nanobastões de ouro em meio aquoso	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.7 Fórmula molecular do brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, CTAB).	77
Figura 4.8 Desenho cristalográfico dos nanobastões de ouro. Na direção de alongação (comprimento) a face é {110}. Nas pontas, a face é um pentágono {111}. As facetas laterais ainda não estão bem definidas, podem ser {100} ou {110}. Imagem adaptada da referência 2.	78
Figura 4.9 Ilustração do processo de formação dos nanobastões devido à afinidade do sítio catiônico do CTAB pelas facetas laterais do cristal.	79
Figura 4.10 Espectros de absorção dos colóides frente a diferentes volumes do surfactante, obtidos após 1 dia de preparo.	81
Figura 4.11 Imagens de microscopia dos nanobastões de ouro frente a diferentes quantidades de CTAB. Amostra A, B, C e D com preparadas com a adição de 5,0; 2,5; 1,0 e 0,5 mL de solução 0,20 mol/L de CTAB, respectivamente	82
Figura 4.12 (A) Histograma do comprimento dos nanobastões de ouro em fase aquosa das imagens de MET obtidas com uma média de 250 contagens; (B) Histograma da largura dos nanobastões de ouro em fase aquosa das imagens de MET obtidas com uma média de 250 contagens.	83
Figura 4.13 Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos entre 0 min e 7 dias.	85
Figura 4.14 Gráfico do comprimento de onda em função: A) das primeiras seis horas; B) dos primeiros 7 dias.	86
Figura 4.15 Gráfico das absorções máximas da segunda banda de absorção característica de nanobastões de ouro em função: A) das primeiras seis horas; B) dos primeiros 7 dias.	86
Figura 4.16 Espectros de absorção dos colóides frente a diferentes quantidades de partículas sementes.	87
Figura 4.17 Imagens de microscopia dos nanobastões de ouro preparados com quantidades de partículas sementes 5x menos que a padrão. Tamanho médio das partículas obtidas são de 50 x 30 nm (razão comprimento x largura de 1,7).	88
Figura 4.18 Estrutura molecular geral de: a) ácidos ricinoleicos, oleicos e linoleicos ilustrando a estrutura química típica dos ácidos graxos; b) o triglicerídeo e os ácidos graxos mais importantes presentes no óleo de mamona.	89
Figura 4.19 Amostra de óleo de mamona puro (esquerda) e amostra do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona (direita).	90
Figura 4.20 Espectro de UV-vis do colóide contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.	90
Figura 4.21 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos	91

LISTA DE FIGURAS

nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona.	
Figura 4.22 Histogramas de distribuição de: A) comprimento; e B) largura dos nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona. Os histogramas foram obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, com uma média de 300 contagens.	91
Figura 4.23 Fórmula iônica do líquido iônico BMIM.PF ₆	92
Figura 4.24 Amostra do líquido iônico BMIM.PF ₆ (embaixo) e amostra do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos em BMIM.PF ₆ (acima).	93
Figura 4.25 Espectro de absorção do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos no líquido iônico BMIM.PF ₆ .	93
Figura 4.26 Imagens de microscopia de nanobastões de ouro dispersos em líquido iônico BMIM.PF ₆	94
Figura 4.27 Histogramas de distribuição de: A) comprimento; e B) largura dos nanobastões de ouro dispersos em BMI.PF ₆ . Os histogramas foram obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, com uma média de 250 contagens.	94
Figura 4.28 Medidas de Z-scan para nanobastões de ouro dispersos no óleo de mamona. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é uma adaptação obtida do modelo de Maxwell-Garnet, a partir dos dados experimentais	96
Figura 4.29 Medidas de Z-scan para nanobastões de ouro dispersos em líquido iônico. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é uma adaptação obtida do modelo de Maxwell-Garnet, a partir dos dados experimentais.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Estudos de não linearidade óptica nos últimos dois anos segundo o diretório ISI Web of Knowledge para a palavra chave “nonlinear optical” nos últimos cinco anos (19/02/2010).	55
Tabela 2.2 Análise dos resultados no diretório ISI Web of Knowledge em fevereiro de 2010 para a palavra chave “nonlinear optical” nos últimos cinco anos (19/02/2010)	55
Tabelas 3.1 Reagentes e solventes empregados nesse trabalho.	64
Tabela 4.1 Quantidades de CTAB empregadas na preparação dos nanobastões e as respectivas bandas de absorção máxima observadas.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

R raio da partícula

λ comprimento de onda

C_{ext} coeficiente de extinção

ϵ constante dielétrica

ϵ' constante dielétrica fixa

i intensidade do feixe de luz

ϵ'' constante dielétrica em função da intensidade do feixe

ϵ_m constante dielétrica do meio

S grau de supersaturação

a_A atividade do Reagente A

a_B atividade do reagente B

K_{sp} constante de solubilidade

C concentração de saturação

C_{Eq} concentração equivalente

ΔC diferença entre a concentração de saturação e a equivalente, “força motriz”

R* raio crítico

ΔG^* energia de ativação

σ_{SL} tensão superficial entre o soluto e líquido (meio de dispersão)

k constante de Boltzmann

T temperatura

P polarização induzida

$\chi(E)$ susceptibilidade elétrica do material

n_o índice de refração linear do meio

n₂ índice de refração não-linear do meio

Z distância entre o foco e o detector

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1: SÍNTESE E PROPRIEDADES DE PARTÍCULAS METÁLICAS

1.1 Introdução	19
1.2 Métodos de preparação	22
1.3 Formação da nanopartículas: nucleação e crescimento	24
1.3.1 Nucleação	25
1.3.2 Crescimento	27
1.3.3 Estabilização das partículas	28
1.4 Nanopartículas de ouro	29
1.4.1 Métodos de preparação de nanopartículas de ouro	30
1.4.2 Propriedades ópticas	31
1.4.3 Aplicações de nanopartículas de ouro	33
1.5 Nanopartículas anisotrópicas.....	36
1.6 Síntese de nanobastões de ouro	40
1.6.1 Método de molde	41
1.6.2 Método eletroquímico.....	42
1.6.3 Método mediado por semente	44
1.7 Referências	47

CAPÍTULO 2: ÓPTICA NÃO LINEAR – CONSIDERAÇÕES BÁSICAS

2.1 Óptica não-linear	53
2.2 Índice de refração não-linear	55
2.3 Medidas das Propriedades Ópticas Não Lineares através da Técnica de Varredura Z	56
2.4 Referências	61

SUMÁRIO

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Considerações iniciais.....	63
3.2 Materias, solventes e reagentes.....	64
3.3 Técnicas de caracterização.....	65
3.4 Síntese de nanobastões de ouro	66
3.5 Cinética de crescimento dos nanobastões	68
3.6 Transferência para matrizes orgânicas: óleo vegetal e líquido iônico	69
3.7 Referências	70

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Introdução	72
4.2 Processo de síntese de nanobastões de ouro.....	73
4.3 Influência da concentração de CTAB.....	79
4.4 Características das partículas obtidas na solução B	82
4.5 Cinética de crescimento dos nanobastões	84
4.6 Influência da concentração de partículas sementes	86
4.7 Transferência de nanobastões para matrizes orgânicas	89
4.8 Propriedades ópticas não lineares dos colóides obtidos	95
4.9 Referências	97

CAPÍTULO 5: Conclusões

99

APÊNDICES

CURRICULUM VITAE

ANEXOS

Capítulo 1

Síntese e propriedades de nanopartículas metálicas

Capítulo 1

Síntese e propriedades de nanopartículas metálicas

1.1 Introdução

Toda matéria é considerada um material em potencial, com suas características e aplicações. A linha divisória para que um objeto seja considerado um material corresponde ao momento em que alguma de suas propriedades (ópticas, magnéticas, mecânicas, catalíticas, elétricas, etc.) lhe confira uma função específica.¹ Material (do latim *materiale*) é uma definição genérica de todos os tipos de substâncias químicas, puras ou misturas que possuam propriedades úteis ao ser humano para a construção de dispositivos, estruturas, máquinas, etc.²

Na busca de novos materiais, que possam apresentar novas características, destacam-se os que estão em escala nanométrica. Estes podem conter propriedades peculiares que, em muitos casos, são diferentes daquelas observadas para o mesmo em sua forma mássica ou *bulk*. Os Nanomateriais recebem esta denominação quando, pelo menos, uma de suas dimensões encontra-se na faixa do nanômetro e, além disso, manifestam propriedades físicas e químicas diferenciadas. Em geral, a barreira divisória entre as típicas propriedades mássicas de um material e suas propriedades nanoscópicas, é determinada por um *tamanho crítico*. Cabe salientar que as propriedades de um material nesta escala, não resultam apenas de fatores dimensionais, como a relação superfície/volume, mas dependem também da sua forma, do meio em que se encontram, da organização, etc. Esse conjunto

de novas propriedades observadas na escala nano pode ser resumido como “efeito nano”.^{1,3}

Apesar dos avanços alcançados na geração de materiais nanométricos, sabe-se que as nanopartículas são, em geral, termodinamicamente instáveis e que possuem a tendência natural de se aglomerarem ou, mesmo, crescerem. Dessa forma, a comunidade científica tem como desafio desenvolver materiais nanoestruturados de forma homogênea e reproduzível com elevado controle de forma e tamanho, modelando assim as propriedades de um mesmo material e potencializando sua aplicação.^{1,4}

Atualmente, a síntese de nanomateriais semicondutores e metálicos são objeto de grande interesse de vários grupos de pesquisa. Tais materiais apresentam, por exemplo, propriedades ópticas e eletrônicas singulares, muitas delas dependentes das regras da mecânica quântica para serem explicadas e compreendidas; diferentemente quando esses mesmos materiais estão em sua forma mássica. No caso de metais nobres, quando reduzidos à escala nanométrica, observa-se uma absorção resultante da oscilação coletiva dos elétrons na banda de condução sobre a superfície de partícula. Esta oscilação é provocada pela interação com o campo elétrico da luz incidente na partícula (Figura 1.1). Esse efeito é denominado absorção de plásmom de superfície. Quando a frequência da onda eletromagnética incidente é a mesma daquela dos elétrons de superfície, há uma forte absorção da mesma. Para nanopartículas metálicas de Au, Ag e Cu, essa frequência de ressonância pode se encontrar na região do visível no espectro. É importante lembrar que as tonalidades destes materiais são dadas pelas cores complementares aquelas absorvidas (mecanismo de subtração).^{3,4,5}

Mie⁶ em 1908 explicou a origem deste fenômeno para uma partícula de raio R , onde $2R$ é menor que o comprimento de onda da luz (λ), o *coeficiente de extinção* de uma nanopartícula metálica pode ser expresso pela equação:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad \text{eq. 1.1}$$

onde ε é a constante dielétrica do material nanoparticulado, que nesse caso é dependente do comprimento de onda da luz incidente, $\varepsilon = \varepsilon'(\lambda) + i\varepsilon''(\lambda)$, e ε_m é a constante dielétrica do meio. Essa equação prediz em que comprimento de onda ocorrerá extinção máxima, ou seja, quando $\varepsilon' = -2\varepsilon_m$. Quando essa condição é atingida, o campo eletromagnético da luz induz uma oscilação coerente dipolar ressonante para os elétrons livres ao longo da partícula.⁷

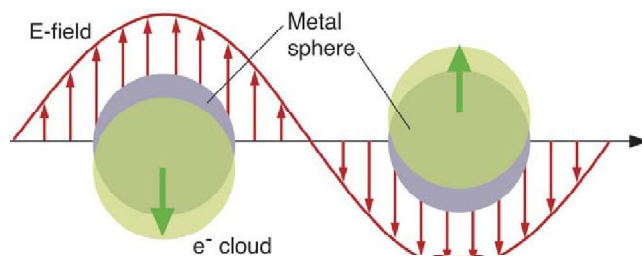


Figura 1.1 Interação de uma nanoesfera metálica com a luz. O campo eletromagnético da luz induz uma oscilação dipolar coerente dos elétrons de condução do metal ao longo da nanopartícula. Figura adaptada da ref. 7.

As partículas de ouro, por exemplo, podem apresentar colorações que podem ir do vermelho ao azul. Essa propriedade vem sendo utilizada por anos na convecção de vitrais, normalmente encontrados em catedrais, e cerâmicas ornamentais (Figura 1.2).⁸



Figura 1.2 Vitral da Catedral de Milão, Itália, feito por volta de 1484, mostrando o nascimento de Santo Elói, patrono dos ourives. A cor vermelha a presença de partículas coloidais de ouro. Figura adaptada da ref. 8.

1.2 Métodos de preparação

A ciência dos nanomateriais tem se caracterizado por uma enorme quantidade de atividades de pesquisas e trabalhos publicados em síntese, caracterização e manipulação de nanoestruturas. A formação de nanopartículas a partir de estruturas moleculares é um processo bem conhecido, denominado de cristalização ou, como comumente conhecido, nucleação. No entanto, não é uma tarefa fácil de realizar esse processo de nucleação de forma controlada, porque nem sempre as partículas produzidas apresentam a mesma quantidade de átomos e formato. Classicamente, sabe-se que a homogeneidade das partículas é fundamental para a obtenção de cristais homogêneos. Além disso, verifica-se que partículas de diferentes formas e tamanhos podem ser capazes de formar diferentes estruturas bi- e tridimensionais. Esses aspectos tornam-se importantes em aplicações na área de óptica, eletrônica e dispositivos magnéticos.^{3,4} Em tese, nanopartículas podem ser definidas como dispersões coloidais ou como partículas sólidas com tamanhos entre 1 a 1000 nm. Contudo, o que determina realmente o surgimento de um novo material em dimensão nanométrica é a manifestação de propriedades diferenciadas de sua forma mássica, as quais tipicamente se manifestam em partículas com pelo menos uma de suas dimensões abaixo de 100 nm.

O principal objetivo na preparação destas nanopartículas é obter o controle do tamanho, forma e polidispersidade das partículas obtidas, bem como das propriedades da superfície. Todas essas características serão dependentes do processo de síntese empregado para a preparação das mesmas.⁹

As nanopartículas podem ser preparadas a partir de métodos físicos ou químicos segundo duas abordagens principais: i) *bottom up* (de baixo para cima) ou ii) *top down* (de cima para baixo), como ilustrado na Figura 1.3. Metodologias *top down* geram nanopartículas a partir de partículas maiores. Sonólise e nanolitografia são exemplos de técnicas baseadas nessa prática.^{10,11} Práticas baseadas em metodologias *bottom up*, normalmente empregam processos químicos por via úmida. Nesses casos, as nanopartículas

são preparadas a partir de precursores atômicos ou moleculares que se ligam quimicamente. As nanopartículas obtidas permanecem dispersas em solução que apesar de se comportarem como solução homogênea, as nanopartículas são uma forma de dispersão coloidal, onde a fase dispersa é formada por partículas com poucos nanômetros de diâmetro.^{12,13}

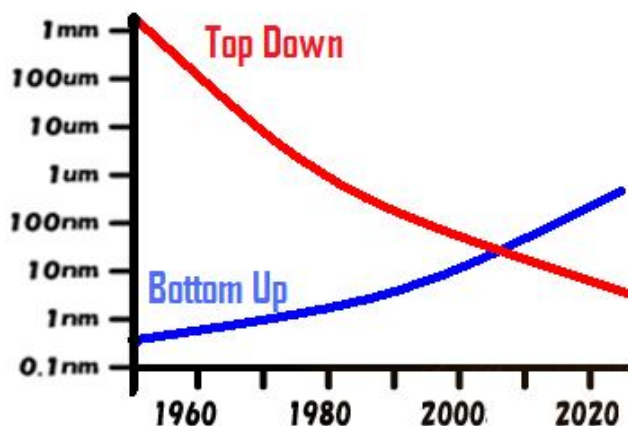


Figura 1.3 Esquema ilustrando as duas abordagens principais de métodos de preparação de nanomateriais em função dos anos. Figura adaptada da ref. 14.

Essa prática também pode incluir a formação de nanoestruturas a partir de nanopartículas, como exemplificado na Figura 1.4, em que nanopartículas de Au de diferentes formas são arranjadas por processo de automontagem.¹⁵ Nesse caso, as estruturas são vistas como versáteis “blocos de construção” para a obtenção de dispositivos nanométricos.¹⁰

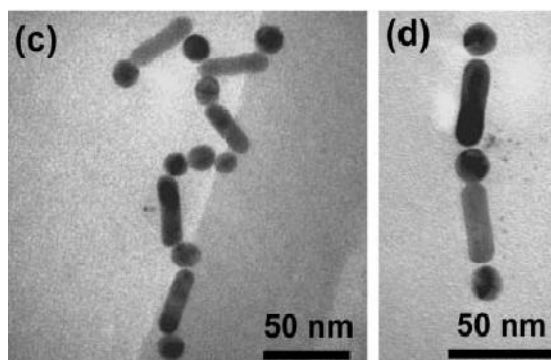


Figura 1.4 Imagem adaptada da ref. 15, mostrando sistemas auto-organizados de nanopartículas de ouro esféricas e na forma de bastões.

De fato, na literatura são encontrados diversos métodos de síntese de nanopartículas metálicas a partir de complexos ou sais metálicos. A redução desses metais em solução dá-se normalmente na presença de NaBH_4 , citrato de sódio, CO , H_2 e diversos alcoóis.¹⁶

1.3 Formação das nanopartículas: nucleação e crescimento

A formação de nanopartículas em solução nada mais é que um processo, até certo ponto, controlado de precipitação. Apesar de corriqueiro, o entendimento amplo do processo de precipitação não é um assunto trivial. Há numerosos livros^{17,18} e artigos de revisão^{19,20,21,22,23} que mostram de forma detalhada toda a teoria envolta no assunto precipitação. No entanto, de forma geral, reações que conduzam a formação de precipitados e de nanopartículas tendem a apresentar as seguintes características²⁴:

- I. Os produtos das reações de precipitação são espécies geralmente pouco solúveis, formando precipitados sob condições de supersaturação.
- II. A formação das primeiras e menores nanopartículas possíveis no meio (nucleação das partículas), seguida da etapa de crescimento das mesmas, são passos chave no processo de formação de nanopartículas de maneira controlada.
- III. Processos secundários de crescimento, como maturação de Ostwald e agregação, afetam drasticamente o controle do tamanho e, forma das partículas geradas.
- IV. A supersaturação, condição *sine qua non* para precipitação e formação de nanopartículas em solução, é geralmente resultado de uma anterior reação química. Nesses casos, o controle de variáveis como taxa de adição de reagentes, velocidade de agitação e temperatura é essencial para o controle do tamanho, morfologia e distribuição de tamanho de partículas a serem obtidas.

Embora a precipitação possa ser induzida de várias formas, as reações químicas são o método mais comum para a preparação de nanopartículas.

Geralmente, as reações químicas são escolhidas de tal modo que seus produtos sejam pouco solúveis, atingindo rapidamente o grau de saturação máxima da substância.²⁴

Apenas induzir a precipitação de um composto, no entanto, não garante que o produto final seja nanoparticulado e monodisperso. Os processos de nucleação e crescimento regulam o tamanho e a forma das partículas em reações de precipitação. Quando se inicia a precipitação, inúmeros e pequenos cristalitos se formam, nucleação, mas rapidamente, tendem a formar agregados maiores termodinamicamente mais estáveis, crescimento.²⁴

1.3.1 Nucleação

A nucleação é uma etapa importante e fundamental na formação das nanoestruturas, por ser o primeiro passo para o processo de cristalização, onde se dá origem às primeiras partículas nucleadas, as quais começarão a crescer. É essencial criar as condições necessárias para que as moléculas no sistema se aproximem e dêem origem a estes núcleos pioneiros. Condições as quais submetem a reação a um grau de supersaturação, onde a concentração do soluto na reação é superior a concentração de saturação (limite de solubilidade). Este estado é naturalmente muito instável, induzindo assim a etapa de nucleação (Figura 1.5).

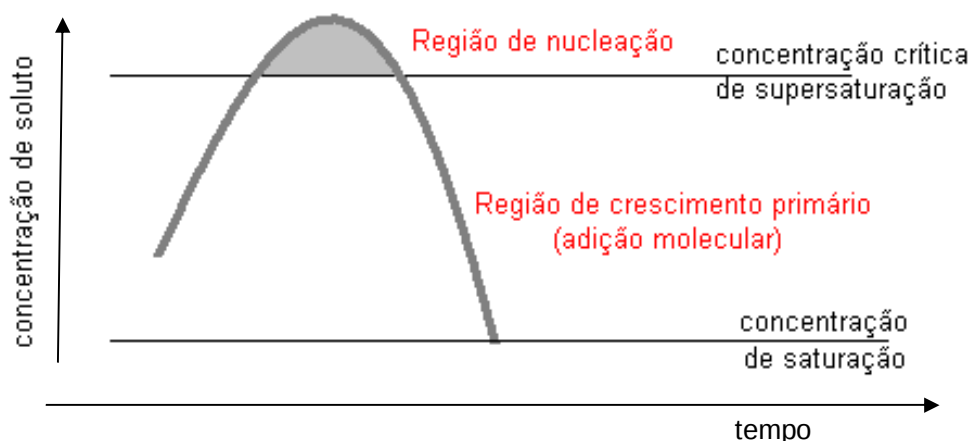
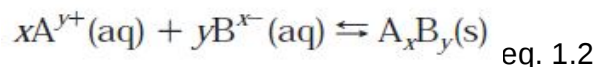


Figura 1.5 Esquema ilustrando a condição de supersaturação para o início da nucleação em função da concentração do soluto no sistema.

Suponha uma reação química hipotética :



Como observado, a chave para qualquer processo de precipitação é o grau de supersaturação, S , dado por :

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{ps}} \quad \text{eq.1.3}$$

onde a_A e a_B são as atividades dos reagentes A e B, e K_{sp} é o produto de solubilidade para o composto A_xB_y , que alternativamente pode ser expresso como :

$$S = \frac{C}{C_{Eq}} \quad \text{eq. 1.4}$$

onde C e C_{Eq} são as concentrações de saturação e equilíbrio do produto da reação, respectivamente. De fato, a literatura refere-se frequentemente à diferença de C e C_{Eq} , $\Delta C = C - C_{Eq}$, como a “força motriz” da precipitação, devido à instabilidade da solução supersaturada.²¹

Como a nucleação começa com uma solução supersaturada, existe raio crítico, R^* , para a formação da partícula. Neste caso, partículas nucleadas com $R > R^*$ crescerão, por outro lado, núcleos com $R < R^*$ se solubilizarão (Figura 1.6)^{3,24}

A energia de ativação para o processo de nucleação de partículas é expressa por:²³

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 v^2}{3k^2 T^2 \ln^2 S} \quad \text{eq. 1.5}$$

onde o termo σ_{SL} é a tensão superficial na interface sólido-líquido, v é o volume atômico do soluto, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e S é o grau de supersaturação, tal como definido na eq. 1.4.

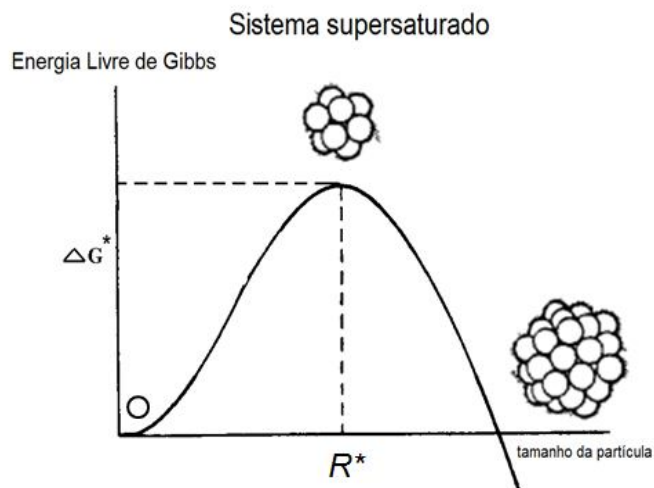


Figura 1.6 Energia livre global ΔG em função do raio das partículas.

1.3.2 Crescimento

O processo de crescimento das partículas é tão complexo quanto o de sua nucleação. Numa solução, depois que os núcleos são formados, verifica-se o crescimento por adição molecular, governada praticamente por processos de difusão. Quando o nível crítico de supersaturação diminui, a nucleação cessa, contudo as partículas continuam a crescer, por adição molecular (Figura 1.5), até que a concentração de equilíbrio das espécies precipitadas seja alcançada. A uniformidade de distribuição de tamanho é alcançada através de um curto período de nucleação, no qual todas as partículas obtidas no final da reação seguem um processo de autoestímulo de crescimento. Nesta fase, as partículas menores crescem mais rapidamente em relação as maiores, pois a energia livre motriz é maior para partículas menores. Uma distribuição de tamanho monodispersa pode ser obtida nesta etapa através de um rápido término da reação química que gera as partículas, ou com a adição de mais reagente para manter o meio levemente supersaturado durante o curso da reação.³

Por outro lado, quando a concentração dos reagentes diminui (esgotamento) devido ao crescimento das partículas, outro processo de

crescimento, denominado maturação de Ostwald, pode se manifestar. Nesse caso, observa-se que partículas maiores continuam a crescer e as pequenas se tornam ainda menores, a tal ponto que se dissolvem. Isso se deve, a diminuição do grau de supersaturação (S) e da diminuição do tamanho crítico dos núcleos (R^*) que, de acordo com a equação 1.5, todas as partículas menores que o tamanho crítico se dissolvem. Se num processo de formação de nanopartículas for atingida essa fase, as partículas formadas terão uma larga distribuição de tamanho, pois haverá uma distribuição de tamanho centrada em dois regimes, um maior e outro menor. Por outro lado, quando o processo de crescimento atinge esse estágio, partículas monodispersas podem ser obtidas se a reação for estendida por um tempo suficiente, esgotando a supersaturação e os núcleos menores. Neste caso, o tamanho das partículas fica relativamente grande e pode se estender para o regime de tamanho micrômetro.³

Além do crescimento por adição molecular, que consiste no depósito de espécies solúveis sobre a superfície sólida, as partículas podem crescer pela agregação uma com outras partículas. Esse processo é denominado de crescimento secundário. Na realidade, a velocidade de aglomeração das partículas é muito maior que a da adição molecular. Após as partículas atingirem um tamanho estável, estas provavelmente continuarão a crescer, combinando-se com núcleos menores, mais instáveis.³

1.3.3 Estabilização das nanopartículas

Nanopartículas possuem alta energia superficial, ou seja, são termodinamicamente instáveis e possuem a tendência natural de se aglomerarem e crescerem, diminuindo a energia total do sistema. Para evitar o crescimento descontrolado das partículas, normalmente se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: (i) repulsão por cargas elétricas e (ii) adição de um agente estabilizante. No primeiro caso, as nanopartículas se repelem por apresentarem uma superfície eletricamente carregada (Figura 1.7a) e no segundo caso as nanopartículas não se agregam por possuírem, na

sua superfície um agente protetor conhecido como passivante (Figura 1.7b). O passivante impede a aglomeração das partículas por meio do efeito estérico. Dentre os materiais utilizados como passivantes estão os surfactantes, polímeros e moléculas orgânicas com grupos polares.^{12,13}

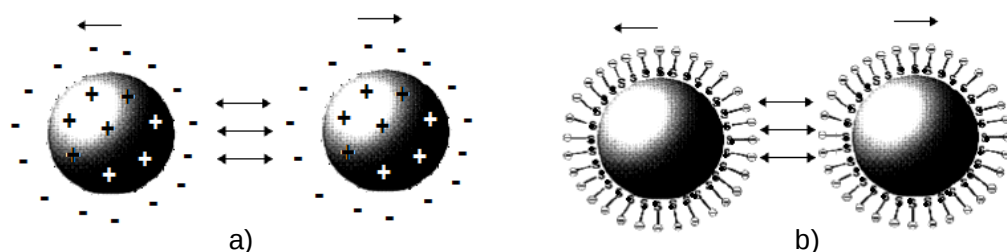


Figura 1.7 Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.

