



**Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia*  
[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n  
Cidade Universitária  
Maceió-AL Brasil  
57072-970  
Tel. 55 82 3214-1373  
Fax. 55 82 3214-1384



**IOB**

***SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS  
COLOIDAIIS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO  
DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA.***

**EID CAVALCANTE DA SILVA**

**Maceió - 2009**



UFAL

**Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia*

[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n  
Cidade Universitária  
Maceió-AL Brasil  
57072-970  
Tel. 55 82 3214-1373  
Fax. 55 82 3214-1384



**IQB**

***SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS  
COLOIDAIS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO  
DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA.***

**EID CAVALCANTE DA SILVA**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia do Instituto de Química e  
Biotecnologia da Universidade Federal de  
Alagoas, como requisito para obtenção do título  
de Mestre em Química.**

**Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr Mário Roberto Meneghetti**

**Co-orientador: Prof<sup>a</sup> Dra Simoni M. Plentz Meneghetti**

**Maceió - 2009**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

S586s Silva, Eid Cavalcante da.  
Síntese e propriedades ópticas de sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona / Eid Cavalcante da Silva, 2008.  
xv, 77 f. : il.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Co-orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Nanopartículas de ouro. 2. Colóide. 3. Propriedades ópticas. I Título

CDU: 544.77



UFAL

**Universidade Federal de Alagoas  
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia - PPGQB*

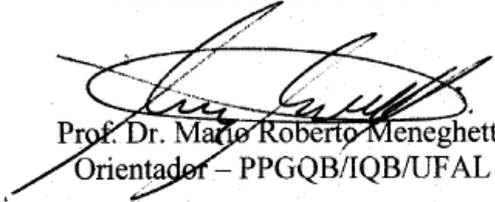
Av. Lourival de Melo Mota, s/n  
Cidade Universitária  
Maceió-AL Brasil  
57072-970  
Tel. 55 82 3214-1373  
Fax. 55 82 3214-1384  
[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br)

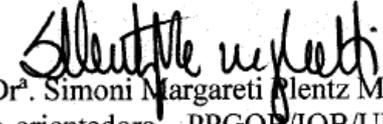


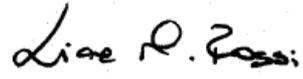
IQB

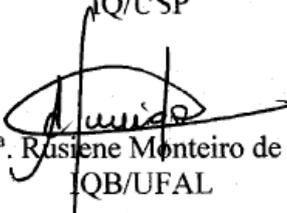
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Eid Cavalcante da Silva intitulada: **“Síntese e propriedades Ópticas de Sistemas Coloidais Contendo Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona,”** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 10 de outubro de 2008, às 10hs na sala de Reuniões do IQB da UFAL.

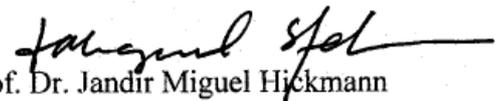
COMISSÃO JULGADORA

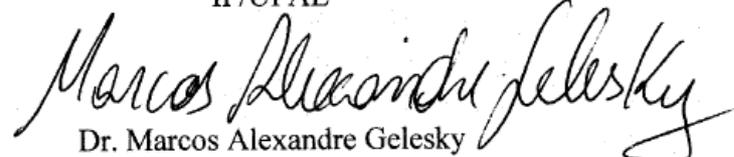
  
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti  
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.ª. Dr.ª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Co-orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.ª. Dr.ª. Liane Marcia Rossi  
IQ/USP

  
Prof.ª. Dr.ª. Ruziene Monteiro de Almeida  
IQB/UFAL

  
Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann  
IF/UFAL

  
Dr. Marcos Alexandre Gelesky  
CTEC/IQB/UFAL

**Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti e sob a Co-orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simoni M. Plentz Meneghetti**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais, por todos os esforços e confiança aplicados no desejo de conceder aos filhos uma boa vida através do apoio educacional.

Aos professores, Dr Mário R. Meneghetti e Dra Simoni M. P. Meneghetti, pela orientação, dedicação, paciência, e pela confiança depositada por todo o tempo de trabalho juntos

Aos meus irmãos, Fabiano, Erb, minha irmã Enid, e a minha noiva Givaneide pelo apoio prestado quando foi necessário.

Aos meus Colegas de laboratório, principalmente a Daví Alexsandro, Sara Figueiredo, e Eleny Pires pela força nos momentos decisivos do meu trabalho final de mestrado.

Ao meu amigo, Marcos Sá pelos conselhos e pelo apoio fornecido durante a graduação e na pós-graduação.

Aos Meus amigos, Fabrício, Prof Pedro Alves (in memorian), Elânio, e Edvan pela contribuição durante o ensino médio.