Colóides passivados são mais estáveis em “solução”, podem ser precipitados, filtrados, secos, e redispersados sem perderem suas características. Além disso, a camada protetora desempenha outras funções importantes, podendo influenciar tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente.^{12,13} Além disso, esse material que recobre as nanopartículas pode induzir propriedades e aplicações específicas às partículas, por exemplo, como agente direcionador das mesmas no interior de organismos biológicos, *drug delivery*.^{25,26}

1.4 Nanopartículas de Ouro

O ouro é considerado o elemento químico que apresenta a maior inércia frente às agressões de natureza corrosiva. Devido a esta propriedade, o metal exibe um amplo espectro de aplicações, tanto em eletrônica, biomedicina, como em catálise. Em muito desses casos, o ouro utilizado encontra-se em dimensões nanométricas.²⁷

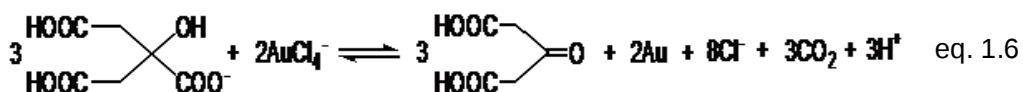
Como já comentado, ouro metálico, com dimensões nanométricas, apresenta propriedades ópticas singulares. Um exemplo clássico desse comportamento é reconhecido quando da preparação de soluções coloidais

desse metal. Tais colóides podem exibir diversas tonalidades na região do visível. Essa particularidade está intrinsecamente relacionada com a forma e dimensões das partículas dispersas.^{28,29} E segundo a literatura, os primeiros trabalhos publicados, relacionando o efeito de tamanho das partículas com a coloração do colóide, foram realizados por Michael Faraday, por volta de 1857.^{30,31}

1.4.1 Métodos de preparação de nanopartículas de ouro

Existem vários métodos e técnicas de preparação de nanopartículas de ouro por via úmida. Nesse tópico, são abordados apenas os mais empregados e que se constituem realmente nos primeiros métodos em que se observou um alto controle da polidispersidade das partículas obtidas. Assim, os que recebem maior destaque são os métodos desenvolvidos pelos grupos de Turkevich²⁹ e Brust³².

Um dos métodos mais usados foi desenvolvido por Turkevich²⁹ em 1951 e posteriormente modificado por outros pesquisadores^{24,33,34} atingindo-se melhores condições no controle da síntese. Este método envolve a redução do precursor metálico $[\text{AuCl}_4^-]$ dissolvido em água em presença de citrato de sódio como agente redutor e estabilizante. O processo de redução da fonte de Au(III) dá-se basicamente como indicado na equação 1.6. O sistema coloidal obtido é constituído por nanopartículas esféricas de Au dispersas em água, cujos tamanhos são de aproximadamente 10 nm, a depender da razão entre o precursor metálico e o agente redutor empregados. A presença das nanopartículas de ouro é verificada pela intensa coloração avermelhada após alguns minutos de reação. Os íons citrato e cloreto, presentes na solução, são fundamentais na estabilidade do sistema, devido às interações entre as cargas negativas do meio dispersante e as nanopartículas de ouro.^{29,38}



Outro método bastante utilizado para a obtenção de dispersões coloidais de ouro, com elevado controle de polidispersidade, foi desenvolvido por Brust e colaboradores em 1994.^{32,35} Este método envolve a reação em um sistema bifásico líquido/líquido, onde o precursor metálico $[\text{AuCl}_4^-]$, dissolvido em água, é transferido, através de um agente de transferência (como o brometo de tetraoctilamônio, brometo de cetiltrimetilamonio, etc.), para a fase orgânica (tolueno, clorofórmio, entre outros). Sendo que o próprio agente de transferência atua, posteriormente, como agente passivante das nanopartículas a serem formadas. Na fase orgânica o complexo é reduzido com um agente redutor adequado (hidrazina, tetrahidroborato de sódio, tetrahidroborato de sódio, etc.). Sendo o NaBH_4 o agente redutor mais empregado neste método (equação 1.7). Dependendo das razões entre o precursor metálico, o agente de transferência e o passivante, o diâmetro das partículas obtidas pode variar entre 1 e 10 nm.^{33,34,35}



A grande diferença entre os métodos de Turkevich e Brust é a forma de estabilização das partículas coloidais obtidas. No processo empregando citrato, a aglomeração é impedida por uma dupla camada elétrica e no caso do método bifásico o impedimento ocorre por efeito estérico.³⁶

Em nosso laboratório foram preparados diversos colóides a base de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona. Esses novos sistemas coloidais foram obtidos a partir de diferentes razões Au/OH^- , ou seja, empregando diferentes relações entre a fonte de ouro (HAuCl_4) e o agente indutor de redução (KOH) durante as síntese.^{37,38}

1.4.2 Propriedades ópticas

Partículas metálicas em dimensão nanométrica têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa especializados nos mais diversos ramos do conhecimento como catálise³⁹, eletrônica⁴⁰, fotônica⁴¹, óptica⁴², magnetismo⁴³, sensores⁴⁴, etc. Suas propriedades podem ser moduladas em função de sua

forma e tamanho e, além disso, podem ser acompanhadas facilmente por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (uv-vis).⁴⁵

Como dito, as suspensões coloidais de ouro possuem uma diversidade de cores. Essas colorações ocorrem devido à interação da luz com as partículas constituintes, gerando plásmons de superfície.²⁷

Materiais metálicos nanoparticulados são dotados de um *gap* (lacuna ou banda proibida) entre as bandas de valência e de condução, permitindo uma transição eletrônica na interface condutor-isolante, cuja energia pode se encontrar na mesma região de fótons do espectro visível. Partículas metálicas com magnitudes ao redor de 20 nm são susceptíveis aos efeitos de quantização e este fenômeno se manifesta como uma função dependente de suas dimensões, justificando, assim, a observação de tonalidades distintas para as soluções coloidais de ouro.²⁷

Nanopartículas metálicas esféricas possuem apenas uma banda de absorção devido à única ressonância de plásmon de superfície (RPS) permitida (Figura 1.8). Para partículas anisotrópicas, diferentes polarizações (plásmons ressonantes) podem ocorrer. A exemplo de nanobastões e nanofios, a banda do plásmon é dividida em duas: uma banda longitudinal, correspondente a absorção da luz e espalhamento ao longo do comprimento da partícula, e uma banda de plásmon transversal, correspondente à absorção e espalhamento ao longo da largura da partícula (ver Figura 1.9).⁴⁵

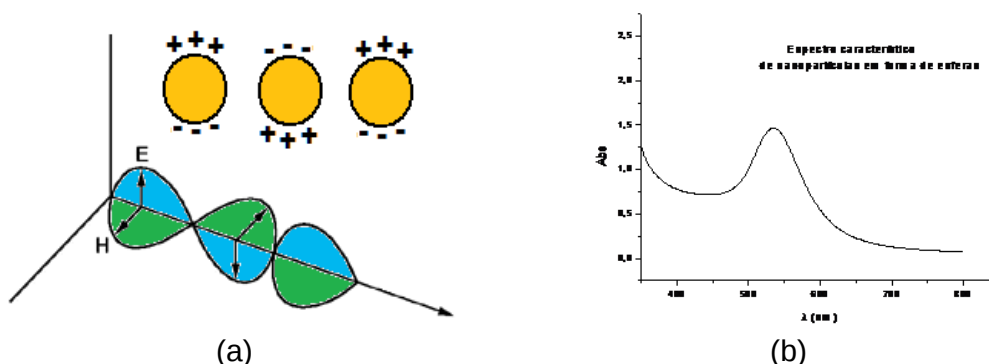


Figura 1.8 (a) Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito de plásmon de superfície para partículas esféricas; (b) Espectro de absorção de ultravioleta visível típico de partículas esféricas.

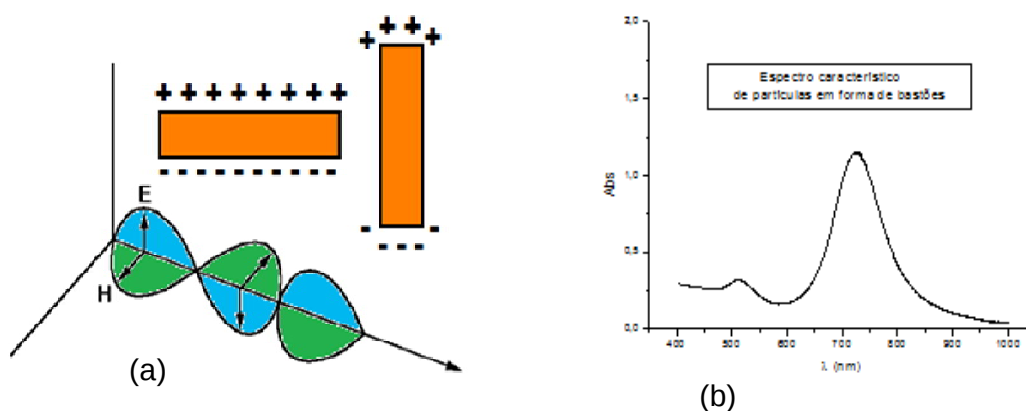


Figura 1.9 (a) Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito dos dois plásmon de superfície para partículas em forma de bastões; (b) Espectro de absorção de ultravioleta visível típico de partículas em forma de bastões.

Tais propriedades ópticas têm permitido que colóides de ouro sejam usados para aplicações biológicas na obtenção de imagens ópticas e sensores.^{46, 47}

1.4.3 Aplicações de Nanopartículas de ouro

Como comentado anteriormente, nanopartículas de ouro coloidal vêm sendo usadas tecnologicamente a centenas de anos, devido às suas propriedades ópticas, em particular para a coloração de vidros e cerâmicas. Investigações científicas sistemáticas sobre colóides de ouro nos levam aos dias de Faraday até o momento, onde só na última década foram descobertas aplicações biológicas para esse material.^{48,49} Estas últimas, se incluem na, hoje chamada, (bio)nanotecnologia, que engloba síntese, manipulação, funcionalização e aplicação de materiais em escala nanométrica. Atualmente, a aplicação biomédica de nanopartículas de ouro vem atraindo a atenção de vários grupos de pesquisa, tanto do setor acadêmico quanto industrial. Recentemente, Ralsh e colaboradores⁴⁸, mostraram que nanopartículas de ouro são atualmente empregadas com quatro objetivos: imagem (visualização), entrega (transporte), aquecimento (fonte de calor), e sensoriamento remoto (detecção).

Aparentemente, das aplicações modernas das nanopartículas de ouro, o diagnóstico, como no uso em detecção de doenças, é o mais consolidado. Nanopartículas de ouro são um agente de contraste muito atraente já que podem ser visualizadas com uma grande variedade de técnicas diferentes. As técnicas mais comumente utilizadas são baseadas na interação entre as nanopartículas de ouro e a luz, devido às propriedades das partículas de absorverem fortemente a luz visível.^{48,50} Para efeitos de contraste, normalmente as partículas são dirigidas e enriquecidas na região de interesse, proporcionando a observação e a visualização mais detalhada ou marcando a região de interesse (Figura 1.10).^{7,51}

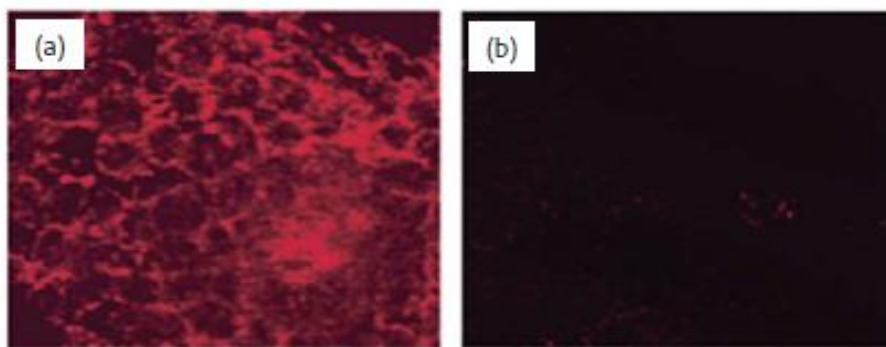


Figura 1.10 Imagens de microscopia refletância confocal de varredura com laser de tecido cervical (a) pré-canceroso e (b) normal marcados com nanopartículas de ouro bioconjugadas com anti-EGFR. As imagens foram obtidas com excitação a 657 nm.⁵¹ EGFR = receptor de fator de crescimento epitelial.

Nanopartículas de ouro também podem gerar calor quando estas interagem com ondas eletromagnéticas e, por esse motivo, podem ser usadas para aplicações biomédicas (Figura 1.11). A geração de calor pode ocorrer, quando os elétrons livres nas partículas de ouro são excitados. Essa excitação ocorre na frequência da ressonância de plásmon. Essa oscilação coletiva de elétrons livres (plásmon), provoca uma interação entre esses elétrons e a rede cristalina das partículas. Os elétrons excitados podem relaxar através de energia térmica para a malha, que é dissipada para a vizinhança.^{48,52,53}

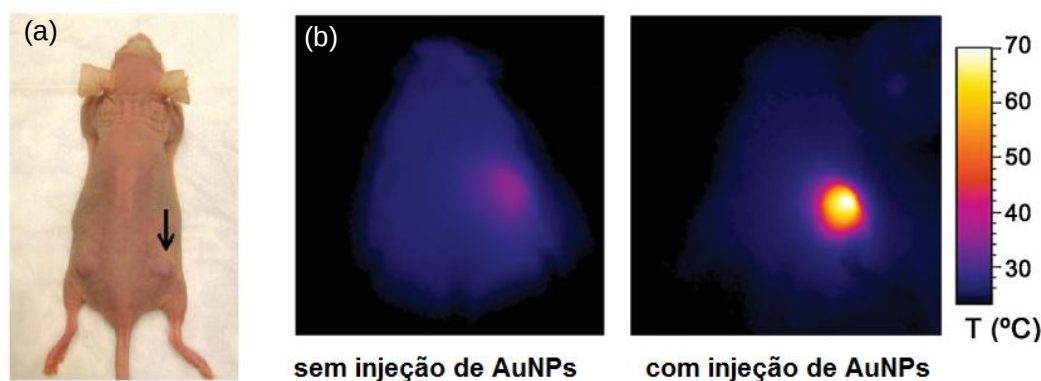


Figura 1.11 a) Rato contendo tumores humanos do tipo MDA-MB-435; b) mapas termográficos da temperatura superficial do rato após 3 min de irradiação com laser (810 nm, 2 W cm^2).⁵⁴

As nanopartículas de ouro também vêm sendo muito empregadas como sensores ativos. O objetivo da presença de nanopartículas de ouro em um sensor é especificamente registrar a presença e a concentração de uma determinada molécula (analito) em uma amostra. Quando da análise, a presença de uma substância pode, por exemplo, ser indicada por mudanças nas propriedades ópticas das nanopartículas de ouro presentes no sensor. Vale ressaltar que com o diminuto tamanho das partículas de ouro é possível elaborar sensores muito pequenos, podendo ser empregados para avaliação mesmo em nível celular.^{48,55}

Além de se valer para diagnóstico, a propriedade que nanopartículas de ouro apresentam em variar a temperatura do meio em que se encontram, quando estas interagem com a luz, vem sendo estudada para a eliminação de células cancerígenas.⁵⁶ Essa técnica, conhecida como termoterapia, consiste em direcionar as partículas para regiões contendo tumores e sob radiação específica, normalmente na região do infravermelho, provocar a elevação da temperatura local a tal ponto de provocar a morte celular. O interessante dessa técnica é que além de poder direcionar as nanopartículas para uma determinada região do organismo, é possível também provocar o aquecimento apenas de uma determinada região, direcionando o feixe de radiação para o local desejado, tornando-se assim uma técnica de combate ao câncer bastante seletiva.

Nos últimos tempos, também tem sido utilizadas para entrega de moléculas às células. Para este efeito, as moléculas são adsorvidas na superfície das partículas de Au e em seguida introduzidas nas células. Estas partículas de ouro por serem funcionalizadas possuem maior afinidade a células não saudáveis.⁵⁷

1.5 Nanopartículas anisotrópicas

Nos últimos anos têm se observado uma evolução na síntese de partículas, o que levou a geração de uma variedade espetacular de nanopartículas com diferentes formas, tamanhos, composições, padrões de distribuição, aplicações, etc. (Figura 1.12). Muitos grupos de pesquisa relataram a síntese de nanopartículas metálicas com formas tetraédricas^{58,59}, cúbicas⁶⁰, prismáticas⁶¹, cilíndricas⁶², as estreladas⁶³, ocas⁶⁴, etc. Sendo que toda essa variedade está intrinsecamente ligada ao método de preparação utilizado.⁶⁵

O crescimento de cristais é um dos principais objetos de estudo teórico em processos de cristalização.⁶⁶ O modelo clássico de controle de forma dos cristais baseia-se no teorema de Gibbs-Curie-Wulff, em que se sugere que o formato de um cristal é determinado pela energia relativa de superfície de cada face ou faceta deste⁶⁷. No entanto, tem sido observado que argumentos puramente termodinâmicos não são suficientes para explicar a forma de uma variedade de nanopartículas recentemente obtidas.⁶⁸ Dois novos fatores atualmente fortemente considerados, para o entendimento do mecanismo de crescimento de cristais, relacionam-se intimamente com: i) a concentração dos “monômeros”, por exemplo, íons metálicos, na solução; e ii) a presença de agentes direcionadores de crescimento.

Das formas possíveis para nanopartículas, a esférica é a mais estável forma termodinamicamente. Contudo, em função da concentração de monômeros em solução outras formas podem ser obtidas. Por exemplo, foi verificado que com o aumento da concentração de monômero na solução, partículas de CdSe na forma de esferas, bastões e estrelas podem ser obtidas.⁶⁷

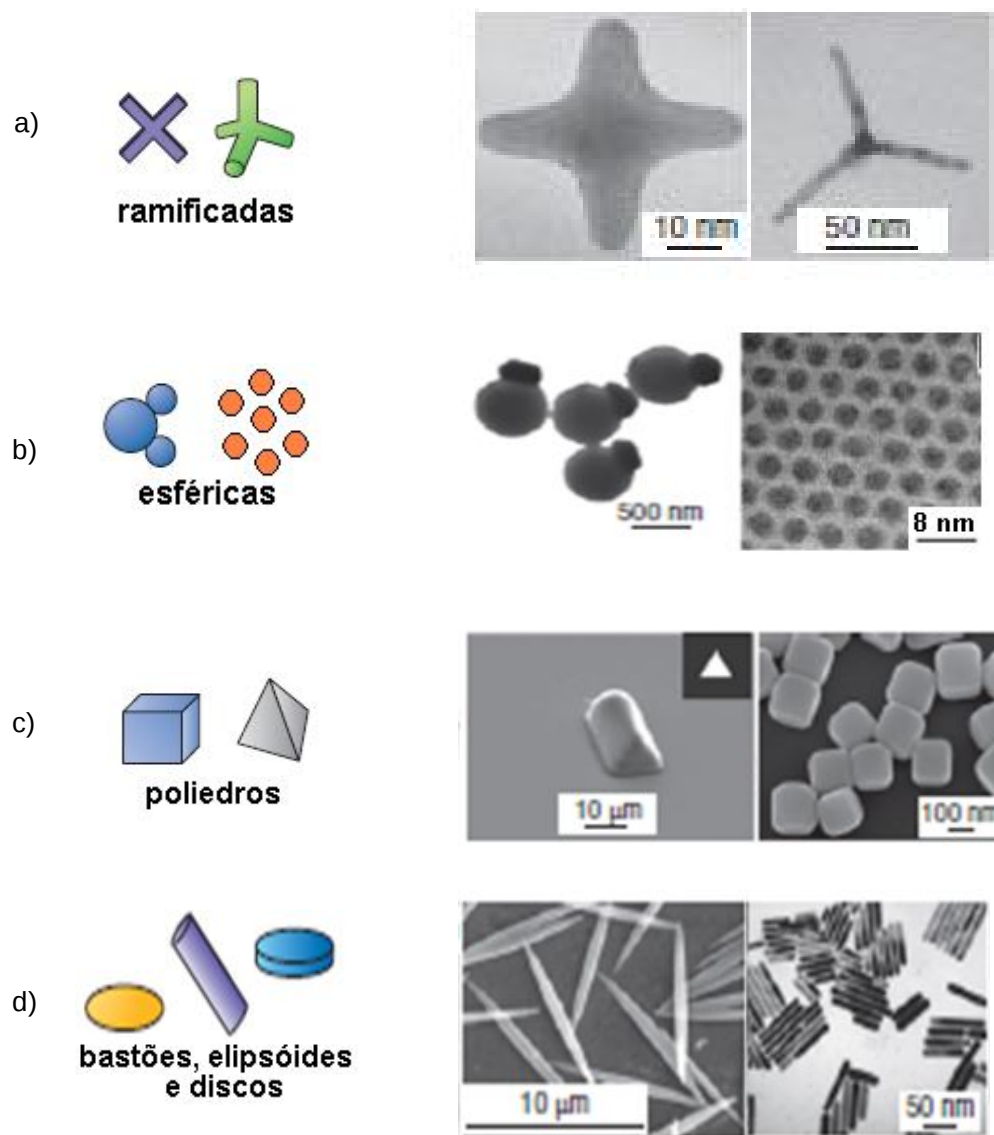


Figura 1.12 Exemplos representativos de partículas anisotrópicas. a) as partículas ramificadas incluem tetrápodes de ouro e CdTe; b) partículas esféricas de ouro e cobalto c) poliedros ou estruturas facetadas: prisma triangular polimérico e cubos de prata; d) elipsóides ,bastões e discos: polímero látex e bastões de ouro. Figura adaptada da ref. 65.

Certos tipos de nanoclusters com morfologia e número de átomos (números mágicos) definidos são normalmente detectados no estágio de nucleação. Tais clusters apresentam um mínimo (poço) de potencial químico,

pois possuem uma configuração de camada fechada (Figura 1.13). Essas estruturas nanocristalinas “mágicas”, formadas durante a etapa de nucleação, desempenham papel fundamental no crescimento de estruturas anisotrópicas.

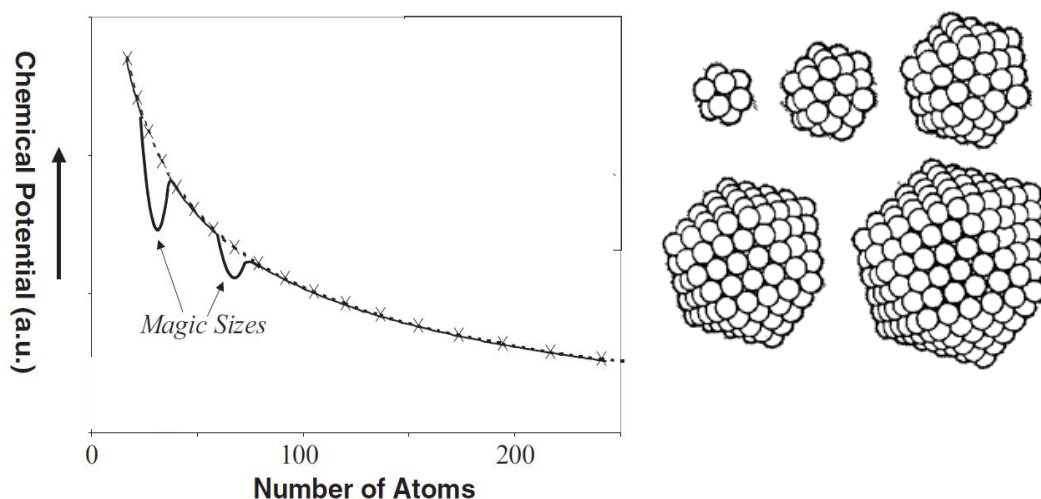


Figura 1.13 Gráfico ilustrativo mostrando a relação de tamanho do cluster com seu potencial; b) cluster contendo número mágico de átomos (13, 55, 147, 309, 561,...). Figura adaptada da ref. 67.

De posse de núcleos com facetas bem definidas e com uma concentração de monômeros extremamente elevada, existe a possibilidade de gerar estruturas em estrela, pois cada faceta poderia crescer independentemente. Concentrações altas a moderadas conduziram a estruturas alongadas, visto que a concentração de monômero no meio é capaz de suprir o crescimento preferencial de apenas uma faceta. Finalmente, sob concentrações baixas, o baixo potencial químico do meio é capaz apenas de diminuir o alto potencial da superfície das partículas, fazendo com que o cristal cresça de forma mais homogênea (Figura 1.14).

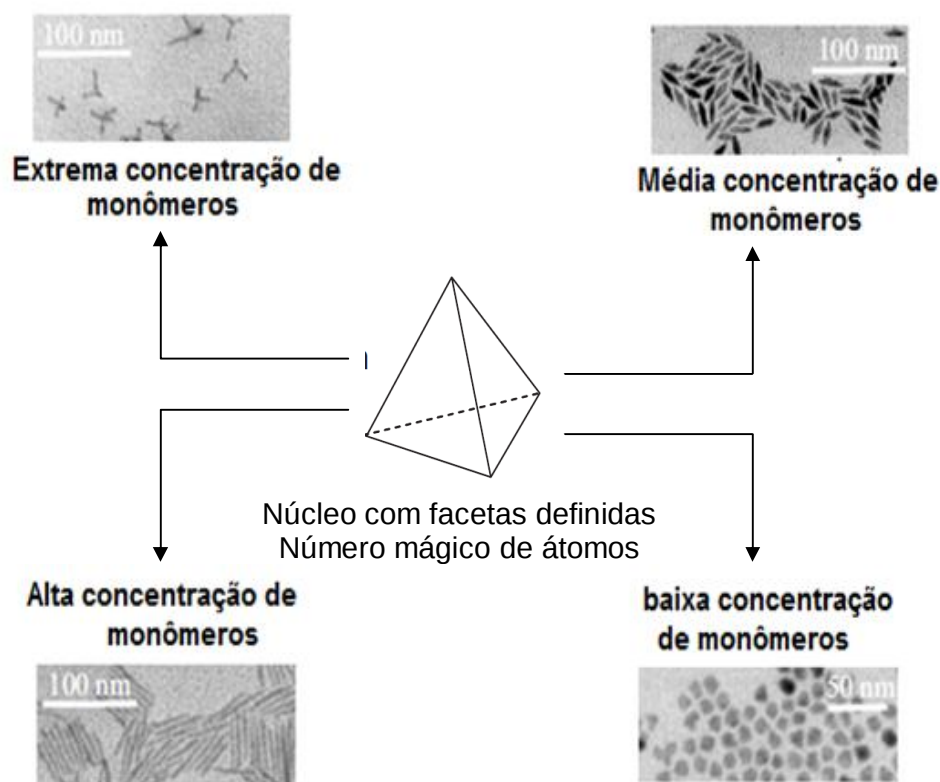


Figura 1.14 Quatro formas de crescimento de nanocristais em função da concentração de monômero no meio. Figura adaptada da ref. 67.

Até o momento discutiu-se dois estágios necessários para a formação de nanopartículas. O primeiro é a nucleação e o segundo o crescimento por adição molecular (adição de monômeros). O terceiro estágio de crescimento é denominado estágio de maturação (Figura 1.15). Nessa etapa, após cessar o crescimento das partículas por esgotamento de monômeros, um processo intraestrutural, de rearranjos atômicos, que depende muito do tempo, dá-se início, tendendo a formação de estruturas energeticamente mais estáveis, com baixo potencial de superfície, por exemplo, partículas de forma esférica.⁶⁷ No caso de sistemas com baixas concentrações, este estágio de maturação é rapidamente atingido.

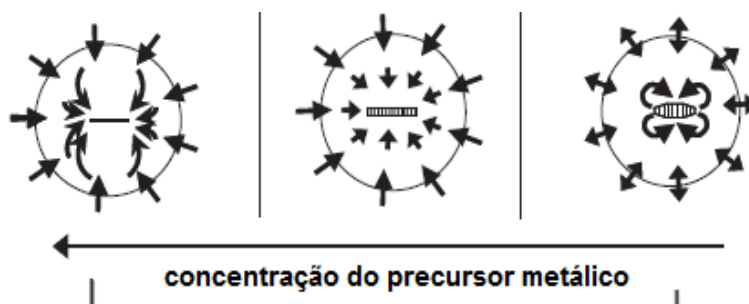


Figura 1.15 Três estágios de crescimento de nanocristais alongados a diferentes concentrações de monômero. Figura adaptada da ref. 67.

A essa altura desse tópico, cabe citar que, além dos fatores citados anteriormente (tais como a concentração de reagentes, tempo, agentes redutores e precursores metálicos), é possível controlar a forma e o tamanho de nanopartículas, empregando agentes direcionadores de crescimento. Estes agentes interagem com determinados planos (facetas) em detrimento de outros, levando a formação de partículas anisotrópicas. Esse assunto será mais bem abordado no próximo tópico.

Para concluir esse tópico, é importante mencionar que a formação e crescimento de nanocristais é um processo altamente cinético e por este fator, qualquer nanocristal pode ter o seu processo de crescimento direcionado ou cessado por meio de modificações nas condições de síntese.⁶⁹ Sendo necessário um estudo sistemático de todo mecanismo de crescimento de nanocristais coloidais.

1.6 Síntese de nanobastões de ouro

As sínteses e utilização de partículas anisotrópicas como nanobastões de ouro têm recebido considerável atenção da comunidade científica, pois tais partículas podem ser obtidas com um bom grau de controle morfológico e diferentes razões comprimento/espessura. O que permite obter diferentes propriedades (principalmente ópticas) para um mesmo material.

Os principais métodos de síntese de nanobastões de ouro baseiam-se praticamente em métodos por via úmida.⁷⁰ Esses métodos envolvem processos típicos de crescimento de nanopartículas. Em geral, têm como primeira etapa a

redução do precursor metálico em solução, normalmente $[\text{AuCl}_4^-]$, que inicialmente forma clusters pequeníssimos clusters subnanométricos (nucleação). Logo em seguida, outros átomos de Au reduzidos se juntam a essas partículas, conduzindo partículas maiores (crescimento). A aglomeração das partículas é evitada pela adição de agentes estabilizantes. A concentração dos reagentes, temperatura e pH influenciam a cinética de nucleação, crescimento e, portanto, o controle sobre o tamanho, forma e estrutura das nanopartículas coloidais de ouro a serem obtidas.⁷¹

Os métodos de síntese por via úmida podem ser agrupados em três metodologias principais: i) preparação por molde; ii) eletroquímica; e iii) mediada por semente. Estas serão individualmente abordadas de forma genérica nas seções a seguir.

1.6.1 Método de molde

O método de molde para a síntese de nanobastões de ouro baseia-se na deposição eletroquímica de Au dentro de nanoporos de polycarbonato⁷² ou em moldes de membranas de alumina⁷³. Martin e colaboradores^{73,74} mostraram que alterando a proporção do nanocilindros de Au/alumina o material pode ser opticamente transparente no visível ou apresentar diferentes cores.^{75,76} Inicialmente, o método de molde foi utilizado para a obtenção de eletrodos microscópicos, depositando ouro em uma membrana de polycarbonato por métodos eletroquímicos.⁷⁷ Posteriormente, essa metodologia foi aplicada não só para a síntese de nanocompósitos, mas também para a redispersão dos nanobastões de ouro sintetizados.^{78,79} O método resume-se a pulverização inicial de uma pequena quantidade de Ag ou Cu sobre o molde para fornecer um filme condutor para eletrodeposição (fase I da Figura 1.16). Posteriormente, é depositado Au nos nanoporos de alumina (fase II da Figura 1.16). A próxima etapa envolve a dissolução seletiva, do molde e do filme de Cu ou Ag, na presença de um polímero estabilizador como polivinilpirrolidona (PVP) (fases III e IV da Figura 1.15). Na última etapa, as nanobastões são dispersos na água ou em solventes orgânicos por meio de sonicação ou agitação (fase V da Figura 1.16).

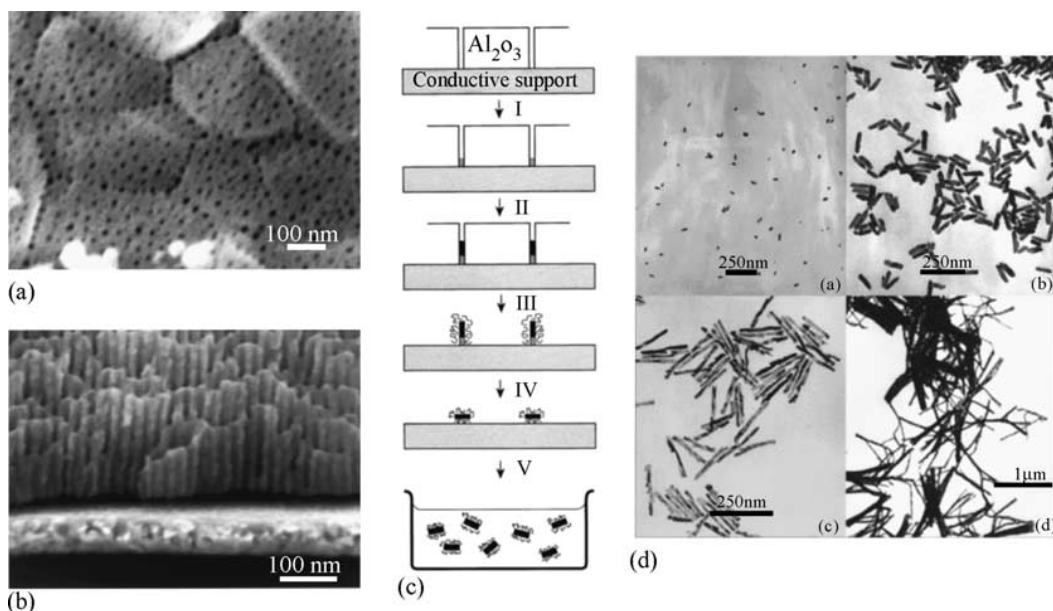


Figura 1.16 (a e b) Imagens de FEG-MEV de uma membrana de alumina; (c) representação esquemática das fases sucessivas, durante a formação dos nanobastões de ouro, através do método molde (d) micrografias de MET dos nanobastões de ouro obtidas pelo método molde. Figura adaptada da ref.70.

O diâmetro das nanopartículas de ouro, assim sintetizados, coincide com o diâmetro dos poros da membrana de alumina. Por esse método, nanobastões de ouro com diâmetros diferentes podem ser preparados com o controle do diâmetro dos poros do molde.^{80,81} Além disso, o comprimento dos nanobastões pode ser controlado através da quantidade de ouro depositada nos poros do molde.⁸² Diversos materiais como moldes já foram empregados com sucesso na síntese de nanotubos de ouro.^{83,84,85} Muitos compósitos nanoestruturados, contendo formas tubulares também foram obtidos por essa metodologia.^{86,87,88,89} A limitação fundamental desse método é o rendimento do processo, pois apenas monocamadas de nanobastões podem ser produzidas por vez.

1.6.2 Método eletroquímico

Uma rota eletroquímica eficiente (sem a utilização de molde) para a formação de nanobastões de ouro foi primeiramente apresentada por Wang e

colaboradores em 1997.^{90,91} Para a elaboração dessa metodologia, seu grupo baseou-se em trabalhos anteriores sobre a síntese eletroquímica de clusters de metais de transição dentro de micelas reversas em solventes orgânicos.⁹²

A síntese é realizada dentro de uma simples célula eletroquímica, como indicado na Figura 1.17. Uma placa de metal (normalmente 3,0 centímetros × 1,0 cm × 0,05 cm) é usada como ânodo de sacrifício, enquanto que o cátodo é uma placa de platina com dimensões semelhantes. Ambos os eletrodos estão imersos em uma solução eletrolítica, contendo os surfactantes catiônicos brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e, em menor quantidade, o brometo de tetradodecilamônio (TCAB), este último com caráter mais hidrofóbico. O CTAB e o TCAB não atuam apenas como eletrólitos, mas também como estabilizadores de nanopartículas para evitar a sua agregação.

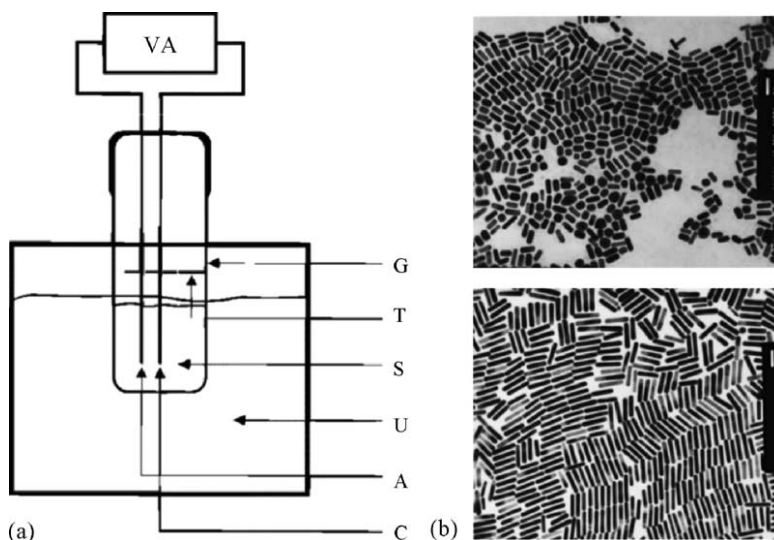


Figura 1.17 (a) Esquema ilustrando a célula eletrolítica empregada para a preparação de nanobastões de ouro através do método eletroquímico, onde VA é a fonte de alimentação; G é a parede vítrea da célula eletroquímica; T é o espaçador de teflon; S é o suporte do eletrodo; U é o banho de ultrassom; A é o ânodo; e C é o cátodo. (b) Micrografias de TEM de nanobastões de ouro com diferentes razões de comprimento/espessura. A imagem superior apresenta razão de 2,7 e a inferior de 6,1. As barras de escala representam 50 nm. Figura adaptada da ref.70.

A célula eletrolítica contendo a solução mista é então colocada dentro de um banho de ultrassom a 36 °C. Antes da eletrólise, quantidades adequadas de acetona e hexano são adicionadas à solução eletrolítica. Segundo os

autores, a acetona é utilizada para perturbar a estrutura de micela do CTAB, facilitando a incorporação do TCAB (cossurfactante) na estrutura da micela. Por outro lado, o cicloexano é necessário para induzir a formação das respectivas micelas com formas mais alongadas.⁹³ Durante a eletrólise (30 min) a corrente é controlada (3 mA) e o ânodo de ouro é lentamente consumido, formando íons $[\text{AuBr}_4]^-$. Estes, se complexam aos surfactantes catiônicos e migram para o cátodo, onde a redução ocorre. Não está claro no presente se nucleação ocorre na superfície do cátodo, ou dentro das micelas. A sonicação, segundo os autores, é necessária para separar os bastões formados na superfície do eletrodo. Os autores, também observaram que a presença de uma placa de prata na solução eletrolítica é importante determinar o comprimento dos bastões. De toda forma, o mecanismo de crescimento e o papel dos íons Ag^+ no meio permanece, todavia, fonte de muita discussão entre pesquisadores.⁷⁰

1.6.3 Método mediado por semente

O crescimento de partículas mediado por semente é conhecido desde 1920, mas só recentemente que esse método está sendo empregado de forma mais ampla para a obtenção de nanopartículas. Isso se deve ao fato desse método gerar nanopartículas com excelente controle de tamanho e forma. De forma geral, o método consiste na síntese de nanopartículas bastante pequenas ($< 4 \text{ nm}$) que posteriormente sofrem crescimento com a adição de maior quantidade de monômeros.

Natan e colaboradores desenvolveram, no início dos anos 1990, uma metodologia, diferencial para a época, de geração de nanopartículas esféricas de ouro mediado por sementes.^{94,95} O método por eles desenvolvido consiste na redução catalítica de Au(III) com hidroxilamina. Em outras, esse fraco agente redutor permite a redução de íons Au(III) somente quando em contato com a superfície metálica de nanopartículas de ouro pré-formadas. Com esse método, os autores produziram nanopartículas esféricas de ouro monodispersas, com tamanhos que variavam de 20 a 100 nm, em função das condições de reação empregadas. Além disso, verificaram que com certas concentrações de hidroxilamina levavam-se a formação de uma população de

nanopartículas alongadas (5-10%).^{70,96} Essa última observação inspirou pesquisadores a utilizarem surfactantes neutros ou catiônicos para proporcionar um crescimento diferencial das nanopartículas,^{92,97,98} tanto por métodos eletroquímicos (seção anterior, 1.6.2) quanto por métodos mediados por semente.

Em meios não aquosos, surfactantes com óxido de tetraoctilfosfina e ácido oléico foram usados para a produção de nanobastões de cobalto na direção paralela aos planos {101}.⁹⁹ Em meios aquosos, CTAB se tornou um dos mais agentes de direcionamento de crescimento mais comumente usados para metais como ouro¹⁰⁰ e prata¹⁰¹.

Diversos mecanismos de crescimento^{102,103,104,105} concordam em afirmar que o uso do surfactante CTAB limita este crescimento e direciona a formação das nanopartículas de ouro por adsorção preferencial a uma faceta do cristal (Figura 1.18). Nikoobakht e El-Sayed¹⁰⁶ ainda modificaram o método, utilizando uma mistura de CTAB e um cossurfactante, cloreto benzildimetilhexadecilammonium (BDAC). Eles relataram que o uso binário de surfactantes promove uma melhora na uniformidade nos bastões gerados, além de um maior rendimento na produção dos mesmos.

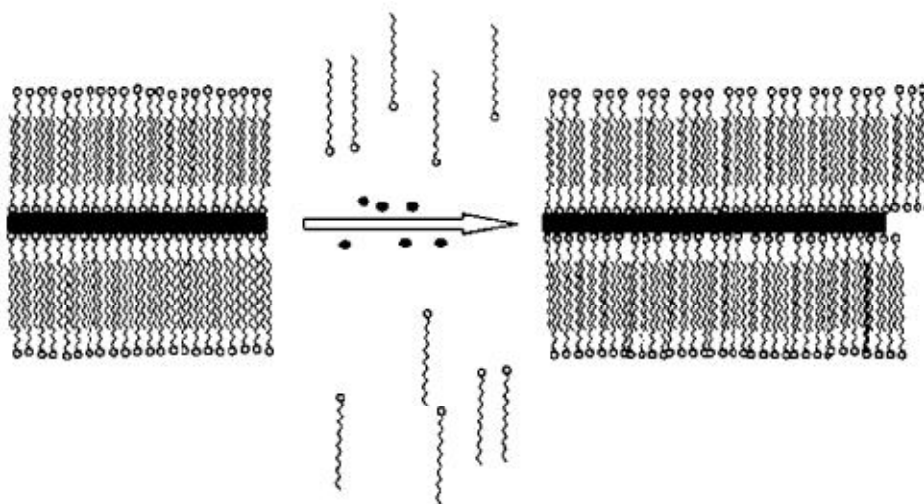


Figura 1.18 Representação esquemática da formação dos nanobastões (retângulo preto) direcionada pela bicamada de CTAB (estruturas onduladas) através da adsorção preferencial por uma das facetas do cristal. Figura adaptada da ref.70.

Como é possível verificar, a síntese de bastões, apesar de hoje ser bastante controlada, podendo obter bastões com as mais diversas razões comprimento/espessura, todavia carece de um maior entendimento sobre os mecanismos geração de tais estruturas. É nesse contexto que essa dissertação está inserida. Os estudos de revisão bibliográfica, bem como os resultados experimentais e discussões realizados nesse trabalho (que serão apresentados nos próximos capítulos) visam colocar um pouco mais luz nesse fascinante tema de pesquisa.

1.7 Referências

- 1 Zarbin, A. J. G.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1469.
- 2 Paoli, M. De P.; *QNEsc Ed. Especial* **2001**, 5.
- 3 El-sayed, M. A.; Narayanan, R.; Chen, X.; Burda, C.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025.
- 4 Schmid, G.; *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley, Weinheim, **2004**.
- 5 Toma, H. E.; Bonifácio, L. S.; Anaissi, F. J.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 897.
- 6 Kreibig U., Vollmer M.; *Optical properties of Metal clusters*, Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York, **1995**.
- 7 Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.; *Nano Today* **2007**, 2(1),18.
- 8 Murphy, C. J.; *Science* **2002**, 289, 2139.
- 9 Mohanraj, V.J.; Chen, Y.; *Trop J Pharm Res* **2006**, 5(1), 561.
- 10 Durán, N.; Marcato, P. D.; Teixeira, Z.; *Nanotecnologia e nanobiotecnologia: Conceitos básicos*. Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes, SP, Brasil, **2007**.
- 11 Ozin, G.A.; *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- 12 Zanchet, D.; Hall, B. D.; Ugarte, D.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11013.
- 13 Zanchet, D.; Moreno, M. S.; Ugarte, D.; *Phys. Review. Letters* **1999**, 82, 5277
- 14 <http://utsusemi.nims.go.jp/english/kids>, acessado em dezembro de **2009**.
- 15 Zhang, S.; Kou, X.; Yang, Z.; Shi, Q.; Stucky, G. D.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C.; *Chem. Commun.* **2007**, 18, 1816.
- 16 Hu, X.; Dong, S.; *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1279.
- 17 Ring, T. A.; *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*; Academic Press: San Diego, CA, **1996**.
- 18 Nielsen, A. E.; *Kinetics of Precipitation*; Pergamon Press: Oxford, 1964.
- 19 Dirksen, J. A.; Ring, T. A.; *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 2389.
- 20 Tromp, R. M.; Hannon, J. B. *Surf. Rev. Lett.* **2002**, 9, 1565.
- 21 Karpinski, P. H.; Wey, J. S.; In *Handbook of Industrial Crystallization*, 2nd ed.; Myerson, A. S., Ed.; Butterworth-Heinemann: Stoneham, MA, **2001**.
- 22 Blackadder, D. A.; *Chem. Eng.* **1964**, CE303.
- 23 Füredi-Milhofer, H.; *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 2041.
- 24 Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.
- 25 Jacob, D. G.; Bishnu, P. K.; Eugene, R. J.; *Am. Chem. Soc* **2007**, 129, 11653.

- 26 Gould, P.; *Mater. Today* **2004**, 7(2), 36.
- 27 Pereira, F.C.; Zanon M. V. B.; Moretto, L. M.; Ugo, P. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1550.
- 28 Schmid, G.; *Strem Chem.* **2009**, XXIV, 3
- 29 Enüstün, B. V.; Turkevich, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317.
- ³⁰ Edwards, P. P.; Thomas, J. M.; *Angew. Chem. Int.* **2007**, 46, 5480.
- 31 Faraday, M.; *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, **1857**.
- 32 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, DJ; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- 33 Mortier, T.; Doctoral Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, **2006**
- 34 Daniel, M.C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293.
- 35 Brust, M.; Fink, J.; Bethel, D.; Schiffrin, D.J.; Kiely, C.; *Chem. Comm.* **1995**, 1655.
- 36 Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
37. Silva, E. C. ; Silva, M. G. A.; Meneghetti, S. M. P. ; Machado, G. ; Alencar, M. A. R. C. ; Hickmann, J. M.; Meneghetti, M. R.; *J. of Nanop. Res.* **2008**, 10, 201.
- 38 Cavalcante, E. *Síntese e propriedades ópticas de sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona*. Defesa de mestrado, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas; **2008**
- 39 Gong, J.; Mullins, C. B.; *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42(8), 1063.
- 40 Huang, Y.; Duan, X.; Lieber, C. M.; *Science* **2001**, 291, 630.
- 41 Law, M.; Sibuly, D. J.; Johnson, J. C.; Goldberger, J.; Saykally, R. J.; Yang, P. *Science* **2004**, 305, 1269.
- 42 Kelly, K. L.; Eduardo, C.; Zhao, L. L.; , George, C. S.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (3), 668.
- 43 Gruner, M. E.; Rollmann, G; Hucht, A.; Entel, P.; *Adv. in Solid State Phys.* **2008**, 47, 117.
- 44 Katz, E.; Willner, I.; *Angew. Chm. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 6042.
- 45 Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13857.
- 46 Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, 277, 1078.