A todos os professores que contribuíram no meu aprendizado.

A CAPES pelo financiamento dos meus estudos no curso de mestrado do Instituto de Química E Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

**...aos meus pais, José Cavalcante da Silva e Maria Lúcia Dionísio, aos meus orientadores Mário R. Meneghetti e Simoni M. P. Meneghetti, e a todos os professores que me apoiaram no decorrer da minha vida escolar e acadêmica...**

**Dedico**

**“Somente o horizonte do futuro dá à  
realidade sua verdadeira dimensão”**

**E. Bloch**

**“O sonho e a fé são os  
elementos que dão sentido à vida,  
o primeiro representa nossos  
objetivos, e o segundo trata-se da  
força para prosseguir o caminho  
em busca desses *Objetivos*”**

**Eid C. da Silva**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
<b>RESUMO</b>	xiv
<b>ABSTRACT</b>	xv
<b>MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS</b>	1
<b>CAPÍTULO 1: CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA</b>	3
1.0. Introdução	4
1.1. Considerações gerais sobre nanotecnologia	5
1.2. A origem da nanociência	6
1.3. A pesquisa em nanociência	8
1.4. Brasil e a nanotecnologia	9
1.5. Referências	12
<b>CAPÍTULO 2: COLÓIDE DE OURO - SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS, EFEITOS DE REDUÇÃO DE TAMANHO E IMPLICAÇÕES</b>	13
2.0. Efeitos de redução de tamanho e as implicações nos aspectos da matéria	14
2.1. O ouro	16
2.2. Nanopartículas metálicas & colóide	17
2.3. Sistemas nanoestruturados metálicos	19
2.4. A estabilização de sistemas coloidais	23
2.5. Propriedades ópticas de nanopartículas de ouro - Ressonância de Superfície de Plásmon	29
2.6. Referências	32

<b>CAPÍTULO 3: ÓPTICA NÃO LINEAR - CONSIDERAÇÕES BÁSICAS</b>	<b>35</b>
3.0. Introdução	36
3.1. Não linearidade óptica	37
3.2. Medidas das propriedades ópticas não lineares - técnica de <i>z-scan</i>	40
3.3 Técnica de Z-scan – Sistemas coloidais contendo Nanopartículas de ouro	43
3.4. Referências	44
<b>CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
4.0. Considerações iniciais	46
4.1. Materiais e equipamentos utilizados	46
4.2. Síntese do colóide	48
4.3. Avaliação da estabilidade do sistema coloidal obtido frente à presença de outros solventes	49
4.4. Caracterização dos colóides	50
4.5. Referências	53
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>54</b>
5.0. Introdução	55
5.1. Geração das nanopartículas de ouro	57
5.2. Caracterização dos colóides	60
5.3. Estabilidade dos colóides frente à adição de solventes	67
5.4. Efeitos ópticos não-lineares	69
5.5. Referências	73
<b>CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>75</b>
6.0. Considerações finais	76
6.1. Conclusões e perspectiva	76

Anexos

Glossário

Currículo

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Dimensões de domínio da nanotecnologia. 6
- Figura 1.2.** Gráfico representativo do número de citações relacionadas a nanopartículas no período de 1970 a 2007. 8
- Figura 1.3.** Gráfico representativo da pesquisa de citações relacionadas a nanopartículas de ouro no período de 1970 a 2007. 9
- Figura 2.1.** (a) Taça de *Licurgus*. Os efeitos luminosos na taça, onde a cor aparente verde é observada no caso da luz refletida e vermelha para o caso da luz transmitida; (b) Imagem de TEM de uma nanopartícula presente na taça. 17
- Figura 2.2.** Imagem mostrando soluções coloidais de ouro dispersas em água preparadas por Michael Faraday. 18
- Figura 2.3.** Ilustração sobre os procedimentos de construção de estruturas nanométricas via bottom-up (forma química) e top-down (forma física). 20
- Figura 2.4.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanoesferas de Au (a), nanobastões de Au (b) e nanoprismas de Ag (c), e a influência do tamanho das mesmas na coloração das respectivas soluções (d), (e), e (f). 22
- Figura 2.5.** Ilustração indicando a origem da estabilização eletrostática por repulsão em partículas metálicas coloidais. 24
- Figura 2.6.** (A) Gráfico de energia total de interação entre partículas ( $V_T$ ) em função da distância entre as elas ( $h$ ) para uma estabilização puramente eletrostática. (B) Influência da força iônica do meio na barreira de coagulação das partículas. 25
- Figura 2.7.** Ilustração do mecanismo de estabilização estérica de partículas metálicas coloidais. 26
- Figura 2.8.** Gráfico indicando a natureza das três interações (interações estéricas, osmóticas e de van der Waals) que atuam entre partículas próximas uma das outras quando estas estão envoltas por uma camada de ramificações em função da distância ( $D$ ). A linha contínua representa o potencial total da interação. 27
- Figura 2.9.** Proposta da estabilização eletroestérica da partícula metálica, onde a parte polar do agente estabilizante resulta na dupla camada elétrica e os grupos R (cadeias alquílicas longas) são responsáveis pela estabilização estérica. 28