- 47 Grubisha, D. S.; Lipert, R. J.; Park, H. Y.; Driskell, J.; Porter, M. D.; *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5936.
- 48 Sperling, R. A.; Gil, P. R.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W. J.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1896
- 49 Jennings, T.; Strouse, G.; *Springer Science* **2007**, 620,34
- 50 Huang, X. H.; Jain P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed M. A.; *Nanomedicine* **2007**, 2, 681
- 51 Sokolov, K.; Aaron, M. F.; Pavlova, I.; Malpica, A.; Lotan, R.; Kortum, R. R.; *Cancer Res.* **2003**, 63, 1999
- 52 Govorov, A. O.; Zhang, W.; Skeini, T; Richardson, H.; Lee, J.; Kotov, N. A.; *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, 1, 84
- 53 Pissuwan, D.; Valenzuela, S. M.; Cortie, M. B.; *Trends Biotechnol.* **2006**, 24, 62.
- 54 Maltzahn, G.; Centrone, A.; Park,J.; Ramanathan, R.; Sailor, M. J.; Hatton, T. A.; Bhatia, S. N.; *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3175.
- 55 Kumar, S.; Harrison, N.; Kortum, R. R.; Sokolov, K.; *Nano Lett.* **2007**, 7, 1338.
- 56 Choi, M.; Stanton-Maxey, K. J.; Stanley, J. K.; Levin, C. S.; Bardhan, R.; Akin, D.; Badve, S.; Sturgis, J.; Robinson, J. P.; Bashir, R.; Halas, N. J.; Clare, S. E.; *Nano Lett.* **2007**, 7, 3759.
- 57 Li, J.; Wang, X.; Wang, C.; Chen, B.; Dai, Y.; Zhang, R.; Song, M.; Lv, G.; Fu, D. X.; *Chem. Med. Chem.* **2007**, 2, 374.
- 58 Sun, Y.; Xia, Y.; *Science* **2002**; 298, 2176.
- 59 Milliron D.J.; Highes, S.M.; Cui, Y.; Manna, L.; Li, J.; Wang, L.; *Alivisatos AP. Nature* **2004**, 430,190.
- 60 Ahmadi, T.S.; Wang, Z.L.; Green, T.C.; Henglein, A.; El-Sayed, M.A.; *Science* **1996**; 272,1924.
- 61 Jin, R.; Cao, Y.; Hao, E.; Metraux G. S.; Schartz, G.C.,; Mirkin, C.A.; *Nature* **2003**, 425, 487
- 62 (a) Jiang, X.C.; Brioude, A.; Pileni, M. P.; *Colloids Surf A, Physicochem Eng Asp* **2006**, 277, 201
- (b) Niidome, Y.; Nishioka, K.; Kawasaki, H.; Yamada, S.; editors. *Colloids Surf A Eng Asp*, **2005**, 257–258, 161
- 63 Burt, J.L.; Elechiguerra, J.L.; Reyes, J. G.; Montejano, J. M. C.; Jose-Yacaman, M. J.; *Cryst Growth* **2005**; 285, 681.
- 64 Yin, Y.; Rioux, R.M.; Erdonmez, C.K.; Hughes, S.; Somorjai, G.A.; *Alivisatos AP. Science* **2004**, 304, 711.
- 65 Nature materials, VOL 6 08/2007 <http://www.nature.com/naturematerials>

- 66 Mullin, J. W.; *Crystallization*, 4^a ed.; Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, Woburn, MA **2001**.
- 67 Peng, X.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 459.
- 68 Peng, X.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 334.
- 69 Wang, Z.L.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153
- 70 Juste, J. P.; Santos, I. P.; Marzán, L.M.L.; Mulvaney, P.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870
- 71 Sharma, V.; Park, K.; Srinivasarao, M.; *Materials Science and Engineering R* **2009**, *65*, 38
- 72 Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russel, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126.
- 73 Martin, C.R.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739
- 74 Foss Jr, C.A.; Hornyak, G.L.; Stockert, J.A.; Martin, C.R.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7497
- 75 Foss Jr., C.A.; Hornyak, G.L.; Stockert, J.A.; Martin, C.R.; *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 135
- 76 Foss Jr., C.A.; Hornyak, G.L.; Stockert, J.A.; Martin, C.R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2963
- 77 Penner, R.M.; Martin, C.R.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2625
- 78 Van der Zande, B. M. I.; Boehmer, M.R.; Fokkink, L.G.J.; Schoenenberger, C.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 852
- 79 Cepak, V.M.; Martin, C.R.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9985
- 80 Hulteen, J.C.; Martin, C.R.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1075.
- 81 Jirage, K.B.; Hulteen, J.C.; Martin, C.R.; *Science* **1997**, *278*, 655
- 82 Van der Zande, B. M. I.; Boehmer, M.R.; Fokkink, L.G.J.; Schoenenberger, C.; *Langmuir* **2000**, *16*, 451.
- 83 Schoenenberger, C.; van der Zande, B.M.I.; Fokkink, L.G.J.; Henny, M.; Schmid, C.; Krueger, M.; Bachtold, A.; Huber, R.; Birk, H.; Staufer, U.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5497.
- 84 Hou, Z.; Abbott, N.L.; Stroeve, P.; *Langmuir* **2000**, *16*, 2401.
- 85 Wirtz, M.; Martin, C.R.; *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 455
- 86 Cepak, V.M.; Hulteen, J.C.; Che, G.; Jirage, K.B.; Lakshmi, B.B.; Fisher, E.R.; Martin, C.R.; Yoneyama, H.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1065.
- 87 Cepak, V.M.; Hulteen, J.C.; Che, G.; Jirage, K.B.; Lakshmi, B.B.; Fisher, E.R.; Martin J. *Mater. Res.* **1998**, *13*, 3070.
- 88 Sun, Y.; Wiley, B., Li, Z.Y.; Xia, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9399.
- 89 Sun, Y.; Xia, Y.; *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 264

- 90 Chang, C.-L.; Lee, C.R.C.; Wang, J.; *Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6661
- 91 Chang, S. S.; Shih, C.W.; Chen, C. D.; Lai, W.C.; Wang, C.R.C.; *Langmuir* **1999**,15, 701.
- 92 Reetz, M. T.; Helbig, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- 93 Toernblom, M.; Henriksson, U.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6028
- 94 Mulvaneyl, P.; Giersig, M.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7061
- 95 Giersig, M.; Henglein, A.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6931
- 96 Brown, K.R.; Walter, D.G.; Natan, M.J.; *Chem. Mater.* **2000**,12, 306.
- 97 Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- 98 Leif. O.; Brown, L. O.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 882.
- 99 Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, 291, 2115.
- 100 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065
- 101 Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; *Chem. Commun.* **2001**, 617
- 102 Gai, P.L.; Harmer, M.A.; *Nano Letters* **2002**, 2, 771
- 103 Liu, M.Z.; Guyot-Sionnest, P.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22192.
- 104 Johnson, C.J.; Dujardin, E.; Davis, S.A.; C.J. Murphy, S. Mann, *J. Mater. Chem.* 12,2002, 1765–1770
- 105 Gao, J.X.; Bender, C.M.; Murphy, C.J. *Langmuir* 2003, 19, 9065
- 106 Nikoobakht B.; El-Sayed, M.A. ;*Chem. Mater.* 1997.

Capítulo 2

Óptica Não Linear – Considerações básicas

Capítulo 2

Óptica Não Linear – Considerações básicas

2.1 Óptica não linear

O primeiro efeito óptico não linear foi observado experimentalmente em 1875 pelo físico escocês John Kerr. Tal fenômeno é hoje conhecido como efeito Kerr. Contudo, estudos sistemáticos de óptica não linear só se tornaram possíveis após 1960 com a invenção do laser (“Light amplification by stimulated emission of radiation”).¹

A óptica não linear é a área da física que estuda a interação da matéria com campos eletromagnéticos de alta intensidade, ou seja, campos ópticos com amplitudes comparáveis aos campos atômicos.^{2,3} Mais especificamente, estuda mudanças na matéria induzidas por luz com alta intensidade, tais como, alterações que provocam a mudança do índice de refração do meio.⁴

O campo eletromagnético da luz incidente pode interagir com os elétrons de um determinado material, em geral com aqueles elétrons mais afastados dos núcleos atômicos. Contudo, para a observação de propriedades ópticas não lineares há a necessidade de se empregar uma luz com propriedades especiais, tais como grande coerência espacial e temporal, unidirecionalidade e monocromaticidade como a luz proveniente de um laser. Quando a luz incidente aplicada vem de fontes como lâmpadas e similares (luz térmica),

suas propriedades não causam uma perturbação significativa para gerar um comportamento não linear. Neste caso, a intensidade do campo elétrico da radiação é menor que a existente entre os átomos do meio, o qual é de aproximadamente 300 MV/cm. Neste caso, as cargas se comportam como osciladores harmônicos e a polarização induzida (P) tem um comportamento linear em função da amplitude.⁵ Porém, ao incidir uma luz coerente de alta intensidade sobre um material dielétrico, as cargas do meio se comportam como osciladores não harmônicos e a *polarização* poderá ter outras componentes de frequência além das presentes no campo incidente. A susceptibilidade elétrica χ do material no entanto não será um fator independente do campo elétrico E , mas sim uma soma de tensores que representaremos por $\chi(E)$. Desta forma podemos escrever: .⁶

$$\vec{P} = \chi(E)\vec{E} \quad \text{eq. 2.1 ,}$$

Pesquisas na área de óptica não linear encontram grande aplicabilidade em fotônica, cujo principal objetivo é dominar os fenômenos ópticos que permitam a manipulação dos fótons em dispositivos, tal como ocorre com elétrons na eletrônica.⁷ Existem vários efeitos ópticos não lineares com potencial para aplicação em tais dispositivos. Encontra-se também dispositivos ópticos, como conversores de frequências de luz laser e moduladores, cujo funcionamento é baseado em fenômenos ópticos não lineares.⁸ Cabe salientar, que a área de materiais óticos está intimamente ligada às pesquisas de óptica não linear e fotônica, visto que a busca de novos materiais com propriedades ópticas não lineares maiores e respostas mais rápidas é necessária para implementar novos dispositivos.⁹

Segundo a plataforma virtual “ISI Web of Knowledge” (“Institut for Scientific Information”) em fevereiro de 2010, os estudos de óptica não linear aumentaram consideravelmente nos últimos dois anos (Tabela 2.1), com trabalhos publicados nas mais diversas áreas (Tabela 2.2).

Tabela 2.1 - Estudos de não linearidade óptica nos últimos dois anos segundo o diretório ISI Web of Knowledge para a palavra chave “nonlinear optical” nos últimos cinco anos (19/02/2010).

Field: Publication Year	Record Count	% of 1000	Bar Chart
2009	698	69.8000 %	
2008	228	22.8000 %	
2010	74	7.4000 %	
Field: Publication Year	Record Count	% of 1000	Bar Chart

Tabela 2.2 - Análise dos resultados no diretório ISI Web of Knowledge em fevereiro de 2010 para a palavra chave “nonlinear optical” nos últimos cinco anos (19/02/2010)

Field: Subject Area	Record Count	% of 500	Bar Chart
PHYSICS	181	36.2000 %	
CHEMISTRY	175	35.0000 %	
OPTICS	167	33.4000 %	
MATERIALS SCIENCE	118	23.6000 %	
ENGINEERING	97	19.4000 %	
INSTRUMENTS & INSTRUMENTATION	72	14.4000 %	
POLYMER SCIENCE	38	7.6000 %	
SPECTROSCOPY	29	5.8000 %	
SCIENCE & TECHNOLOGY - OTHER TOPICS	23	4.6000 %	
CRYSTALLOGRAPHY	10	2.0000 %	
Field: Subject Area	Record Count	% of 500	Bar Chart

2.2 Índice de Refração Não Linear

Um dos efeitos causados pelo campo elétrico associado ao intenso feixe do laser é a mudança do índice de refração do material em função da intensidade de acordo com a seguinte expressão:¹⁰

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad \text{eq. 2.2 ,}$$

onde n_0 e n_2 são, respectivamente, os índices de refração linear e não linear do meio e I é a intensidade da luz que se propaga no meio.

Para a maioria dos materiais os valores de n_2 são relativamente pequenos, da ordem de $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$. Por exemplo, o vidro comum apresenta tipicamente um n_2 dessa ordem de grandeza. Nesses casos, somente feixes de luz produzidos por lasers relativamente intensos, com intensidades da ordem de 1 GWcm^{-2} , podem produzir variações significativas no índice de refração. Assim, há um enorme número de trabalhos científicos que buscam produzir materiais com valores de n_2 mais elevados.

2.3 Medidas das Propriedades Ópticas Não Lineares - Técnica de Varredura Z

Há diversas técnicas de avaliação de n_2 de um determinado material, a mais simples e eficaz é conhecida como técnica de varredura Z (Z-scan). A técnica de varredura Z^{5,6} tem a vantagem de utilizar um arranjo experimental simples que produz medidas do índice de refração não linear (n_2) de um material óptico com alta sensibilidade

Essencialmente, a técnica consiste em propagar um feixe de laser de perfil gaussiano através de uma amostra do material sob investigação, a qual é transladada ao longo da direção de propagação da luz no eixo Z. Dessa forma, a amostra fica sujeita a diferentes perfis do feixe de laser (Figura 2.1) durante ao longo do eixo Z. Essa variação do perfil sobre a amostra é que permite medir os efeitos ópticos não lineares e avaliar a magnitude do índice de refração não linear do material analisado (Figura 2.2).^{11,12}

Quando a amostra se encontra em uma posição distante do foco, os efeitos não lineares não se manifestam de forma significativa, pois o feixe laser gaussiano não apresenta intensidades elevadas e, portanto, apenas efeitos lineares são observados. A eliminação destes efeitos lineares no resultado da medida é feita através do cálculo da razão entre potência transmitida na posição $z=0$ (foco) e a potência transmitida quando a amostra se encontra

longe do foco, onde não há a manifestação dos efeitos não lineares. Esta razão é denominada transmitância normalizada e é expressa por $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$. Desta forma, o resultado obtido em uma medida de varredura z é um gráfico da transmitância normalizada em função da posição da amostra. O nome *varredura z vem do fato da amostra ser movimentada ao longo do eixo z* . (Figura 2.3 A).

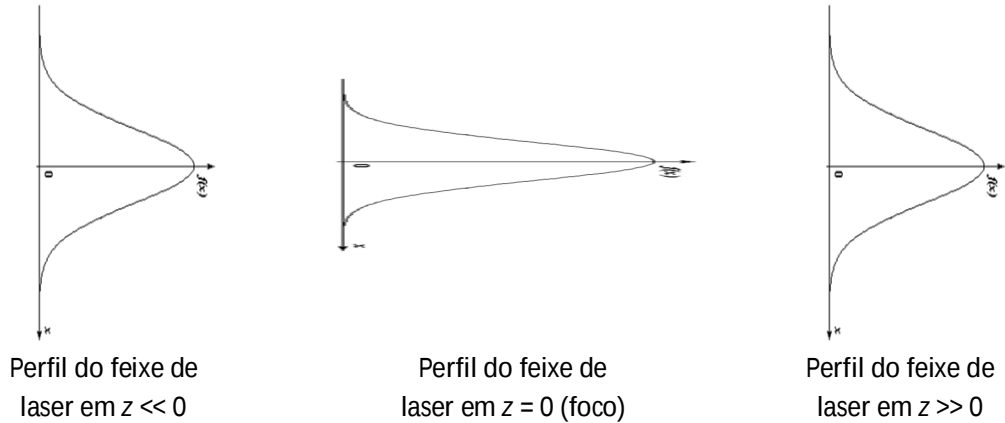


Figura 2.1 Diferentes perfis do feixe de radiação laser ao longo do eixo z .

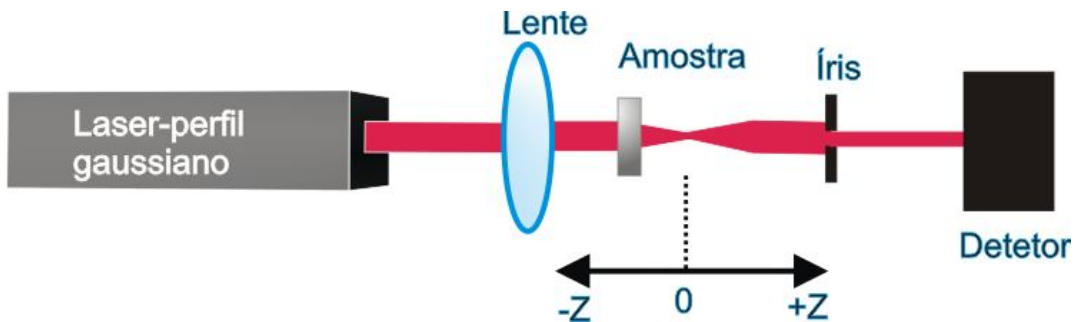


Figura 2.2. Esquema ilustrativo de um dispositivo de análise de n_2 por varredura z .

Considerando um material óptico com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$), a análise de Z -scan pode ser descrita da seguinte forma.¹³ Quando a amostra se encontra em uma posição distante do foco ($-z$ ou $+z$), o perfil do

feixe é de baixa intensidade e os efeitos não lineares podem ser desconsiderados (Figura 2.3 B-I). À medida que a amostra aproxima-se do foco, a intensidade do feixe aumenta e, por consequência, devido à dependência do índice de refração não linear com a intensidade (equação 2.2), a amostra altera a posição do plano focal do feixe, pois comporta-se como uma lente positiva ($n_2 > 0$), aproximando o plano focal (Figura 2.3 B-II) da mesma.

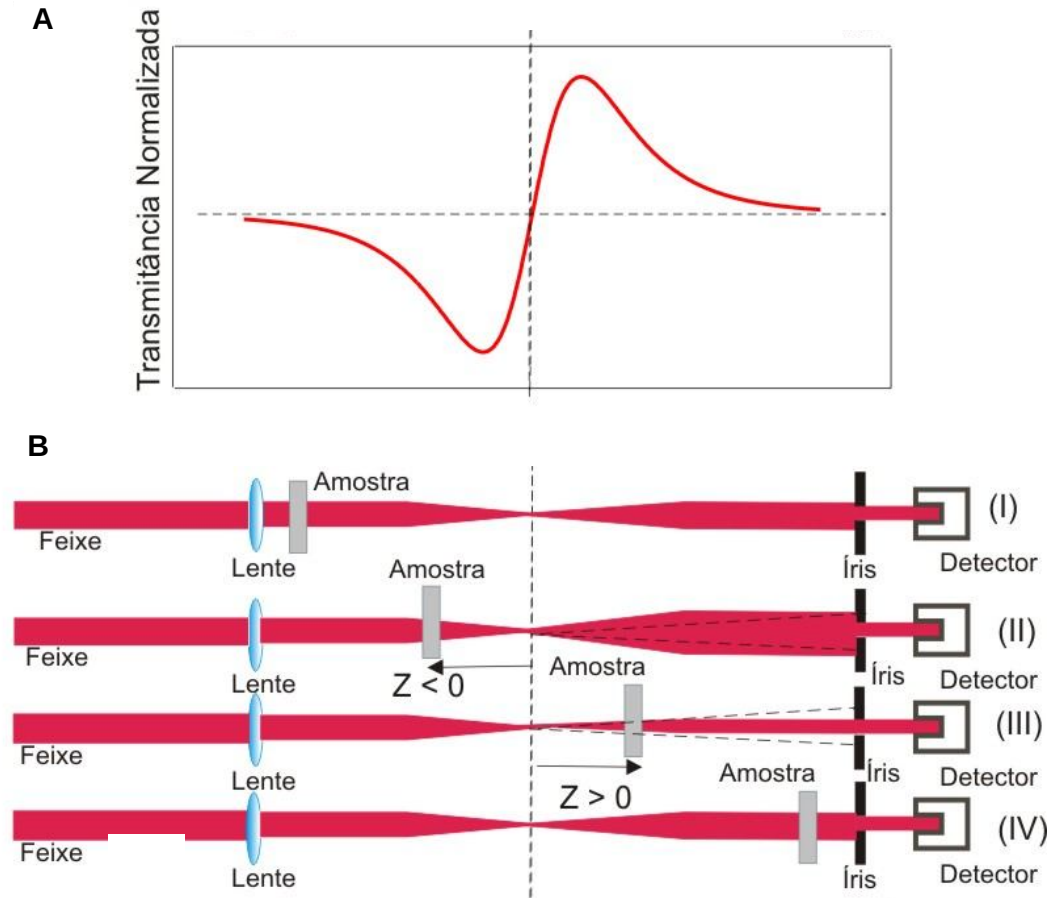


Figura 2.3 Ilustração da técnica Z-scan aplicada a um material óptico com índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$).

Quando a amostra encontra-se no foco da lente L ($z = 0$), a amostra comporta-se como uma lente muito fina, não alterando a transmitância na íris. Ao passar do plano focal da lente ($z > 0$), o efeito de autofocalização irá

diminuir a divergência do feixe, aumentando a transmitância normalizada (Figura 2.3 B-III). À medida que a amostra é afastada do plano focal, o efeito de autofocalização diminui em função da queda da intensidade do feixe, fazendo com que a transmitância normalizada tenda ao seu valor na ausência da refração não linear (Figura 2.3 B-IV).

Trabalhos desenvolvidos por Souza e colaboradores¹⁴ mostraram que sistemas coloidais a base de nanopartículas esféricas de ouro dispersas em óleo de mamona são capazes de apresentar significativas propriedades ópticas não lineares, com valores de n_2 da ordem de $10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{W}$.¹⁵ A avaliação das propriedades ópticas não lineares desse material foi realizada com sucesso empregando-se a técnica de varredura Z (Figura 2.4). Neste caso, foi possível observar que os sistemas apresentaram valores de $n_2 < 0$. É importante salientar que o óleo de mamona apresenta por si só um índice de refração não linear eletrônico, mas que ainda não foi determinado devido a sua pequena magnitude. A presença de pequenas quantidades de nanopartículas esféricas de ouro dispersas nesta matriz orgânica aumentou significativamente a não linearidade.¹⁵

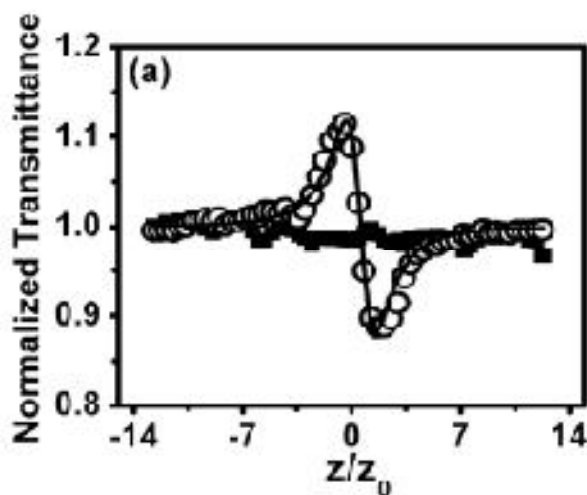


Figura 2.4 Curva de transmissão Z-scan obtida para uma amostra de colóide contendo nanopartículas de ouro em óleo de mamona. Os quadrados preenchidos formam a curva de transmissão para óleo de mamona e os círculos não preenchidos formam a curva de transmissão do colóide. Imagem obtida da referência 16.

Considerando as propriedades únicas dos nanobastões de ouro, preparamos novos materiais dispersando os mesmos em diferentes matrizes orgânicas. Estes materiais apresentaram respostas ópticas não lineares diferenciadas, que poderão ser eventualmente utilizadas na construção de dispositivos ópticos.¹⁶ No Capítulo 4 desse trabalho serão apresentados os resultados das medidas das propriedades ópticas não lineares de sistemas coloidais orgânicos contendo nanobastões de ouro.

2.4 Referências

- 1 Fraken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W. ; Weinreich, G.; *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- 2 Boyd, R. W.; *Nonlinear Optics*. San Diego: Academic Press Inc., **1992**
- 3 Baldwin, G.C.; *An Introduction to Nonlinear Optics*. Boston: Plenum Press Inc., **1969**
- 4 Mendoça, J. C.; Misoguti, L.; Dall'Agnol, F. F.; Zilio, S. C.; *Rev. Bras. de Ens. de Física* **1999**, 21(2), 272
- 5 Fowles, G. R.; *Introduction to Modern Optics*, New York: Holt, Rinehart, **1989**
- 6 Shen, Y. R.; *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons Inc., **1984**
- 7 Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195
- 8 Zyss, J.; *Molecular Nonlinear Optics: Material, Physics and Devices*. New York: Academic Press Inc.; **1994**
- 9 Sutherland, R.L.; *Handbook of Nonlinear Optics*. Basel: Marcel Dekker Inc.; **2003**
- 10 Mendoça, J. C.; Misoguti, L.; Dall'Agnol, F. F.; Zilio, S. C.; *Rev. Bras. de Ens. de Física*, **1999**, 21(2), 272
- 11 Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Van Stryland, E. W.; *Opt. Lett.* **1989**, 14(17), 955
- 12 Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, 26, 760
- 13 Cavalcante, E.; *Síntese e propriedades ópticas de sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona*. Defesa de mestrado, Universidade Federal de Alagoas; **2008**
- 14 da Silva, E. C.; da Silva, M. G. A.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Machado, G. ; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M. J. ; *Nanopart Res* **2008**,10, 201
- 15 Souza, R.F.; Alencar, M.A.R.C.; Silva, E.C. Meneghetti, M.R.; Hickmann, J.M.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 201902
- 16 Silva Jr., A. M. Da; Junqueira, G. M. A.; Dos Santos, H. F.; Carvalho, A. C. M.; *Quím. Nova* **2009**, 32

Capítulo 3

Parte Experimental

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Considerações iniciais

Três grupos de experimentos foram realizados durante este trabalho de dissertação de mestrado: i) síntese de nanobastões de ouro em meio aquoso; ii) estudo da cinética de formação dos nanobastões; e iii) transferência das nanopartículas em meio aquoso para matrizes orgânicas. Todos os experimentos foram realizados junto aos laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL), a exceção da preparação dos colóides de nanobastões de ouro em líquido iônico, estes realizados no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LMC/IQ/UFRGS). As caracterizações das nanopartículas e colóides foram realizadas nos laboratórios do GCaR/IQB/UFAL, a exceção das medidas de não linearidade óptica pela Varredura *Z-scan*, realizadas pelo grupo de Óptica e Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (OPTMA/IF/UFAL), das análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), estas realizadas no Centro de Tecnologia do Nordeste (CETENE, Recife, PE) e das determinações dos elementos por *Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)* realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.2 Materiais, solventes e reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes, com respectivos graus de pureza e procedência, ver Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes e solventes empregados nesse trabalho.

Reagente/Solvente	Procedência
$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%	SIGMA - ALDRICH
NaBH_4 , > 98%	ACROS ORGANICS
L(+)-ácido ascórbico P.A. 99+%	VETEC
Brometo cetiltrimetilamônio (CTAB), 99+%	ACROS ORGANICS
AgNO_3 , > 99%	REAGEN
Óleo de mamona	SAFC
Hexafluorofosfato de butilmetilimidazólio (BMI.PF_6)	LMC/IQ/UFRGS ^a
Álcool etílico , 96%	DINÂMICA
Água deionizada	DEIONIZADOR DIRECT – Q3 MILLIPORE

^a sintetizado no LMC/IQ/UFRGS

A vidraria é tratada com água régia e lavada com água e detergente, e ambientalizada com as soluções antes do uso.

Preparo das Soluções Reagentes

A solução do precursor metálico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ácido tetracloroáurico triidratado, é preparada pela dissolução de 1,0g do ácido em 100 mL de água deionizada (25,0 mM). A solução é submetida a degaseificação por alto vácuo e estocada em um frasco de Schlenck sob atmosfera inerte (Argônio) sob o abrigo da luz.

A solução do agente redutor, borohidreto de sódio, NaBH_4 , é preparada imediatamente antes do uso e deixada a baixa temperatura ($\sim 10^\circ\text{C}$),.

A solução de brometo cetiltrimetilamônio, CTAB, na concentração utilizada durante a síntese, 0,20M que se encontra acima de sua segunda concentração micelar crítica, não é solúvel a temperatura ambiente, sendo necessário um processo de aquecimento para solubilizar todo o CTAB.

Para todos os outros reagentes, toma-se o cuidado necessário para evitar contaminação durante a preparação.

3.3 Técnicas de caracterização

As dispersões coloidais preparadas tanto em meio aquoso quanto as transferidas para matrizes orgânicas foram analisadas por espectroscopia ultravioleta visível (Uv-vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) e Varredura Z-scan.

Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível foram analisadas em um espectrofotômetro VARIAN Cary 50 configurado para correção de baseline de água deionizada e faixa de absorção de 400 a 1000nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai 20, com emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, módulo de tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado, resolução de ponto de 0,2 nm e de linha de 0,1 nm, com magnificação de até 1 milhão de vezes.

As amostras foram preparadas colocando-se uma película da dispersão coloidal aquosa em uma grade de cobre (200 mesh) recoberto com filme de carbono, com no mínimo 24h de antecedência antes da análise, mantida no dessecador.

Quando necessário, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram tratadas com o programa *Sigma Scan* para a obtenção de um histograma de tamanho de partículas, com média de 300 a 500 contagens.

Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES)

A quantidade de ouro presente no colóide foi determinada apenas para os colóides contendo nanobastões em matrizes orgânicas, sendo determinada por ICP-AES. Esta análise foi realizada apenas para as dispersões coloidais contendo 1,5 mL de óleo de mamona ou líquido iônico.

Técnica de Varredura Z-scan

As técnicas de medição Z-scan foram realizadas através de um arranjo experimental de varredura óptica. O laser utilizado foi o Mira (*Titanium:sapphire*) *mode-locked ultrafast laser*. Utilizando cubetas de quartzo de elevado grau de pureza e de homogeneidade com percurso óptico 1mm. Comprimento de onda utilizado para o experimento foi de 820nm..

3.4 Síntese de Nanobastões de ouro

A metodologia de preparação dos nanobastões de ouro adotada para este trabalho baseou-se naquelas desenvolvidas pelos grupos de Murphy e El-Sayed. De fato, os dois métodos são por via úmida e mediados por semente. A

síntese envolve a redução do sal metálico por um fraco agente redutor em presença de uma solução contendo núcleos, ou melhor, nanopartículas de Au de aproximadamente 3 nm, doravante chamadas de “sementes”. Este método apresenta como grande vantagem a possibilidade de controlar o processo de nucleação de partículas no meio reacional, pois se evita a formação de novos núcleos durante a etapa propriamente dita de formação e crescimento dos bastões. Além disso, com o adequado controle dos parâmetros reacionais (natureza e concentração do agente redutor e do precursor metálico, natureza e concentração do(s) agente(s) de direcionamento, temperatura, etc.), há a possibilidade de se obter nanobastões de ouro com diversas relações de comprimento/largura.¹ Nesses trabalhos foram realizadas diversas reações de preparação de soluções coloidais contendo nanobastões de ouro, alterando diversos parâmetros de preparação, como concentração de CTAB. Contudo, a seguir é descrito a condição que adotamos como padrão para a preparação dos nanobastões. A descrição da síntese está dividida em três etapas: i) preparação da solução de sementes metálicas; ii) preparação da solução de crescimento e iii) processo de crescimento.

Preparação das Sementes

Solução coloidal de sementes (solução 1): Com o auxílio de uma pipeta analítica microvolumétrica, uma solução aquosa de CTAB 0,20 mol/L (2,5 mL; 0,5 mmol) é adicionada a um frasco de vidro tubular de 10 mL, contendo água deionizada (4,9 mL) e uma solução aquosa de HAuCl_4 2,5 mmol/L (100 μL ; 0,0025 mmol) sob agitação magnética de 680rpm. Imediatamente, a solução obtida passa de amarela clara para amarelo ouro. Em seguida, uma solução aquosa resfriada ($\sim 10^\circ\text{C}$) de NaBH_4 0,01 mol/L (600 μL ; 0,006 mmol) é adicionada de uma só vez a solução anterior, deixando-se sob a mesma agitação durante 2 min. Nesse período, há a liberação de gases e a coloração da solução muda de amarelo ouro para castanho. Em seguida, a solução resultante é deixada sob repouso por no mínimo duas horas a temperatura ambiente, podendo ser utilizada para a etapa seguinte até o período de 3 dias.

Preparação da solução de crescimento

Solução de crescimento (solução 2). Em um frasco tubular de 10mL contendo água deionizada (4,8 mL) e uma solução aquosa de HAuCl_4 2,5 mmol/L (200 μL ; 0,005 mmol) sob agitação magnética de 680rpm, adiciona-se com auxílio de uma pipeta analítica microvolumétrica uma solução aquosa de CTAB 0,20 mol/L (2,5 mL; 0,5 mmol), tornando a solução de amarelo claro para amarelo ouro, em seguida adiciona-se uma solução de AgNO_3 0,0040 mol/L (150 μL ; 0,0006 mmol). Por fim, adiciona-se uma solução de um fraco agente redutor, o ácido ascórbico 0,0788 mol/L (70 μL ; 0,0055 mmol), gerando uma solução incolor.

Processo formação dos nanobastões

Solução coloidal de bastões. Finalmente, sob agitação magnética de 680rpm, 0,012 mL da solução 1 são adicionados, de uma só vez, sobre a solução 2 recentemente preparada. Após 10 s, a solução é deixada sob repouso e mantida nessa condição durante os estudos realizados.

3.5 Cinética de crescimento dos nanobastões

Os estudos cinéticos de formação dos bastões foram realizados por acompanhamento da reação de formação dos bastões por espectroscopia na região do ultravioleta e visível. A reação de preparação de bastões adotada para os estudos cinéticos é a mesma que descrita no item 2.4 (solução adotada como padrão de formação de bastões). Neste estudo, foram obtidos espectros entre 400 e 1000 nm, a cada minuto nos primeiros 5 min do início da reação de formação dos bastões. Em seguida, foram obtidos espectros a cada 5 min até completar uma hora de reação, seguido por espectros a cada 1 hora até completar 6 h. Finalmente, foram obtidos espectros a cada 24 h por duas semanas, após iniciada a reação. Em seguida, foram realizados estudos sistemáticos com o intuito de ter o domínio sobre a dinâmica de formação dos nanobastões.

3.6 Transferência para matrizes orgânicas: óleo vegetal e líquido iônico

Para a produção dos colóides contendo nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona ou líquido iônico a mesma metodologia foi adotada. Cerca de 4 mL de uma solução coloidal contendo nanobastões de ouro em meio aquoso (ver seção 2.4) foi centrifugada por 60 min a 2500rpm, e 14500rpm no caso da amostra para a transferência de nanobastões para o líquido iônico. O sobrenadante foi removido com auxílio de pipetas analíticas microvolumétricas e o sólido obtido foi lavado com etanol, submetido novamente à centrifugação por 20 min a 2500rpm. O sobrenadante foi removido com auxílio de pipetas analíticas microvolumétricas e sobre o sólido foi adicionado 1,0mL de óleo de mamona ou líquido iônico. O sistema foi sonicado durante 20 min para a dispersão completa do sólido na matriz orgânica. O material foi deixado sob altovácuo por cerca de 4 horas para remoção de voláteis. Após esse procedimento obtém-se os respectivos colóides com coloração azul em óleo de mamona e azul em líquido iônico.

3.7 Referências

¹ Jana, N.R.; Gearheart, L.; Murphy, C.J.; *Chem. Mater* **2001**, 13, 2313.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Introdução

Diversos grupos de pesquisa têm dedicado esforços na síntese de nanopartículas anisotrópicas, principalmente devido as suas propriedades ópticas, que estão estreitamente relacionadas com a existência de modos multipolares de plásmons de superfície.¹ Em particular, muitos aspectos da síntese de nanobastões de ouro vem sendo discutidos na literatura especializada com relação à geração de novas formas.^{2,3,4,5,6,7} A estratégia mais empregada para a síntese controlada de nanopartículas anisotrópicas esta baseada em técnicas de síntese por via úmida mediada por semente.^{8,9,10,11,12}

As formas anisotrópicas de nanopartículas mais estudadas são aquelas na forma de bastões, apesar disso, todavia há várias questões sobre as variáveis que controlam o tamanho, forma e polidispersidade dessas partículas que suscitam debates. São diversas as variáveis que devem ser consideradas para a formação de nanobastões de ouro, por exemplo, a concentração de partículas sementes, a concentração e o tipo de agente redutor utilizado para a formação das partículas sementes e durante o processo de crescimento, o tipo e a concentração de fonte de Au(III), a concentração de agentes direcionadores (que normalmente são sais de amônio, podendo ou não adicionar-se um coagente direcionador¹³), adição ou não de outros íons metálicos, como Ag(I),¹⁴ temperatura da reação,¹³ etc. Outro fator importante a ser considerado é a

preparação de colóides contendo nanobastões de ouro em matrizes diferentes da aquosa. São raríssimos os casos em que se preparam tais colóides em solventes diferentes da água.¹⁵

É nesse contexto que este trabalho de dissertação foi concebido, buscando compreender melhor o processo de formação/crescimento das nanopartículas e adaptando os métodos existentes para as condições presentes em nosso laboratório. Além disso, planejou-se a preparação de novos sistemas coloidais a partir da transferência de nanobastões de ouro, previamente preparados em meio aquoso, para matrizes orgânicas, neste caso, óleo de mamona e o líquido iônico hexafluorofosfato de *n*-butilmetilimidazólio (BMI.PF₆).

4.2 Processo de síntese de nanobastões de ouro

A metodologia de preparação dos nanobastões de ouro adotada para este trabalho baseou-se naquelas desenvolvidas pelos grupos de El-Sayed¹⁶ e Murphy.¹⁷ De fato, os dois métodos são por via úmida e mediados por semente. Ambos métodos têm como grande vantagem a possibilidade de controlar o processo de nucleação de partículas no meio reacional, pois se evita a formação de novos núcleos durante a etapa propriamente dita de formação e crescimento dos bastões. Além disso, com o adequado controle dos parâmetros reacionais (natureza e concentração do agente redutor e do precursor metálico, natureza e concentração do(s) agente(s) de direcionamento, temperatura, etc.), há a possibilidade de se obter nanobastões de ouro com diversas relações de comprimento/largura.¹⁷

Os primeiros experimentos de preparação dos nanobastões buscaram repetir os mesmos procedimentos adotados por Murphy ou El-Sayed. Contudo, apesar do elevado número de experimentos realizados, não foram obtidos os mesmos resultados. Dessa forma, buscaram-se as condições de síntese que se adequassem aquelas encontradas em nosso laboratório. Inicialmente, buscou-se a concentração ideal de agente direcionador de crescimento (CTAB) para a obtenção, mais seletiva possível, de nanobastões e sua influência na relação comprimento/largura dos mesmos.

Antes de dar início a essa discussão, vale a pena expor em mais detalhes, o processo de geração de nanobastões pelo método de semente.

Geração dos bastões

Na obtenção de nanobastões pelo método mediado por semente, são preparadas duas soluções aquosas contendo ouro. A primeira solução é a chamada de *solução de partículas semente* (contem nanopartículas esféricas de ouro com dimensões entre 3,5 a 4,0 nm). É preparada a partir de íons de Au(III) obtidos a partir do precursor metálico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em presença de um agente redutor relativamente forte, como no caso do NaBH_4 . Nesse caso, todo Au(III) em solução é transformado em Au(0), em presença de CTAB. Durante a transformação, a solução passa de amarelo para castanho (ver esquema mostrado na Figura 4.1).

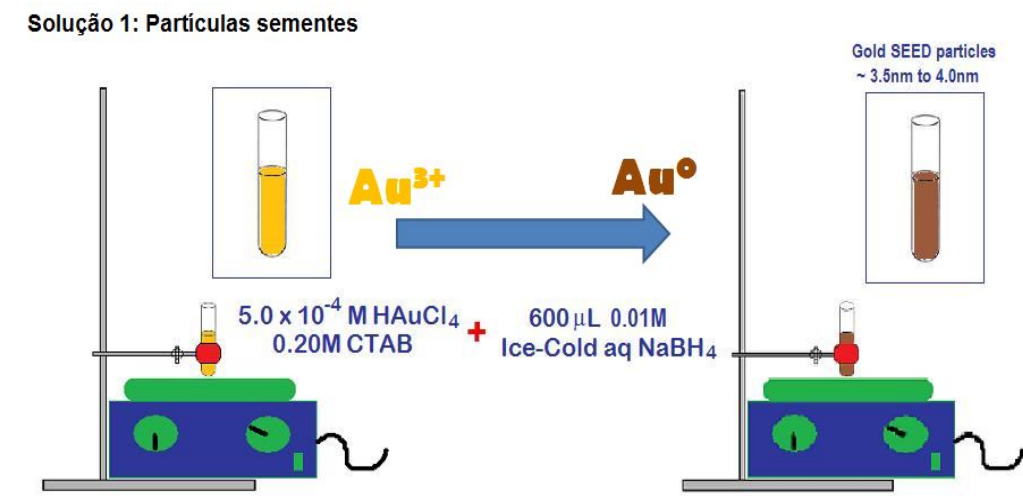


Figura 4.1 Ilustração da fase de preparação de sementes de ouro.

As soluções coloidais contendo partículas sementes foram estáveis por pelo menos 3 dias, pois durante esse período não houve modificação no espectro de absorção na região do UV-vis (Figura 4.2). Contudo, vale ressaltar que todas as sínteses realizadas neste trabalho, as partículas sementes foram utilizadas entre 2 – 3 horas após preparadas.

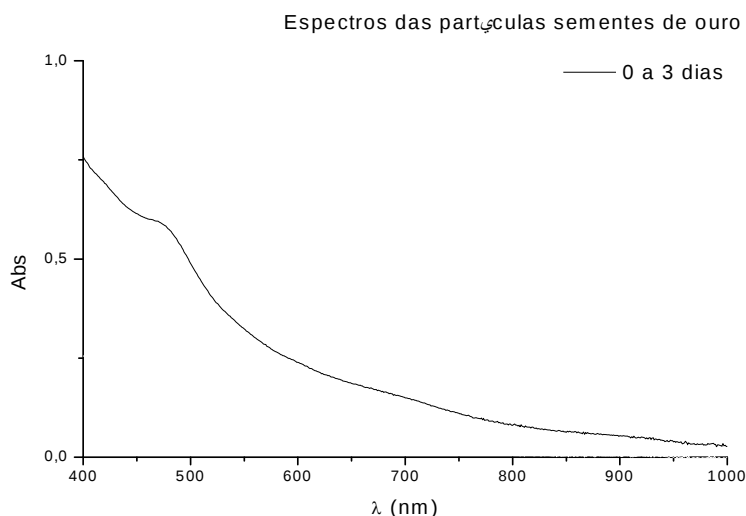


Figura 4.2 Espectro de absorção ultravioleta visível de colóide contendo partículas sementes de ouro.

A segunda solução é a chamada de *solução de crescimento*. Essa solução contém íons de Au(I), sendo preparada a partir de íons de Au(III) em presença de um agente redutor mais brando, como o ácido ascórbico, e CTAB. Durante a transformação, a solução passa de uma coloração amarelada para incolor (Figura 4.3).

Solução 2: Solução de crescimento

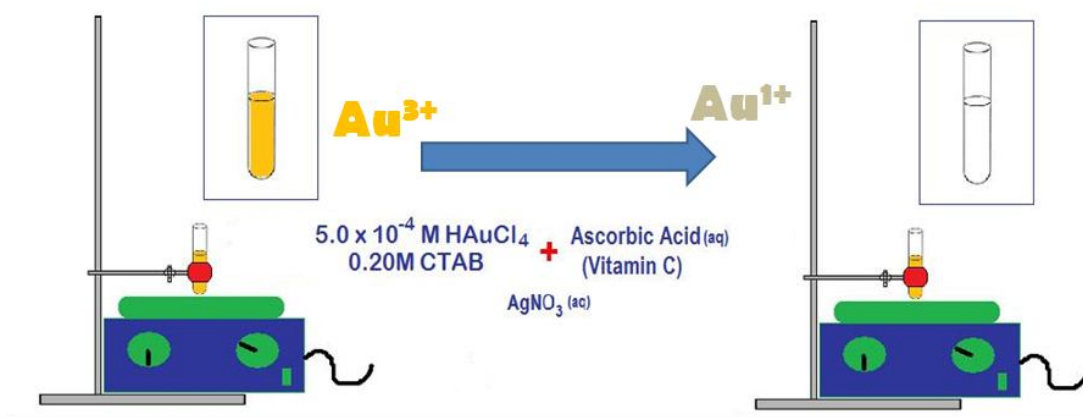


Figura 4.3 Ilustração da preparação da solução de crescimento.

O processo, propriamente dito, de formação de bastões inicia-se a partir da mistura das duas soluções anteriores (Figura 4.4). Neste caso, os íons Au(I) são a fonte de ouro para a geração e crescimento dos bastões. Nesta etapa, os íons Au(I) são reduzidos pelo excesso de ácido ascórbico presente na solução de crescimento, mas cabe salientar que esse processo só ocorre na presença de partículas de Au(0) que atuam como catalisador do processo redox.

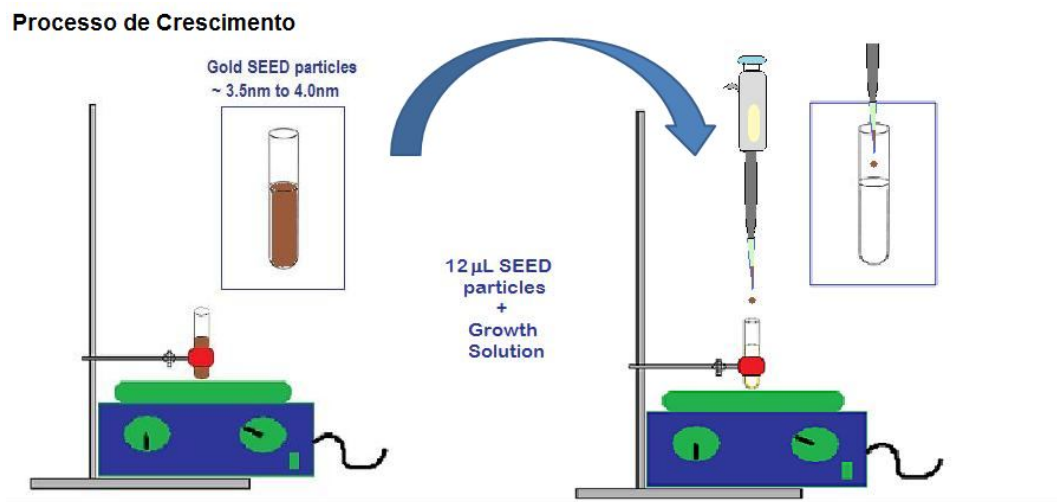


Figura 4.4 Ilustração do processo de crescimento.

Durante esta etapa de crescimento dos nanobastões, a solução permanece em repouso, escurecendo gradativamente até assumir uma coloração castanha após 4 h (Figura 4.5) e um espectro de absorção no ultravioleta visível característico (Figura 4.6). A cinética de crescimento dos nanobastões será discutido em maiores detalhes no Tópico 4.6.

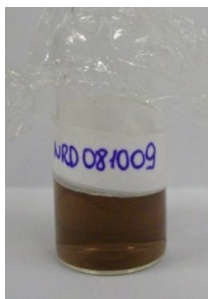


Figura 4.5 Fotografia da amostra do colóide contendo nanobastões de ouro em fase aquosa.

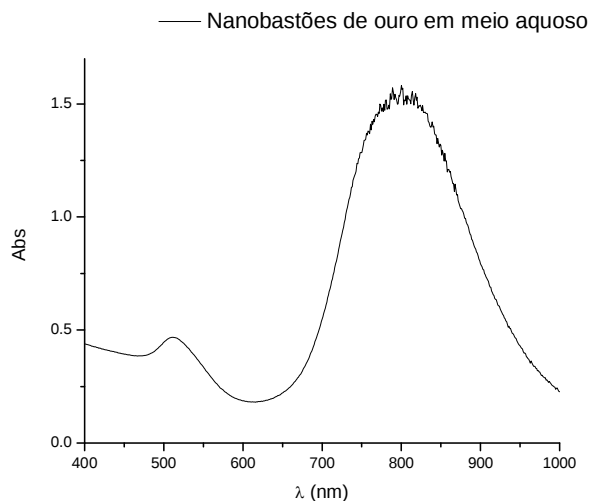


Figura 4.6 Espectro de UV-vis de nanobastões de ouro em meio aquoso

É importante relatarmos que um processo de geração de uma partícula anisotrópica, como nanobastões, se deve por uma interação preferencial do agente de direcionamento, neste caso o CTAB (Figura 4.7), por determinada face cristalina da partícula, bloqueando o crescimento dessa face em relação a outra.¹⁴ De fato, o sítio catiônico do CTAB possui maior afinidade pelos átomos de ouro encontrados na superfície lateral das facetas de plano {100} (Figura 4.8) das partículas sementes ou nos primeiros estágios do processo de crescimento. Uma ilustração desse processo está indicado na Figura 4.9.

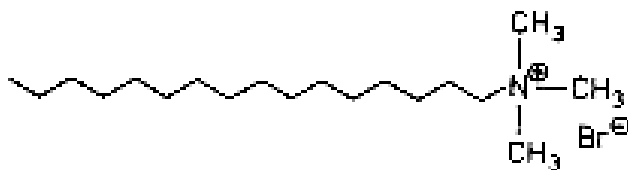


Figura 4.7 Fórmula molecular do brometo de cetiltrimetilamônio
($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, CTAB).

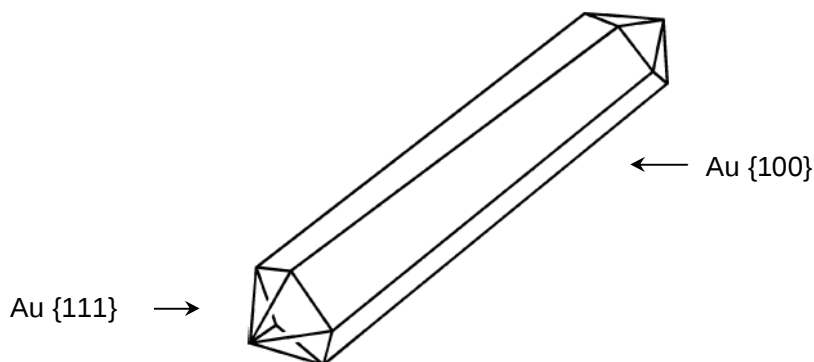


Figura 4.8 Desenho cristalográfico dos nanobastões de ouro. Na direção de elongação (comprimento) a face é $\{110\}$. Nas pontas, a face é um pentágono $\{111\}$. As facetas laterais ainda não estão bem definidas, podem ser $\{100\}$ ou $\{110\}$. Imagem adaptada da referência 2.

Cabe lembrar que a adição de íons Ag(I) à solução de crescimento é tida por vários pesquisadores como crucial na geração de nanopartículas de ouro na forma de nanobastões de maneira mais seletiva. Além disso, uma concentração adequada de íons Ag(I) no meio reacional permite um maior controle do tamanho e relação comprimento/largura dos bastões obtidos. Contudo, o verdadeiro papel dos íons Ag(I) é todavia um ponto de discussão. Segundo Murphy e colaboradores,¹⁸ a adição de AgNO_3 no meio reacional leva à geração de AgBr (a partir da interação do CTAB com AgNO_3). Acredita-se que o AgBr formado adere-se a superfície das nanopartículas de ouro e da mesma forma que o CTAB, preferencialmente a determinadas facetas, o que conduz a um crescimento das mesmas. Por outro lado, El-Sayed e colaboradores¹⁶ postulam que o AgBr aderido na superfície das partículas diminui a densidade da carga da parte polar do CTAB, o que diminuiria a repulsão entre as partes polares das moléculas de CTAB vizinhas umas as outras. Isso, por sua vez, produziria um “molde”, ou seja, uma bicamada de CTAB, mais estável e, conseqüentemente, mais longa.¹⁴

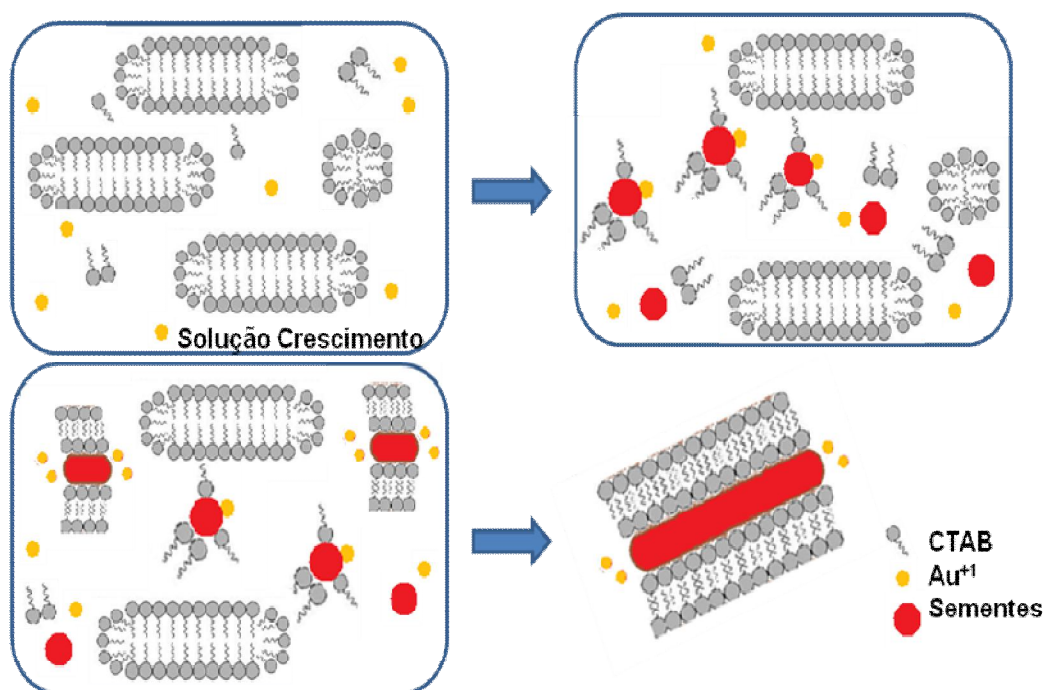


Figura 4.9 Ilustração do processo de formação dos nanobastões devido à afinidade do sítio catiônico do CTAB pelas facetas laterais do cristal.

4.3 Influência da concentração de CTAB

Devido às dificuldades encontradas na reprodução da síntese de nanobastões a partir da metodologia indicada na literatura, buscamos adaptar o processo de síntese para as condições encontradas no laboratório. O primeiro estudo realizado objetivou encontrar a concentração ideal de CTAB que permitisse a formação mais seletiva e controlada de nanobastões.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições de reação empregadas nesse estudo, bem como as bandas de absorção máximas encontradas após análise dos respectivos colóides por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. Pode-se verificar que, em todos os casos, foram observadas duas bandas de absorção máximas, o que sugere a formação de nanobastões. Por outro lado, observando-se os espectros obtidos (Figura 4.10) pode-se verificar que os mesmos apresentam uma correlação de intensidade de bandas, λ_1 e λ_2 , bastante diferentes.

Tabela 4.1 Quantidades de CTAB empregadas na preparação dos nanobastões e as respectivas bandas de absorção máxima observadas.^a

Amostra	V (mL) de CTAB 0,20 mol/L adicionado	[CTAB] (mol/L) no meio ^b	$\lambda_{\max_1}$ e $\lambda_{\max_2}$ ^c
A	5,0	0,097	514 e 725 nm
B	2,5	0,064	512 e 732 nm
C	1,0	0,032	513 e 732 nm
D	0,5	0,017	526 e 775 nm

^a Condição de síntese: 0,005 mmol de HAuCl_4 (0,2 mL; 25 mmol/L); 0,0006 mmol de AgNO_3 (0,6 mL; 0,0040 mol/L); 0,0055 mmol de ácido ascórbico (0,07 mL; 0,0788 mol/L); e 0,012 mL de seed.

^b Cabe lembrar que a primeira e a segunda concentração micelar crítica (cmc) são, respectivamente, 0,89 e 20 mmol/L.

^c Bandas de absorção máxima da solução.

Comparando os espectros obtidos com os teóricos típicos de colóides contendo apenas nanobastões de ouro (Figura 1.9 do Capítulo 1) é possível verificar que os espectros das amostras A e B apresentam uma boa correlação entre as bandas de absorção, pois a banda de absorção de menor comprimento de onda ($\lambda_{\max_1}$), relativa à ressonância de plásmon transversal, é muito inferior em intensidade à correspondente longitudinal. Por outro lado, as amostras C e D tal correlação não é observada, o que sugere que colóides contendo nanopartículas pouco regulares foram formadas.

Cabe destacar que as sínteses que obtiveram bom rendimento na produção de nanobastões apresentam concentração do surfactante CTAB acima da 2ª concentração micelar crítica (cmc). Isto pode estar relacionado com o equilíbrio entre a formação das micelas em solução e a dupla camada de CTAB sobre a superfície dos nanobastões, conforme mostrado esquematicamente na figura 4.9.

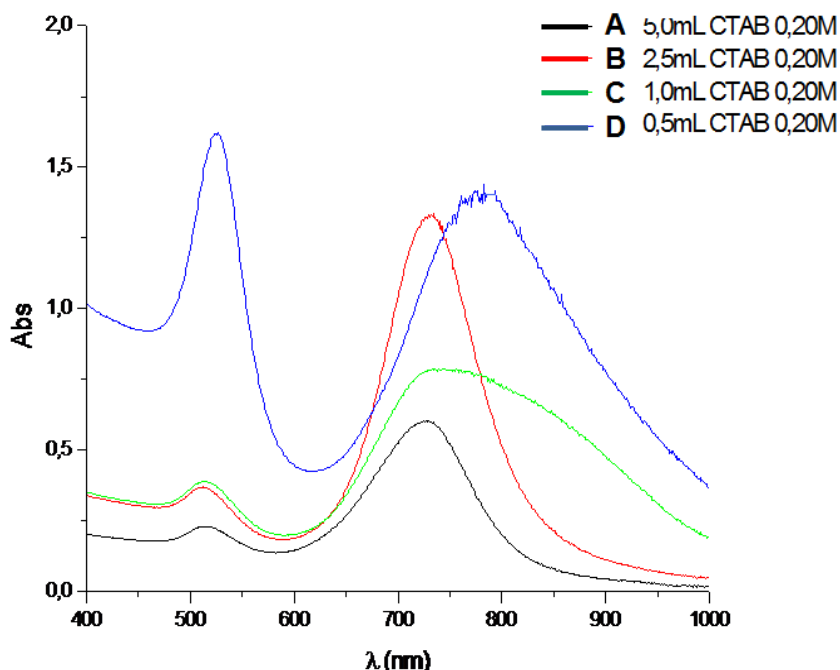


Figura 4.10 Espectros de absorção dos colóides frente a diferentes volumes do surfactante, obtidos após 1 dia de preparo.

As hipóteses colocadas acima foram confirmadas após análise das partículas por microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 4.11). As partículas das amostras A e B são praticamente todas do tipo bastão, com comprimentos de 45 nm e larguras de 15 nm aproximadamente (razão comprimento/largura de 3,0). Contudo, acredita-se que a cinética de formação dessas partículas é afetada pela quantidade de agente direcionador, ou seja, a amostra A, preparada com maior quantidade de CTAB, leva mais tempo para formação dos nanobastões. Isso é devido à maior dificuldade de acesso dos íons Au(I) imposto pela dupla camada de CTAB em torno das partículas. Por outro lado, pouca quantidade de CTAB no meio, leva a formação de outras partículas que não na forma de bastões. Além disso, é interessante observar que todas as partículas obtidas, quando na forma de bastões, apresentam praticamente o mesmo tamanho (comprimento de 45 nm e razão comprimento/largura de 3,0) em qualquer uma das quatro diferentes soluções.

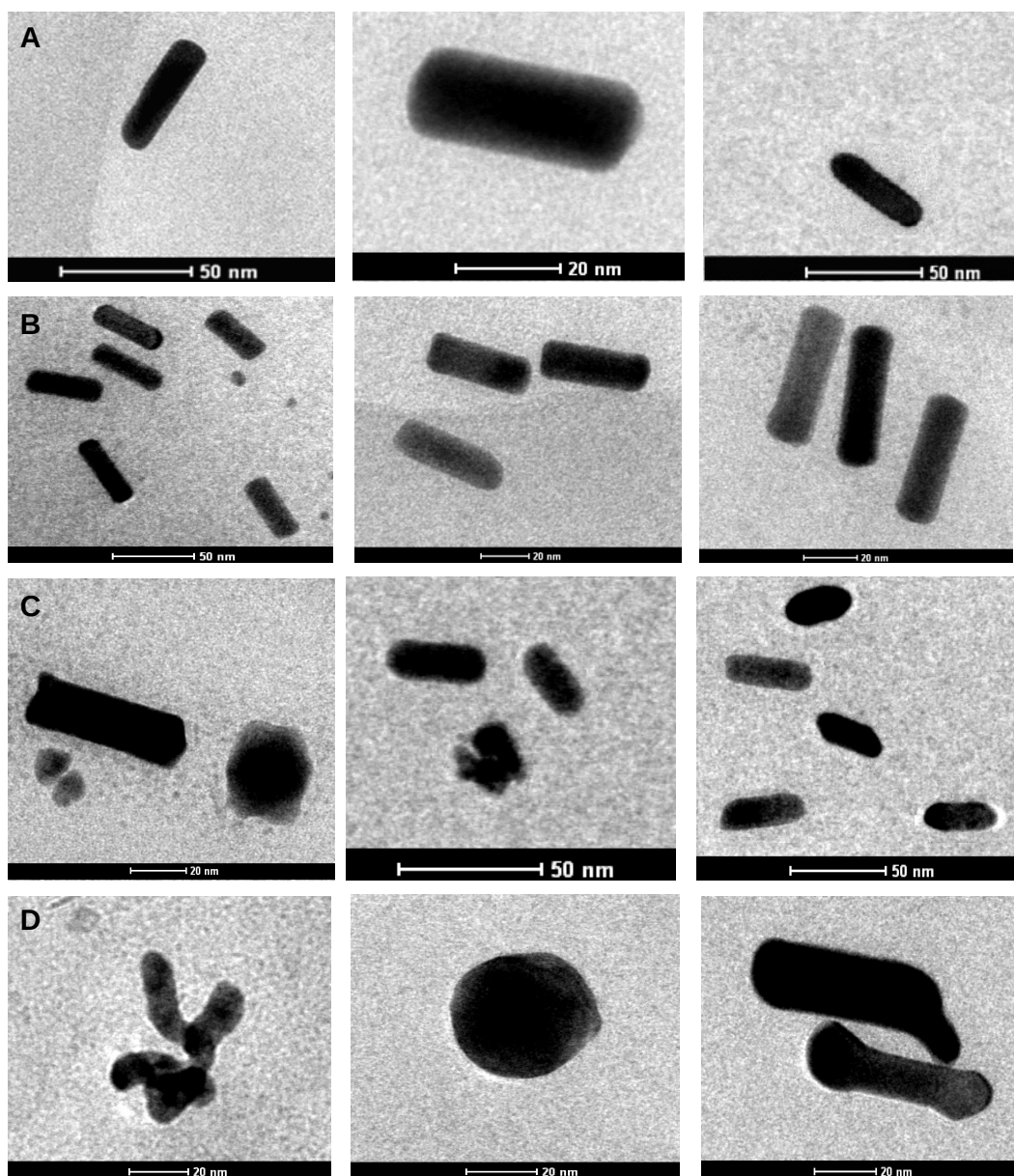


Figura 4.11 Imagens de microscopia dos nanobastões de ouro frente a diferentes quantidades de CTAB. Amostra A, B, C e D com preparadas com a adição de 5,0; 2,5; 1,0 e 0,5 mL de solução 0,20 mol/L de CTAB, respectivamente.

4.4 Características das partículas obtidas na solução B

Como visto, a solução B mostrou excelentes seletividades e tempo de reação para a produção de nanobastões de ouro. Assim, adotaram-se tais condições para a preparação dessa solução como a ideal para a produção de nanobastões com determinadas características. Assim, para caracterizar o tipo

de partícula obtida nessas condições de reação, calculou-se o número de partículas obtidas em cada preparação, o número aproximado de átomos de ouro presentes em cada partícula, o número de átomos de ouro na superfície de cada partículas, etc.

Tamanho das partículas

As dimensões das nanopartículas obtidas nas condições desse experimento foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão, cuja média de dimensões foi obtida a partir da contagem de 250 partículas, neste caso 44 ± 4 nm de comprimento (Figura 4.12A) por 14 ± 2 nm de largura em média (Figuras 4.12B). A razão comprimento x largura dessas partículas é de 3,1.

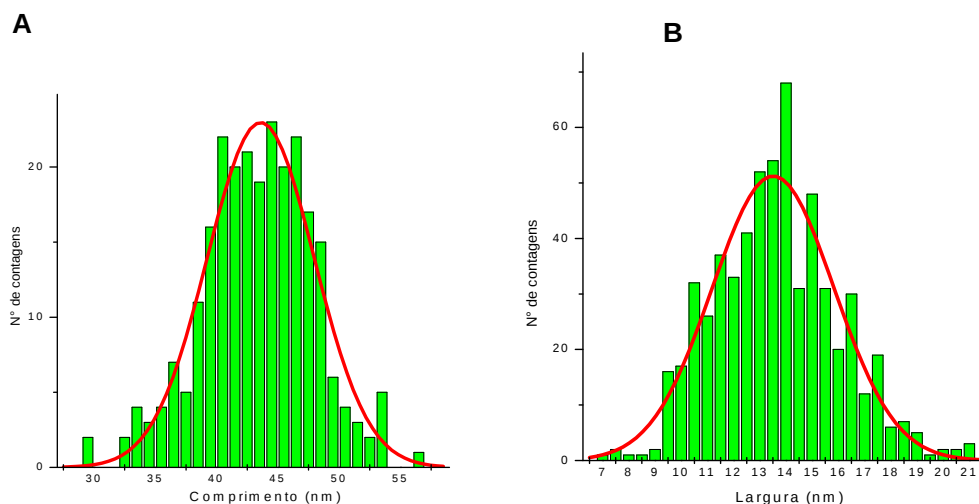


Figura 4.12 A) Histograma do comprimento dos nanobastões de ouro em fase aquosa das imagens de MET obtidas com uma média de 250 contagens; B) Histograma da largura dos nanobastões de ouro em fase aquosa das imagens de MET obtidas com uma média de 250 contagens.

Número de átomos e partículas

O número de partículas sementes (supondo de 4,0 nm) adicionadas na solução de crescimento foram de $1,5 \times 10^{12}$. Assim, segundo a técnica preconizada pelo uso de partículas sementes, o mesmo número de partículas sementes adicionadas serão as que serão formadas de bastões, ou seja, $1,5 \times 10^{12}$ nanobastões de ouro serão formados. A partir do tamanho médio dos bastões é possível calcular o número aproximado de átomos de ouro necessários para formar um bastão com dimensões de 44 x 14 nm, ou seja, cerca de 640.000 átomos de ouro, sendo que 23.000 desses átomos estão em sua superfície. Esses últimos cálculos são detalhadamente indicados no Anexo I, ao final do trabalho.

4.5 Cinética de crescimento dos nanobastões

Para compreender ainda melhor o processo de formação dessas nanoestruturas, foi realizado um estudo cinético de seu processo de crescimento. O estudo foi acompanhado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para uma solução preparada nas mesmas condições da solução B indicadas na Tabela 4.1 e na Figura 4.11. As medidas foram realizadas a partir do momento da adição das partículas sementes à solução de crescimento até o período de uma semana. Durante esse tempo, o sistema coloidal sofre mudança de sua coloração, indicando uma dinâmica no processo. A partir dos espectros obtidos, foi possível notar três estágios de evolução. O primeiro corresponde as primeiras 4 horas, seguido de um estágio de estabilização que dura aproximadamente 3 dias. E, finalmente, um período de intensificação das bandas de absorção (Figura 4.13). Esse último estágio deve estar relacionado a uma fase de maturação de Ostwald.¹⁹

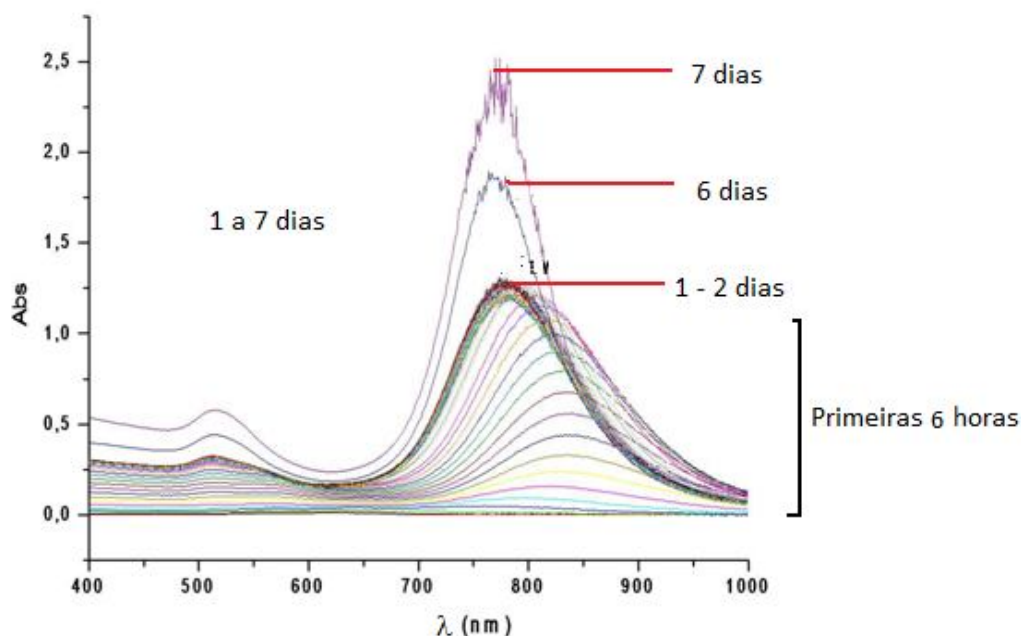


Figura 4.13 Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos entre 0 min e 7 dias.

Nas primeiras quatro horas de formação, verifica-se que a banda de absorção de maior comprimento de onda desloca-se inicialmente para a região do vermelho e, em seguida, para a região do azul, mantendo-se praticamente com o mesmo comprimento de onda durante o restante do período de estudo (Figura 4.14). O que nos sugere uma mudança na taxa de proporção comprimento $\times$ largura dos bastões formados. Observa-se também que a intensidade desta segunda banda de absorção de maior comprimento aumenta gradativamente, estabilizando no intervalo entre 1 e 6 horas (Figura 4.15).

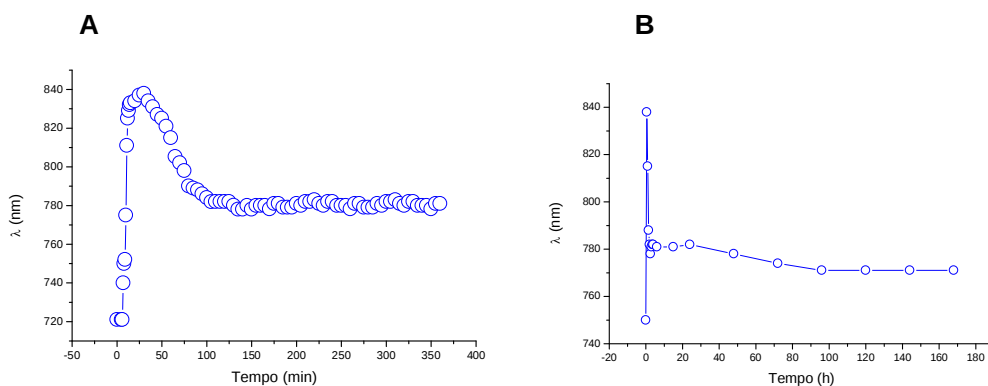


Figura 4.14 Gráfico do comprimento de onda em função: A) das primeiras seis horas; B) dos primeiros 7 dias.

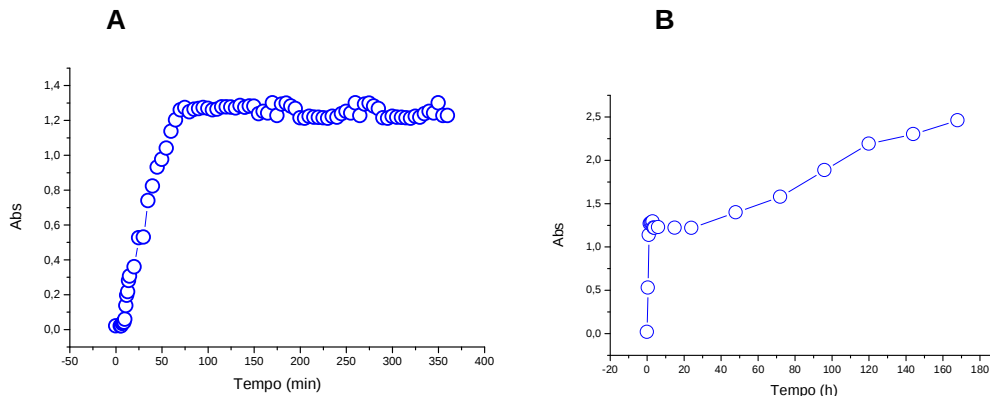


Figura 4.15 Gráfico das absorções máximas da segunda banda de absorção característica de nanobastões de ouro em função: A) das primeiras seis horas; B) dos primeiros 7 dias.

4.6 Influência da concentração de partículas sementes

Como visto, a presença do agente direcionador, como o CTAB, é fundamental para a obtenção de nanobastões, sendo que há uma concentração ideal do mesmo para obtê-los de forma seletiva. Outra variável que se procurou avaliar foi a concentração de partículas sementes no meio. Face à solução considerada padrão para a síntese de nanobastões como base (solução B, como indicado na Tabela 4.1 e na Figura 4.10), outros dois experimentos foram idealizados, em que se modificou apenas a quantidade de

partículas sementes adicionadas na solução de crescimento. Neste caso, uma reação com 5x menos e outra com 5x mais partículas sementes. As três soluções foram comparadas e seus espectros após 1 dia de preparação são mostrados na Figura 4.16.

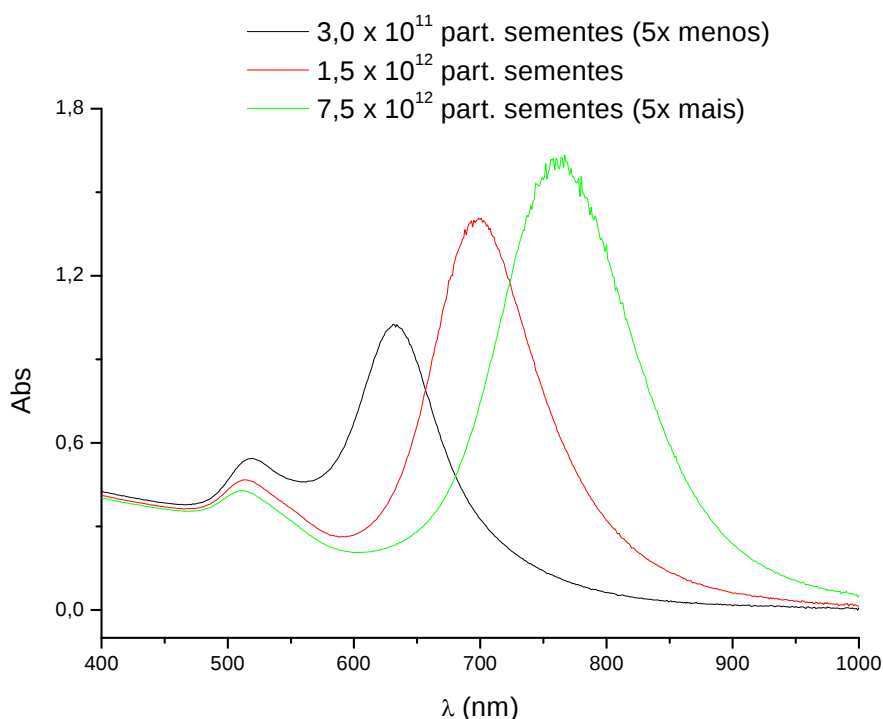


Figura 4.16 Espectros de absorção dos colóides frente a diferentes quantidades de partículas sementes.

De imediato, podemos ver que a segunda banda de absorção é bastante dependente da quantidade de sementes adicionadas. Segundo a literatura¹⁸, realmente a primeira banda sofre apenas leve modificação de seu comprimento de onda máximo de absorção, contudo a segunda pode variar de maneira significativa. Essa variação pode ser com relação ao comprimento do bastão, pois quanto mais longo o mesmo a absorção ocorre a comprimentos de ondas maiores. Outro fator é com relação à razão comprimento x largura das partículas preparadas, pois quanto maior a razão, a absorção ocorre a comprimentos de ondas maiores.

De um primeiro ponto de vista, os resultados de espectroscopia de absorção na região do Uv-vis mostrados na Figura 4.16, são aparentemente

incoerentes, visto que se são adicionados, por exemplo, mais partículas sementes sobre uma mesma quantidade de íons Au(I) os bastões formados deveriam ser mais curtos e sua segunda banda de absorção deveria se deslocar mais para a região do azul, mas o que se observa é justamente ao contrário.

A única explicação para tal fenômeno é que nesse caso, na faixa de concentrações empregadas, os bastões produzidos nos três experimentos devem ter o mesmo tamanho, ou seja, cerca de 45 ± 5 nm, mas a razão comprimento x largura é diferente. Neste caso, quanto mais partículas sementes são adicionadas, maior a razão comprimento x largura, o que justificaria seu deslocamento para o vermelho.

Infelizmente, somente imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas da solução padrão e da solução com 5x menos partículas sementes foram obtidas (Figura 4.17), o que dificulta uma conclusão mais precisa sobre a hipótese lançada. De toda forma, é possível notar que o comprimento dos bastões obtidos é relativamente semelhante (entre 45 e 53 nm), porém a razão comprimento x largura é mais pronunciada, sendo de 3,1 para as partículas na solução padrão e 1,7 para a solução preparada com 5x menos partículas sementes.

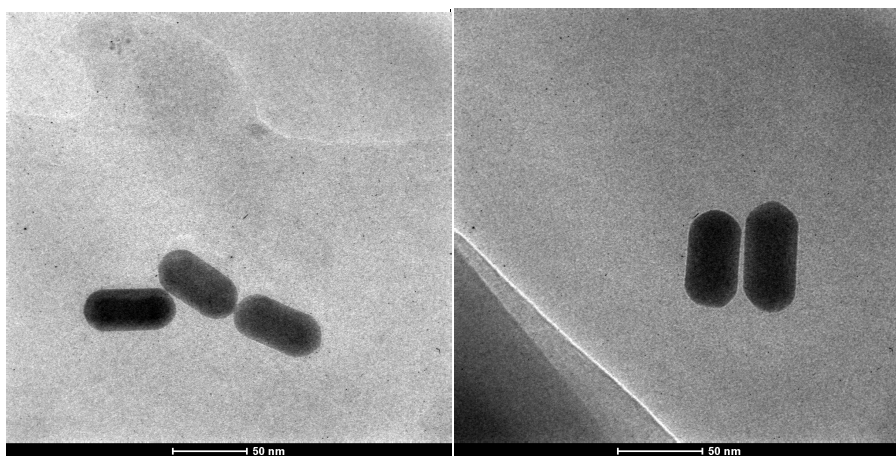


Figura 4.17 Imagens de microscopia dos nanobastões de ouro preparados com quantidades de partículas sementes 5x menos que a padrão. Tamanho médio das partículas obtidas são de 50 x 30 nm (razão comprimento x largura de 1,7).

4.7 Transferência de nanobastões para matrizes orgânicas

Uma das técnicas que pode ser utilizada para a preparação de novos sistemas coloidais baseia-se na redispersão de nanopartículas preparadas em uma determinada matriz em outra. Através dessa estratégia, planejou-se obter novos sistemas coloidais contendo nanobastões de ouro (previamente preparados em água) em matrizes orgânicas. Para esse trabalho, foram preparadas as seguintes soluções coloidais contendo nanobastões de ouro em matrizes orgânicas como óleo de mamona e o líquido iônico BMIM.PF₆.

4.7.1. Transferência dos nanobastões de ouro para o óleo de mamona

Entre os diversos óleos vegetais, o óleo de mamona é obtido da semente de *Ricinus communis*, sendo apresenta propriedades químicas e físicas singulares como alta viscosidade, alta polaridade, baixa pressão de vapor e atividade óptica. É constituído basicamente por triglicérides de ácidos graxos em que cerca de 90% são provenientes do ácido ricinoleico (Figura 4.18). Este óleo, de fato, pode atuar como agente dispersante não tóxico, lipofílico e biocompatível, podendo ser útil como um ótimo veículo de transporte dessas nanoestruturas.²⁰

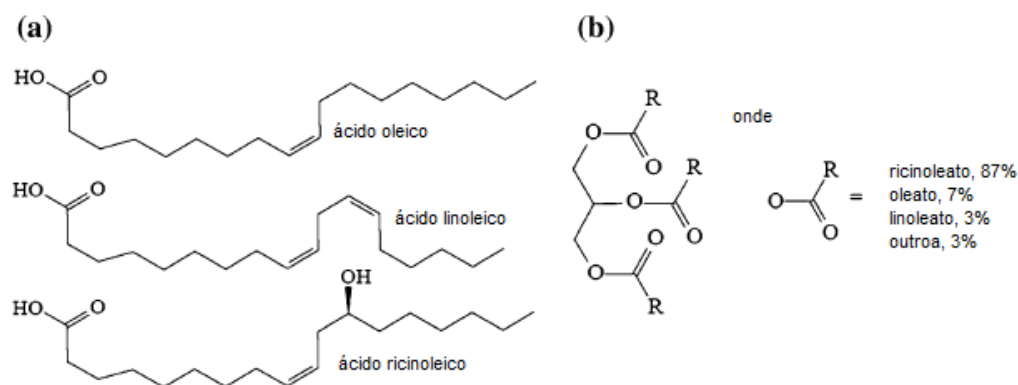


Figura 4.18 Estrutura molecular geral de: a) ácidos ricinoleicos, oleicos e linoleicos ilustrando a estrutura química típica dos ácidos graxos; b) o triglicerídeo e os ácidos graxos mais importantes presentes no óleo de mamona.²⁰

O processo de transferência inicia-se pela centrifugação de uma solução aquosa onde os nanobastões de ouro foram originados. Em seguida o

sobrenadante é retirado e o precipitado obtido é lavado com álcool etílico que é novamente retirado por centrifugação. O precipitado agora lavado é transferido para o óleo de mamona (1,5 mL) com auxílio de pequena quantidade de álcool etílico. A solução é então encaminhada para o alto-vácuo para eliminação de voláteis e em seguida deixada em banho de ultrassom para garantir a adequada dispersão das partículas. O novo colóide obtido apresenta uma coloração azul (Figura 4.19) e seu espectro de absorção na região do ultravioleta e visível é mostrado na Figura 4.20, indicando claramente a presença de duas bandas máximas de absorção.

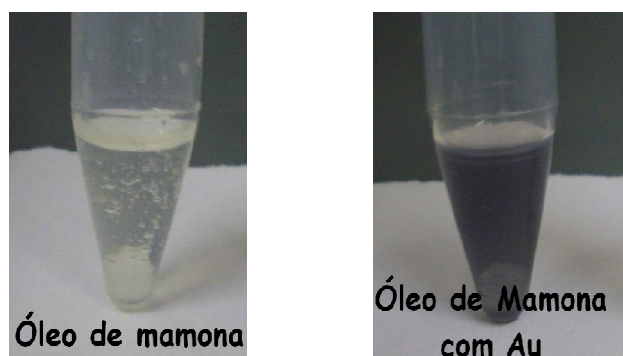


Figura 4.19 Amostra de óleo de mamona puro (esquerda) e amostra do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona (direita).

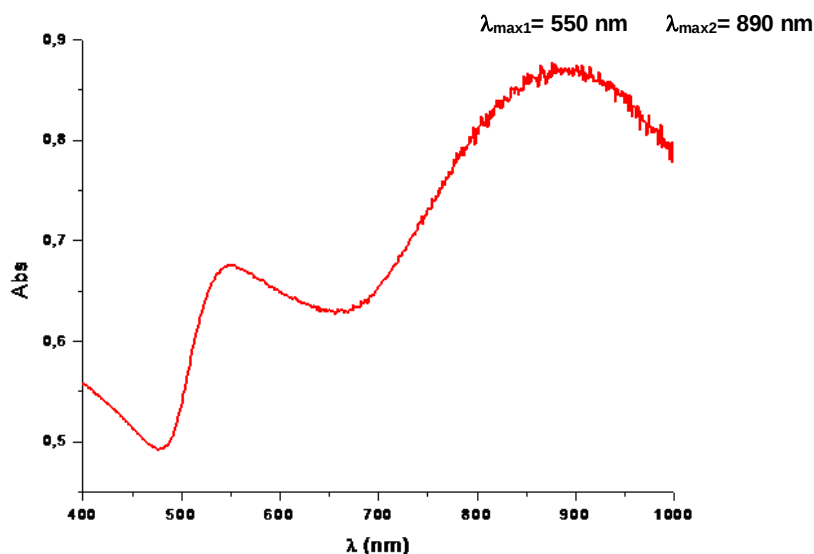


Figura 4.20 Espectro de UV-vis do colóide contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.

A coloração do colóide de origem (aquoso) é diferente daquele, agora obtido, em óleo de mamona. Essa diferença pode estar relacionada à interação óleo-partícula, pois independentemente da concentração de ouro em óleo de mamona a coloração da solução coloidal e as absorções máximas verificadas são praticamente as mesmas. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão indicam que o tamanho e a razão comprimento x largura das partículas em óleo de mamona é praticamente a mesma daquelas observadas na solução aquosa, onde as mesmas foram geradas. Ou seja, as dimensões observadas foram de 47 ± 5 nm x 14 ± 2 nm em média. (Figuras 4.21 e 4.22).

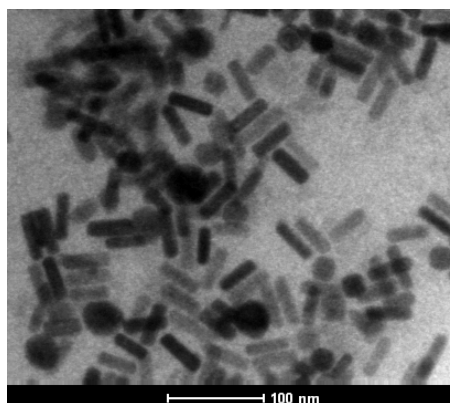


Figura 4.21 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona.

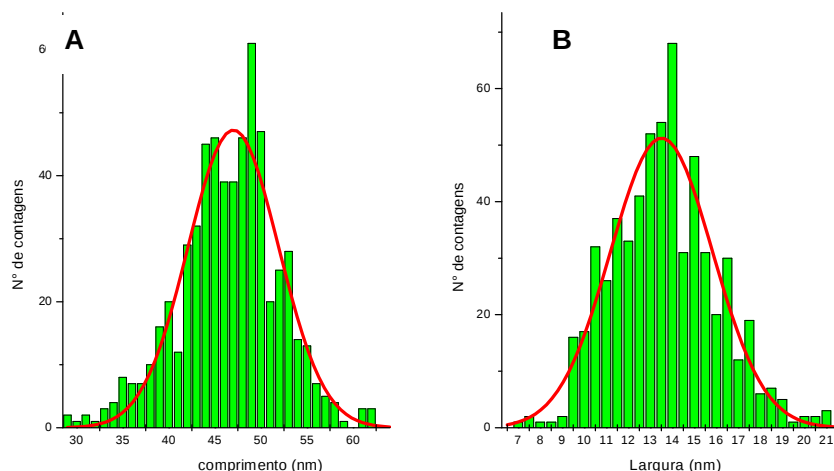


Figura 4. 22 Histogramas de distribuição de: A) comprimento; e B) largura dos nanobastões de ouro dispersos em óleo de mamona. Os histogramas foram obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, com uma média de 300 contagens.

A quantificação de ouro no colóide de mamona foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES), resultando que a solução coloidal apresenta um total de 0,0015% de ouro em massa. Esse valor indica que somente cerca de 1,5% do ouro que deveria estar presente na solução aquosa foi transferido para o óleo de mamona. Esse baixo valor de aproveitamento das partículas (taxa de transferência de nanopartículas) deve estar relacionado ao processo de separação via centrifugação. Neste caso, a centrifugação foi realizada em 60 min a 2500 rpm. Sem dúvida, se a centrifugação fosse realizada por mais tempo e a maiores rotações por minuto, a taxa de transferência de nanopartículas poderia ser maior.

4.7.2. Transferência dos nanobastões de ouro para o líquido iônico BMIM.PF₆

O líquido iônico 1-Butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (BMIM-PF₆), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 4.23, é incolor, viscoso e não solúvel em água,²¹ sendo comumente empregado com agente dispersante de nanopartículas metálicas e com grande aplicação em catálise.²²

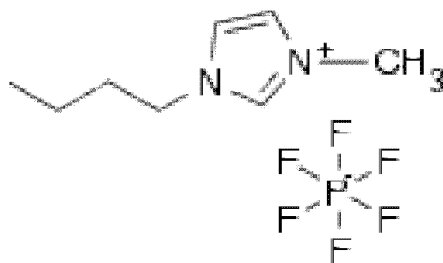


Figura 4.23 Fórmula iônica do líquido iônico BMIM.PF₆

O procedimento adotado para a transferência das nanopartículas para o líquido iônico foi o mesmo realizado para com o óleo de mamona. Ao final, o colóide obtido apresentou uma coloração azul (Figura 4.24).



Figura 4.24 Amostra do líquido iônico BMIM.PF₆ (embaixo) e amostra do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos em BMIM.PF₆ (acima)

O espectro de absorção na região do ultravioleta e visível não mostra de forma clara as duas bandas de absorção esperadas para sistemas colidais contendo nanobastões de ouro (Figura 4.25). Contudo, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas das partículas presentes no novo colóide, indicam visivelmente a presença de nanobastões (Figura 4.26), que são semelhantes aqueles presentes no colóide onde tais partículas foram geradas, com a taxa de proporção de 2,8, com 40 ± 4 nm de comprimento por 14 ± 2 nm de largura (Figura 4.27a e 4.27b).

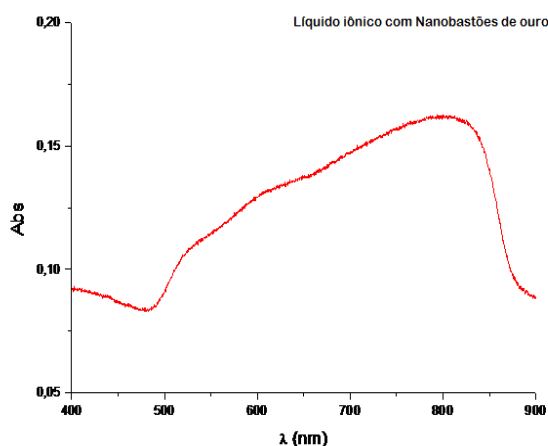


Figura 4.25 Espectro de absorção do colóide contendo nanobastões de ouro dispersos no líquido iônico BMIM.PF₆.

Essa distorção no aspecto do espectro de absorção deve-se muito provavelmente a processos de aglomeração das partículas, visto que o colóide obtido, nesse caso, não ser muito estável com relação ao tempo, por volta de dois dias, observam-se pontos de aglomeração.

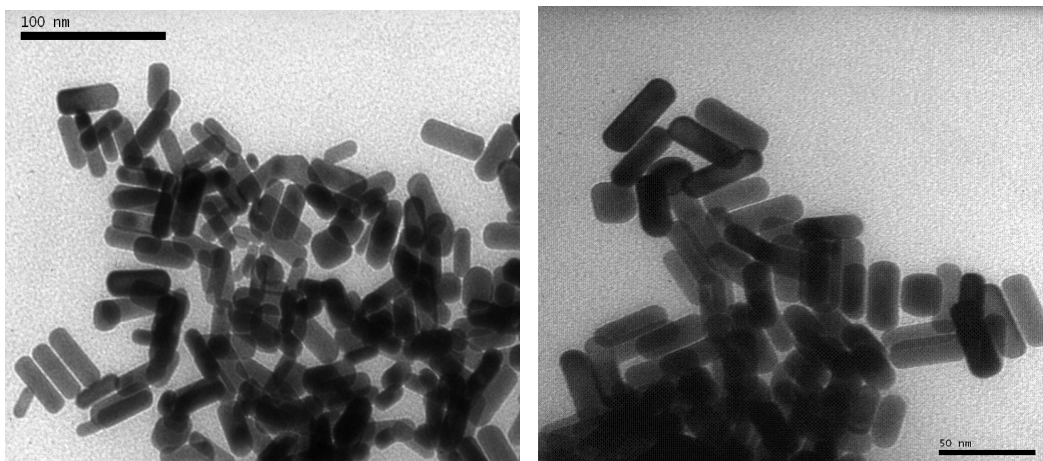


Figura 4.26 Imagens de microscopia de nanobastões de ouro dispersos em líquido iônico BMIM.PF₆.

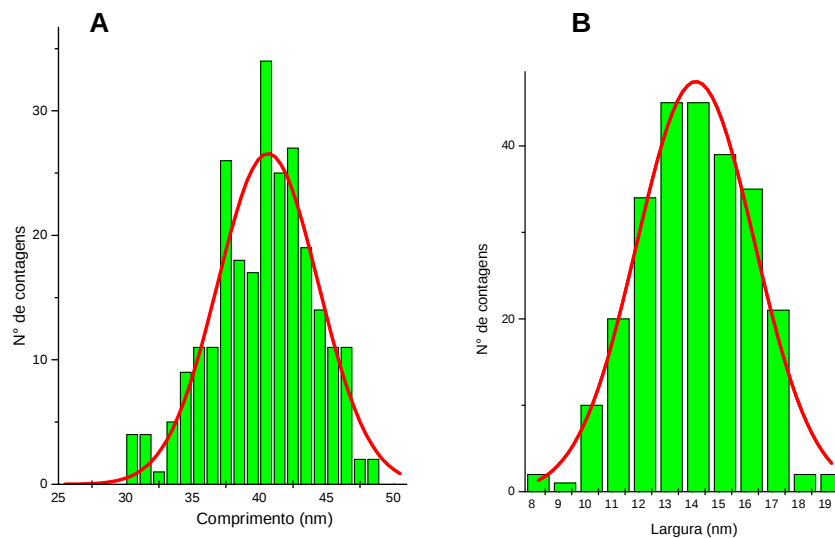


Figura 4.27 Histogramas de distribuição de: A) comprimento; e B) largura dos nanobastões de ouro dispersos em BMI.PF₆. Os histogramas foram obtidos a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, com uma média de 250 contagens.

A quantificação de ouro no colóide obtido com líquido iônico também foi realizada por ICP-AES, resultando que a solução coloidal apresenta um total de 0,0011% de ouro em massa. Esse valor indica que somente cerca de 1,1% do ouro foi transferido, sendo que os mesmos fatores discutidos no caso da transferência do óleo de mamona estão envolvido.

4.8 Propriedades ópticas não-lineares dos colóides obtidos

A partir de uma colaboração entre o Laboratório Catálise e Reatividade Química (GCaR) do IQB/UFAL e o Grupo de Óptica e Materiais (OptMa) do IF/UFAL foram realizadas avaliações das propriedades ópticas não lineares das dispersões coloidais de nanobastões de ouro em matrizes orgânicas (óleo de mamona e líquido iônico). Os resultados obtidos desta colaboração estão aqui apresentados de forma concisa, mas suficientemente apropriada para uma adequada interpretação dos resultados.

A Técnica de varredura Z (*Z-scan*) foi utilizada para a determinação do índice de refração não linear (n_2) nos colóides acima preparados. Para o caso do colóide aquoso, não foram observadas propriedades ópticas não lineares, em termos de n_2 , através da técnica de *Z-scan* (Figuras 4.28 e 4.29). No entanto, embora, individualmente, o óleo de mamona e o líquido iônico BMI.PF₆ também não apresentem valores significativos de n_2 , os valores de n_2 dos respectivos colóides, contendo nanobastões de ouro, são remarcáveis, sendo obtido o valor de $7,74 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ para o colóide de mamona e $8,72 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ para o colóide de BMI.PF₆. Os cálculos para a obtenção dos respectivos valores de n_2 para os colóides são mostrados no Anexo II.

É possível notar que os dois sistemas apresentam valor de n_2 muito semelhantes e que devem estar relacionados praticamente a presença dos nanobastões, que neste caso, estão presentes praticamente na mesma concentração em ambos os colóides.

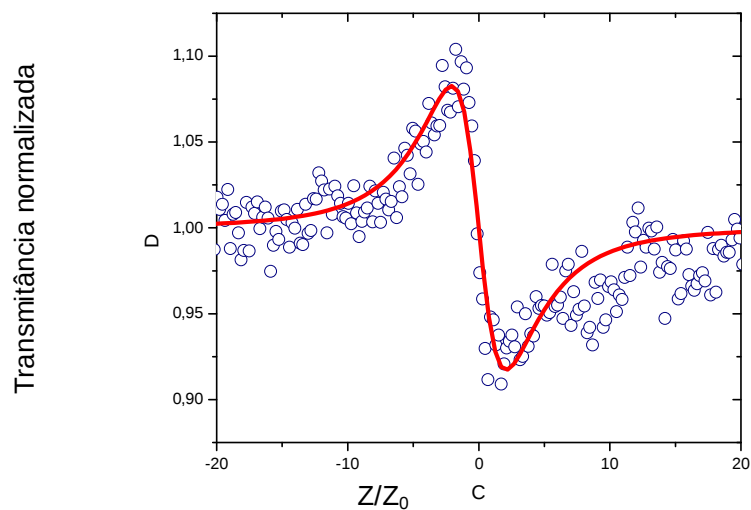


Figura 4.28 Medidas de Z-scan para nanobastões de ouro dispersos no óleo de mamona. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais;

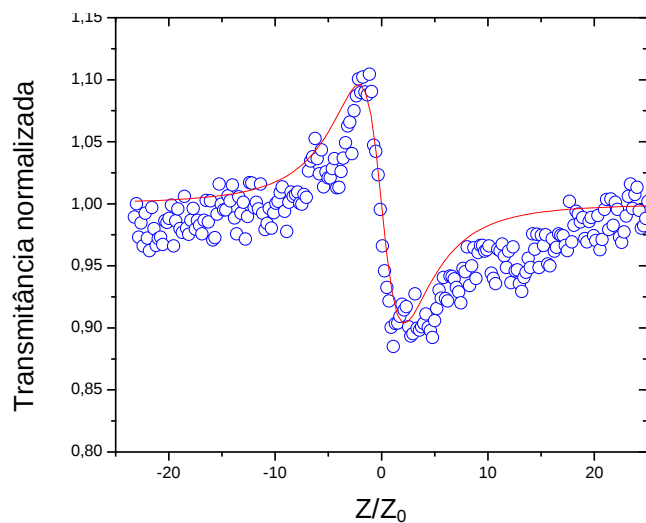


Figura 4.29 Medidas de Z-scan para nanobastões de ouro dispersos em líquido iônico. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais;

4.9 Referências

- 1 Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4597
- 2 Murphy, C.J.; San, T.K.; Gole, A.M.; Orendorff, C.J.; Gao, J.X.; Gou, L.; Hunyadi, S.E.; Li, T.; *J. of Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13857
- 3 Alekseeva, A.V.; Bogatyrev, V.A.; Khlebtsov, B.N.; Mel'nikov, A.G.; Dykman, L.A.; Khlebtsov, N.G.; *Colloid Journal* **2006**, 68, 661
- 4 Dykman, L.A.; Bogatyrev, V.A.; *Uspekhi Khimii* **2007**, 76, 199.
- 5 Jiang, X.C.; Pileni, M.P.; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 295, 228
- 6 Song, J.H.; Kim, F.; Kim, D.; Yang, P.D.; *Chem. A Europ. Journal* **2005**, 11, 910
- 7 Burda, C.; Chen, X.B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M.A.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025
- 8 Cao, L.Y.; Zhu, T.; Liu, Z.F.; *J. of Colloid. and Interf. Scienc.* **2006**, 293, 69
- 9 Gole, A.; Murphy, C.J.; *Chem. of Mater.* **2004**, 16, 3633
- 10 Jana, N.R.; Gearheart L.; Murphy, C.J.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389
- 11 Jana, N.R.; Murphy, C.J.; *Adv. Mater* **2002**, 14, 80
- 12 Gou, L.F.; Murphy, C.J.; *Chem. of Mater.* **2005**, 17, 3668
- 13 Sharma, V.; Park, K.; Srinivasarao, M.; *Mater. Scienc. and Engineer.* **2009**, 65, 1
- 14 Juste, J. P.; Santos, I. P.; Marzán, L. M. L.; Mulvaney, P.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1870
- 15 Chandran, S .P.; Pasricha, R. ; Bhatta U.M. ; Satyam, P. V.; Sastry, M.; *J Nanosci Nanotechnol.* **2007**, 7(8), 2808
- 16 Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957.
- 17 Jana, N.R.; Gearheart L.; Murphy, C.J.; *Adv. Mater.* **2001**, 13, 2313.
- 18 Sau, T.K.; Murphy, C.; *Langmuir* **2004**, 20, 6414
- 19 Luo, Y.; *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1039
- 20 da Silva, E. C. ; da Silva, M. G. A. ; Meneghetti, S. M. P. ; Machado, G. ; Alencar, M. A. R. C. ; Hickmann, J. M.; Meneghetti, M. R.; *J Nanopart Res* **2008**, 10, 201
- 21 Swatloski, R.P; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; *Green Chem.* **2003**, 5, 361.
- 22 Ranu, B. C.; Jana, R.; *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 3767.

Capítulo 5

Conclusões

Capítulo 5

Conclusões

Estudos sobre a síntese controlada de nanopartículas anisotrópicas continuam atraindo a atenção de muitos grupos de pesquisa, isso não somente pela questão de sua importância científica e tecnológica, mas também pela arte de manipular e construir estruturas tão diminutas quanto as que preparamos nesse trabalho.

No primeiro momento, buscamos encontrar as condições experimentais adequadas para a obtenção de nanobastões de ouro, não foi possível obter de forma controlada nanobastões de ouro, quando repetidas as condições encontradas na literatura.

A primeira variável estudada foi a concentração de CTAB no meio reacional. Após esse estudo, encontrou-se a concentração mais adequada de CTAB para a geração de nanobastões de ouro. Nesse trabalho de busca de concentração ideal para a formação dos nanobastões, verificou-se que a pouca concentração de CTAB no meio, diminui a probabilidade de formação de partículas na forma desejada, gerando além dos supostos bastões, partículas de diversas formas. Por outro lado, a adição de elevadas concentrações de CTAB, levam a formação bastante seletiva de bastões, porém sua cinética de formação é significativamente diminuída. Outro fato importante observado nesse estudo foi que independentemente da concentração de CTAB empregada, os nanobastões, quando formados, apresentaram praticamente a mesma razão comprimento/largura, ou seja, por volta de 3.0. Isso pode indicar

que a relação comprimento/largura deve estar associada mais a concentração de partículas sementes presentes no meio do que realmente o CTAB.

Analizamos também a influência da concentração de partículas sementes na etapa de crescimento dos nanobastões de ouro e verificamos que razão comprimento x largura dos nanobastões está diretamente relacionada com a quantidade de partículas adicionadas. Nas condições experimentais empregadas nem nossos trabalhos, verificou-se que o aumento ou diminuição da quantidade de partículas sementes empregadas para a posterior etapa de crescimento não afetou significativamente o comprimento das partículas obtidas, mas principalmente a razão comprimento x largura das mesmas. Mais especificamente, verificou-se que quanto maior a quantidade de partículas sementes maior a razão comprimento x largura dos bastões obtidos.

Outro resultado interessante obtido nesse trabalho foi que, através da técnica de separação das nanopartículas geradas em meio aquoso foi possível redispersá-las em matrizes orgânicas. Soluções coloidais estáveis de nanobastões de ouro dispersas em óleo de mamona foram preparadas sem alterar as características das partículas. Por outro lado, os colóides obtidos pela dispersão das mesmas partículas no líquido iônico BMIM.PF₆ foram comparativamente muito menos estáveis.

Os estudos de óptica nos novos colóides obtidos mostraram que a presença dos nanobastões de ouro, tanto em óleo de mamona como em líquido iônico, leva a geração de materiais com significativas propriedades ópticas não lineares. Esses colóides híbridos apresentaram índice de refração não linear relativamente elevado.

Este trabalho terá continuidade com relação a estudos que levem a obtenção de novos materiais coloidais contendo formas diferentes de nanopartículas no meio que podem interagir entre si ou não e a partir de então verificar quais suas propriedades ópticas, catalíticas, etc.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Cálculo do número de átomos de ouro por partícula semente

Cálculo do volume de um átomo de ouro

$$V_{Au} = \frac{4\pi r^3}{3}$$

$r = 174\text{pm}$ (raio atômico)

$$V_{Au} = \frac{4\pi(174 \cdot 10^{-12})^3}{3}$$

$$V_{Au} = 2,2 \cdot 10^{-29} m^3$$

Cálculo do volume de uma partícula semente de 4 nm

$$V_{ps} = \frac{4\pi r^3}{3}$$

$r = 2 \text{ nm}$

$$V_{ps} = \frac{4\pi(2 \cdot 10^{-9})^3}{3}$$

$$V_{ps} = 3,3 \cdot 10^{-26} m^3$$

Cálculo do número de átomos de ouro por partícula semente

$$N_1 = \frac{V_{ps}}{V_{Au}}$$

$$N_1 = \frac{3,3 \cdot 10^{-26}}{2,2 \cdot 10^{-29}}$$

$$N_1 = 1,5 \cdot 10^3$$

(1500 átomos de ouro por partícula semente)

**Cálculo do número de átomos de ouro por nanobastão de ouro
(44nm x 14nm)**

Cálculo do volume de um átomo de ouro

$$V_{Au} = \frac{4\pi r^3}{3}$$

$$r = 174\text{pm (raio atômico)}$$

$$V_{Au} = \frac{4\pi(174 \cdot 10^{-12})^3}{3}$$

$$V_{Au} = 2,2 \cdot 10^{-29} m^3$$

Cálculo do volume de um nanobastão de ouro

$$V_{nr} = 2\pi r^2 h$$

$$V_{nr} = 2\pi(7 \cdot 10^{-9})^2 \cdot (44 \cdot 10^{-9})$$

$$V_{nr} = 1,4 \cdot 10^{-23} m^2$$

Cálculo do número de átomos de ouro por nanobastão de ouro

$$N_1 = \frac{V_{ps}}{V_{Au}}$$

$$N_1 = \frac{1,4 \cdot 10^{-23}}{2,2 \cdot 10^{-29}}$$

$$N_1 = 6,4 \cdot 10^5$$

(640.000 átomos de ouro por nanobastão)

Cálculo do número de átomos de ouro na superfície do nanobastão de ouro (44nm x 14nm)

Cálculo da área que ocupa cada átomo de ouro (área do círculo)

$$A_{Au} = \pi r^2$$

$$A_{Au} = \pi (174 \cdot 10^{-12})^2$$

$$A_{Au} = 9,4 \cdot 10^{-20} m^2$$

Cálculo da área de um nanobastão de ouro

$$A_{Au} = 2\pi r h + 2\pi r^2$$

$$A_{Au} = 2\pi (7 \cdot 10^{-9}) \cdot (44 \cdot 10^{-9}) + 2\pi (7 \cdot 10^{-9})^2$$

$$A_{Au} = 2,2 \cdot 10^{-15} m^2$$

Cálculo do número de átomos de ouro na superfície do nanobastão de ouro (45nm x 16nm)

$$N_1 = \frac{V_{ps}}{V_{Au}}$$

$$N_1 = \frac{2,2 \cdot 10^{-15}}{9,4 \cdot 10^{-20}}$$

$$N_1 = 2,3 \cdot 10^4$$

(23000 átomos de ouro na superfície do nanobastão)

APÊNDICE II

Cálculo do índice de refração não linear (n_2) para os nanobastões em óleo de mamona e líquido iônico BMI.PF₆:

$W_0 = 0.0015$ cm ; (diâmetro do feixe no foco)

$Z = 58$ cm ; (distância entre o foco e o detector)

Cálculo do Z_0 (distância confocal do feixe):

$\lambda = 0.000082$; (comprimento de onda do laser em cm)

$$Z_0 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}$$

$$Z_0 = 0.0862022 \text{ cm}$$

Cálculo do W^2 (W : sinal do feixe no detector):

$$W^2 = W_0^2 + \left[1 + \frac{Z^2}{Z_0^2}\right]$$

$$W^2 = 0.803085$$

Cálculo do parâmetro de abertura da fenda da íris com relação ao diâmetro do feixe no detector (S):

$r_a = 0.232$ cm ; (raio de abertura da fenda da íris no detector)

$$S = 1 - e^{\left[\frac{-2r_a^2}{W^2}\right]}$$

$$S = 0.125448$$

Cálculo da absorção linear da amostra de nanobastões de ouro em óleo de mamona (α) em $\lambda = 820$ nm (comprimento de onda utilizado no laser):

Abs = 0,617

$L = 0,5$ cm (espessura da cubeta utilizada da UV-vis)

$\alpha = \text{Abs} \cdot$

$$\alpha = \text{Abs} \cdot \frac{\log [10]}{L}$$

$$\alpha = 2.84139$$

Cálculo da absorção linear da amostra de nanobastões de ouro em líquido iônico (α) em $\lambda = 820\text{nm}$ (comprimento de onda utilizado no laser):

$$\text{Abs} = 0,631$$

$$L = 0,5 \text{ cm (espessura da cubeta utilizada para UV-vis)}$$

$$\alpha = \text{Abs.} \cdot \frac{\log[10]}{L}$$

$$\alpha = 2.90586$$

Cálculo do índice de refração não linear da amostra de nanobastões de ouro em óleo de mamona (n_2):

$$\alpha = 2.84139$$

$$L = 0,1 \text{ cm ; (espessura da cubeta utilizada para Z-scan)}$$

$$\text{Leef} = \frac{[1 - e^{(-\alpha L)}]}{\alpha}; \text{ (quantidade de luz que é transmitida pela amostra)}$$

$$\text{Leef} = 0.0870482$$

$$\Delta T = 0.194905871 ; \text{ (variação da transmitância normalizada entre o pico e o vale da curva z-scan)}$$

Cálculo da potência de pico (P_p):

$$P_m = 0,73 \text{ W}$$

$$T = 200 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

$$T = 76000000 \text{ Hz}$$

$$P_p = \frac{P_m}{T \cdot T}$$

$$P_p = 48026.3 \text{ kW}$$

Cálculo da intensidade do feixe do laser na posição focal da amostra (I_{nt}):

$$I_{nt} = \frac{2P_p}{\pi W_o^2}$$

$$I_{nt} = 1,35887 \cdot 10^{10}$$

Cálculo do vetor de onda (k):

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$k = 76624,2$$

logo,

$$n_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta T}{[0,046 \cdot (1-s)^4]^{\frac{1}{4}}} \cdot K \cdot \text{Leef} \cdot \text{Int (cm}^2/\text{W)}$$

Para nanobastões de ouro em óleo de mamona

$$n_2 = 7,74577 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$$

Cálculo do índice de refração não linear da amostra de nanobastões de ouro em líquido iônico BMI.PF₆ (n₂):

$$\alpha = 2.90586$$

$$L = 0,1 \text{ cm ; (espessura da cubeta utilizada para Z-scan)}$$

$$\text{Leef} = \frac{[1 - e^{(-\alpha \cdot L)}]}{\alpha}; \text{ (quantidade de luz que é transmitida pela amostra)}$$

$$\text{Leef} = 0.0969103$$

$$\Delta T = 0.219474502 ; \text{ (variação da transmitância normalizada entre o pico e o vale da curva z-scan)}$$

Cálculo da potência de pico (Pp):

$$P_m = 0,73 \text{ W}$$

$$T = 200 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

$$T = 76000000 \text{ Hz}$$

$$Pp = \frac{Pm}{T \cdot T}$$

$$Pp = 48026.3 \text{ kW}$$

Cálculo da intensidade do feixe do laser na posição focal da amostra (Int):

$$Int = \frac{2Pp}{\pi W_o^2}$$

$$Int = 1,35887 \cdot 10^{10}$$

Cálculo do vetor de onda (k):

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$k = 76624,2$$

logo,

$$n_2 = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta T}{[0,046 \cdot (1-s)^{\frac{1}{4}}]} \cdot K \cdot Leef \cdot Int \text{ (cm}^2/\text{W)}$$

Para nanobastões de ouro em líquido iônico

$$n_2 = 8,72216 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$$

Monique Angelo
Curriculum Vitae

Junho/2010

Monique Gabriella Angelo da Silva

Curriculum Vitae

Aluna de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Materiais do conjunto de unidades Acadêmicas: Instituto de Química e Biotecnologia - IQB/UFAL, Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde – ICBS/UFAL, Instituto de Física – IF/UFAL e Centro de Tecnologia – CTEC/UFAL. Membro do Grupo de Catálise e Reatividade Química - GCaR. Tem Experiência na área de Química, com ênfase em materiais. Atua na Síntese de nanoestruturas de ouro para estudos de óptica não linear e aplicações biomédicas. Interesse em áreas multidisciplinares e pesquisa científica.

Dados Pessoais

Nome Monique Gabriella Angelo da Silva
Nome em citações bibliográficas SILVA, Monique Gabriella Angelo da
Sexo feminino
Filiação Antônio Angelo da Silva e Marluce da Silva Angelo
Nascimento 09/08/1986 - Maceió/AL - Brasil

Endereço residencial Av. Valter Ananias, 1465 Condomínio Rosa dos Ventos. Ed. Nordeste apt. 403
Jaraguá - Maceio
57025080, AL - Brasil
Telefone: 82 3266109

Endereço profissional Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia - IQB
BR 104 - Norte, Km 97 , - Av. Lourival de Melo Mota, s/n .
Tabuleiro dos Martins - Maceio
57072-970, AL - Brasil
Telefone: 082 32141373
URL da home page: <http://www.iqb.ufal.br>

Endereço eletrônico
e-mail para contato : monique.angelo@gmail.com
e-mail alternativo : monique.angelo@gmail.com

Telefone/celular: (082) – 3326-6109 / 8814-1180

Formação Acadêmica/Titulação

2010-... Doutorado em Materiais (em andamento)
Com ênfase em Química de Materiais nanoestruturados para estudos ópticos e aplicações biomédicas.

Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil

2008-2009 Mestrado em Química Inorgânica
Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil

Tempo total de Mestrado: 2 anos
Tempo para ingressar no Doutorado: Imediato

2004-2007 Graduação em Química Licenciatura
Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, Brasil

Média do Histórico: 8.03
Tempo total de graduação: 4 anos
Tempo para ingressar da Pós graduação: Imediato

Formação complementar

2º sem - 2006 Extensão universitária em Environmental Science.
Regis University, RU, Estados Unidos
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Agosto 2006 – Dezembro 2006
Palavras-chave: Intercâmbio BRA-USA

Áreas de Interesse

Química Inorgânica com ênfase em síntese e caracterização de materiais nanoestruturados

Idiomas

Inglês – fala fluentemente, escreve fluentemente, compreende fluentemente, ler fluentemente
Francês – fala razoavelmente, escreve razoavelmente, compreende razoavelmente, ler fluentemente
Italiano –fala razoavelmente, escreve razoavelmente,compreende razoavelmente, ler razoavelmente

Atuação Profissional

1. Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Atividades extra-curriculares

- 03/2007 – 10/2007** Extensão Universitária, Centro de Tecnologia – CTEC
Monitoria
Duração: 7 meses
Especificação: Programa de Apoio às Escolas Públicas do Estado - PAESPE
- 05/2006 - 06/2006** Extensão Universitária, Centro de Tecnologia – CTEC
Monitoria
Duração: 2 meses
Especificação: Programa de Apoio às Escolas Públicas do Estado - PAESPE
- 05/2004 - 10/2004** Extensão Universitária, Usina Ciência
Programa de Extensão “Incentivo à Experimentação em Ciências” e
“Popularização e Disseminação das Ciências Naturais”.
Especificação: Apoio aos estudantes do Ensino Médio

Iniciação Científica

2004 – 2007 - **Iniciação Científica;**
Regime: Dedicação Exclusiva, **sem bolsa**
Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Linha de Pesquisa: Nanotecnologia
Projeto: “Síntese de Nanopartículas de Ouro em Óleos vegetais”.
Duração: 20horas/semana
Total: 5 semestres

2006 – 2006 - Iniciação Científica
Regime: Dedicção exclusiva, **com bolsa**
Orientador: José Almir de Almeida Sales
Linha de Pesquisa: Biodiesel
Projeto: “Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação de óleos Vegetais (in natura) por Catalisadores a Base de Metais e Óxidos Metálicos Impregnados em Sílica Mesoporosa.”
Duração: 20 horas/semana
Total: 1 semestre

Cursos extra curriculares

- **Curso Regular de Língua Inglesa**, na Casa de Cultura, no primeiro semestre de 2004 ao primeiro semestre de 2006, perfazendo uma **Carga horária: 180hrs.**
- **2ªSemana de Química**, realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas, nos dias 14 a 18 de junho de 2004. **Carga horária: 24hrs.**
- **Aspectos Químicos e Tecnológicos da Produção de Biodiesel**, 2005. Organizado pelo Grupo de Oleoquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas, no período de 22 a 24 de novembro. **Carga horária: 20hrs**
- **10º Encontro Nacional de Universitários Católicos Carismáticos**, promovido pelo Projeto Universidades Renovadas da Renovação Carismática Católica, no período de 08 a 11 de setembro de 2005. **Carga horária: 20hrs**
- **Conscientização Ambiental: “Coleta Seletiva: Conhecer para mudar”**, 2007. Realizada no período de 10 a 13 de abril de 2007, no Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde da Universidade Federal de Alagoas. **Carga horária: 16hrs**
- **Atividades Acadêmicas no Evento ‘Comemoração do Dia do Químico’**, 2007. Realizado no período de 20 a 22 de junho de 2007, pelo Instituto de Química e Biotecnologia da Ufal. **Carga horária: 12hrs.**
- **3ªSemana de Química**, organizada pelo curso de graduação em Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 19 a 23 de junho de 2006. **Carga horária: 10hrs.**
- **Tópicos Especiais em Toxicologia Forense**, instruído pela **Ms. Doutoranda Natália Veslasquez Oliveira**, organizado pelo curso de graduação em Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 19 a 23 de junho de 2006. **Carga horária: 8hrs**
- **Fundamentos e Técnica de CG-EM**, instruído pelo **Prof. (CEFET-AL) Johnatan Duarte de Freitas**, organizado pelo curso de graduação em Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 19 a 23 de junho de 2006. **Carga horária: 8hrs**

- **Química Medicinal – A modificação Estrutural na descoberta de novos Fármacos, instruído pela mestranda Isabelle Karine da Costa Nunes**, organizado pelo curso de graduação em Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 19 a 23 de junho de 2006. **Carga horária: 8hrs.**
- **Nanotecnologia**, organizado pelo centro acadêmico do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 11 a 16 de fevereiro de 2007, Encontro Nacionais do Estudantes de Química, intitulado Desenvolvimento Científico e as Novas Tecnologias Aplicadas em Química. **Carga horária: 8hrs.**
- **Modelagem Molecular**, organizado pelo centro acadêmico do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no período de 11 a 16 de fevereiro de 2007, Encontro Nacionais do Estudantes de Química, intitulado Desenvolvimento Científico e as Novas Tecnologias Aplicadas em Química. **Carga horária: 8hrs.**
- **Química e Poluição do Meio Ambiente, proferido pela Dr^a Brancilene de Araújo**, durante a 2ªSemana de Química, realizada no Departamento de Química/UFAL, no período de 15 a 18 de junho de 2004. **Carga horária: 8hrs**
- **Extração e Purificação de compostos Orgânicos – Teórico/práticas, proferido pelo doutorando Charles dos Santos Estevam**, durante a 2ªSemana de Química, realizada no Departamento de Química/UFAL, no período de 15 a 18 de junho de 2004. **Carga horária: 8hrs**
- **O Ensino de Química e os Parâmetros Curriculares Nacionais, proferido pela Prof^a Dr^a Tânia Maria Piatti**, durante a 2ªSemana de Química, realizada no Departamento de Química/UFAL, no período de 15 a 18 de junho de 2004. **Carga horária: 8hrs**
- **Nanotubos de carbono e seus compósitos de matriz polimérica, ministrado pelas Professoras Glaura Goulart Silva (UFMG) e Clascídia Aparecida Furtado (CDTN-CNEN)**, durante a 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia, SP, no período de 31 de maio a 03 de junho de 2007. **Carga horária: 6hrs**
- **Espalhamento de Luz e Raios-X aplicados à Química, ministrado pelas professoras Nádyá Pesce da Silveira (UFGRS) e Rosangela Itri (IF-USP)**, durante a 31ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Águas de Lindóia, SP, de 26 a 29 de maio de 2008. **Carga horária: 6 horas**
- **Química forense, ministrado pelo professor Valter Stefani (UFGRS)**, durante a 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada em Fortaleza, CE de 30 de maio a 2 de junho de 2009. **Carga horária: 6 horas**

Participação em Eventos

- **XLIX Congresso Brasileiro de Química CBQ 2009**, realizado de 04 a 08 de outubro de 2009, no Centro de Eventos São José do Hotel Plaza São Rafael, Porto Alegre, RS.
- **11th International Conference on Advanced Materials ICAM 2009**, VIII Encontro da SBPMat, realizado no Rio de Janeiro, RJ de 20 a 25 de setembro.
- **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2009**, realizada em 30 de maio a 02 de junho de 2009, em Fortaleza, CE.
- **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2008**, realizada em 26 a 29 de maio de 2008, em Águas de Lindóia/SP.
- **Workshop Catálise a serviço da Química verde 2008**, coordenado por Simoni Plentz Meneghetti (UFAL) e Liani Márcia Rossi (IQ-USP), realizado no dia 30 de maio de 2008, durante a 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado em fortaleza, CE.
- **I Workshop France-Brazil on Nanotechnology and Organometallic Chemistry 2007**, realizado em 03 de novembro de 2007, em Maceió, Alagoas, Brasil.
- **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2007**, realizada em 31 de maio a 03 de junho de 2007, em Águas de Lindóia/SP.
- **ENEQUI - Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2007**. Intitulado Desenvolvimento Científico e as Novas Tecnologias em Química. **Carga horária: 44 hrs**
- **BRAZILIAN MRS MEETING 2005 – IV ENCONTRO DA SBPMat – SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS**, realizado no período de 16 a 19 de outubro de **2005**, em Recife/PE.

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. SILVA, Monique Gabriella Angelo da; E.C. da Silva, S.M. P. Meneghetti; G. Machado; M.A.R.C. Alencar; J. M. Hickmann; M.R.Meneghetti. **Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil**. J. Nanopart Res (2008) 10:201-208 DOI: 10.1007/s11051-008-94830-z
2. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, M. R., M., M, N. C., C, A. M. A. R., MIGUEL, H. J. **Experimental demonstration of novel effects on far-field diffraction patterns of Gaussian beam in a Kerr medium..** Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics. , v.8, p.947 - 951, **2006**. DOI: 10.1088/1464-4258/8/11/003
3. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, C, A. M. A. R., CHAVEZ, C. S., MIGUEL, H. J., M. R., M., M, N. C., DA, S. M. G. A. **Large Spatial Self-Phase Modulation in Castor Oil Enhanced by Gold Nanoparticles**. Spie. , v.6103, p.25 - 32, **2006**.
4. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, M. R., M., M, N. C., MIGUEL, H. J. **Thermal optical nonlinear enhanced by gold nanoparticles**. Spie. , v.6323, p.1 - 8, **2006**.
5. , Monique Gabriella Angelo da; M.A.R.C. Alencar; J. M. Hickmann; M.R.Meneghetti. **Synthesis and optical properties of different colloidal systems of gold nanoparticles in a chiral dispersant agent**

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, CHAVEZ, C. S., C, A. M. A. R., MIGUEL, H. J., M. R., M., M, N. C., DA, S. M. G. A. Large spatial self-phase modulation in castor oil Enhanced by gold nanoparticles. In: Photonics West, 2006, San Jose, CA, USA. **Proceedings Photonics West.** , 2006.

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, M. R., M., MIGUEL, H. J., C, A. M. A. R., GIOVANNA, M. Synthesis and optical properties o anisotropic colloids of gold In: 13th Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2006, Fortaleza. **Program and Abstracts.** , 2006. p.183 -

2. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, C, A. M. A. R., CHAVEZ, C. S., MIGUEL, H. J., M. R., M., M, N. C., DA, S. M. G. A. Automodulação de fase espacial gigante em óleo de mamona com nanopartículas de ouro In: XXIII EFNNE - Encontro de Físicos do Norte e Nordeste,, 2005, Maceió. **Anais do XXIII EFNNE.** , 2005.

3. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, C, A. M. A. R., MIGUEL, H. J., M. R., M., M, N. C., DA, S. M. G. A., GIOVANNA, M. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a Colloidal Solution of Gold Nanoparticles in Castor Oil In: IV SBPMat, 2005, Recife. **Anais do IV SBPMat.** , 2005.

Apresentações de Trabalhos de 2004-2009 (últimos 5 anos)

1- (Apresentação oral) Synthesis, characterization, and dynamic formation of gold nanorods face to different amounts of surfactant, 2009. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Meneghetti, M. R., Fábio, Meneghetti, S.M.P., Gelesky, Rusiene. Rio de Janeiro, RJ; Evento: 11th Internacional Conference on Advanced Materials ICAM 2009/ VIII Encontro SBPMat; Inst.promotora/financiadora: SBPMat

2- (Apresentação oral) Síntese de nanobarras de ouro estabilizadas em sistema orgânico e aquoso, 2009. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Meneghetti, M. R. Local: Centro de Eventos São José do Hotel Plaza São Rafael; Cidade: Porto Alegre, RS; Evento: XLIX CBQ - Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química

3- (Apresentação oral) Síntese de nanobarras de ouro em meio aquoso frente a diferentes volumes de surfactante do tipo CTAB, 2009. Centro de Convenções; Cidade: Fortaleza, CE; Evento: 32ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química na sessão coordenada de Química de Materiais; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

4- (Apresentação Oral) Síntese de nanobastões de ouro e transferência para Matrizes Orgânicas (óleo vegetal e líquido iônico), 2009. Local: IQ - UnB; Cidade: Brasília; Evento: Workshop Procad/UnB/UFAL/UFGRS; Inst.promotora/financiadora: Instituto de Química da Universidade de Brasília

5 -(Pôster) Síntese de nanobarras de ouro em meio aquoso frente a diferentes volumes de surfactante do tipo CTAB, 2009. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Fábio, LINS, F., Moraes, S. F. de A., M. R., M., Meneghetti, S.M.P., Gelesky, Rusiene. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

6- (Pôster) Síntese de nanobarras de ouro estabilizadas em sistema orgânico e aquoso, 2009

SILVA, Monique Gabriella Angelo da, Fábio, Morais, S. F. de A., M. R., M., Meneghetti, S.M.P., Gelesky, Rusiene XLIX CBQ - Congresso Brasileiro de Química; Inst.promotora/financiadora: Associação Brasileira de Química

7- (pôster) **Uso do ácido mirístico como modulador da absorção de ressonância de plasmon de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona**, 2009. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Morais, S. F. de A., Rusiene, Meneghetti, M. R., Meneghetti, S.M.P., Cerqueira, T. S. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Química

8-(pôster) **Síntese de Nanopartículas de Ouro dispersas em Óleo de Mamona com diferentes proporções de Ouro em relação ao Agente Redutor**, 2008. Eid, **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, EVERTON, de Melo, A. M. F., Meneghetti, M. R., Morais, S. F. de A. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

9- (pôster) **Síntese via coassemblagem e Caracterização de nanopartículas de ouro altamente dispersas em sílica mesoporosa**, 2008. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Eid, SALES, de Melo, A. M. F., EVERTON,, Meneghetti, M. R. Local: São Paulo; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

10- (pôster) **Síntese via coassemblagem e Caracterização de nanopartículas de ouro altamente dispersas em sílica mesoporosa**, 2008. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Eid, SALES, de Melo, A. M. F., EVERTON,, Meneghetti, M. R. Local: São Paulo; Cidade: Águas de Lindóia; Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

11- (pôster) **Síntese de nanopartículas coloidais de ouro e sua estabilidade frente a diferentes solventes orgânicos**, 2007. SILVA, Monique Gabriella Angelo da, MELO, SILVA, E. C. da, Alencar, M. A. R. C., MIGUEL, H. J., MACHADO, G., Meneghetti, M. R. 30ª Reunião da Sociedade Br. de Química

12- - (pôster) **Estudo da estabilidade de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona frente à alteração das quantidades de óleo de mamona**, 2008. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Meneghetti, M. R. V congresso Acadêmico; Inst.promotora/financiadora: UFAL

13- (pôster) **Preparação de Nanopartículas Magnéticas Fluorescentes de óxido de ferro**, 2007. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**, Meneghetti, M. R. Evento: IV Congresso Acadêmico

14- (pôster) **Síntese e incorporação de catalisadores metalocênicos empregados para polimerização de olefinas sob alta temperatura e pressão**, 2005. **SILVA, Monique Gabriella Angelo da**; Evento: II Congresso Acadêmico da UFAL; Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Alagoas

15-(pôster) **Síntese e propriedades ópticas de nanopartículas de ouro estabilizadas em óleo de mamona**, 2005. **SILVA, Monique Gabriella Angelo** Evento: II Congresso Acadêmico; Inst.promotora/financiadora: Universidade Federal de Alagoas

Outras Atividades

2006 – 2007 - Representação Discente como membro do Colegiado do Curso de Química-Licenciatura

2008 -2009 - Representação Discente como membro do Colegiado do Programa de Pós-Graduação

Prêmios e Títulos

2009 Prêmio de excelência acadêmica pela participação como autora no VI Congresso Acadêmico da UFAL, realizado de 23 a 28 de novembro de 2009, com o trabalho intitulado: Influência do uso de ácido mirístico sob o diâmetro e morfologia de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.

- 2007** Menção honrosa pelo excelente desempenho acadêmico, Instituto de Química e Biotecnologia - UFAL
- 2004** Menção honrosa pelo desempenho na obtenção do primeiro lugar, no vestibular no Curso de Química, Universidade Federal de Alagoas, através da Pró-Reitoria de Graduação