<b>Figura 2.10.</b> Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito de plásmon de superfície para partículas esféricas (a) e partículas em forma de bastão (b).	29
<b>Figura 2.11.</b> Espectros de absorção de AuNPs do tipo esféricas com diâmetro de 22, 48, e 99 nm. A banda larga corresponde à ressonância de plásmon de superfície.	30
<b>Figura 2.12.</b> Espectro de absorção de uma amostra de nanobastões com razões de comprimento/largura de 3.3 comparadas a nanoesferas de 22 nm. O gráfico em destaque apresenta o máximo modo de superfície de plásmon da oscilação transversal (quadrados) e a longitudinal (círculos) variando em função da razão comprimento/largura.	31
<b>Figura 3.1.</b> (a) Perfil Gaussiano de intensidade do feixe de luz; (b) Efeito de lente gerado por um meio não linear de terceira ordem ( $n_2 > 0$ ).	39
<b>Figura 3.2.</b> Fotografia de padrões de anéis gerados a certa distância da amostra, obtidos a partir de um feixe de laser atravessando a amostra. (a) Óleo de mamona, potência do laser, P, de 510 mW. (b) Colóide de óleo de mamona contendo nanopartículas de ouro, P= 51 mW.	39
<b>Figura 3.3.</b> Número de anéis em função da potência do laser. Quadrados: colóide de óleo de mamona/nanopartículas de ouro. Círculos: óleo de mamona.	40
<b>Figura 3.4.</b> Arranjo experimental do Z-scan.	41
<b>Figura 3.5.</b> Avaliação de efeito de lente por técnica de Z-scan, para um caso de $n_2 > 0$ . (a) Amostra encontra-se antes do foco. (b) Amostra encontra-se após o foco; (c) Valores de transmitância normalizada em função da posição da amostra ao longo do eixo z.	42
<b>Figura 3.6.</b> Curva de transmissão de dados de Z-scan (a) $C_{60}tpy$ -Au e $C_{60}tpy$ em clorofórmio e (b) $C_{60}bpy$ -Au e $C_{60}bpy$ em clorofórmio.	43
<b>Figura 4.1.</b> Sistema reacional utilizado para a preparação de todos os colóides apresentados neste trabalho.	48
<b>Figura 5.1.</b> Estrutura molecular geral de: (a) ácidos oléico, láurico, e ricinoléico, descrito para ilustrar a estrutura química típica de ácidos graxos; (b) um triglicerídeo e os mais importantes ácidos carboxílicos derivados presentes no óleo de mamona.	57
<b>Figura 5.2.</b> Ilustração apresentando a proposta de interação que ocorre entre AuNP / OH <sup>-</sup> / óleo de mamona.	60
<b>Figura 5.3.</b> Colorações obtidas para os diversos colóides, vermelha, púrpura e azul.	61
<b>Figura 5.4.</b> Espectro eletrônico no UV-Vis do óleo de mamona.	61

<b>Figura 5.5.</b> Espectros eletrônicos dos colóides <b>A, B, C e D.</b>	63
<b>Figura 5.6.</b> Espectros eletrônicos dos colóides <b>B, H, I e J.</b>	64
<b>Figura 5.7.</b> Espectros eletrônicos dos colóides <b>B, E, F e G.</b>	65
<b>Figura 5.8.</b> Espectros eletrônicos dos colóides <b>B, K, e L.</b>	66
<b>Figura 5.9.</b> Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro preparadas em óleo de mamona e histograma de distribuição de tamanho de partículas.	67
<b>Figura 5.10.</b> Espectros de absorção para as diluições em solventes orgânicos.	69
<b>Figura 5.11.</b> Espectro de absorção do óleo de mamona (linha sólida) e os colóides com três diferentes FF: $1.1 \times 10^{-5}$ (linha tracejada), $12.3 \times 10^{-5}$ (linha pontilhada) $23.1 \times 10^{-5}$ (linha traço-ponto). A inserção apresenta a dependência do coeficiente de absorção coloidal em função de FF, obtidos para excitação em sintonia de 800nm.	70
<b>Figura 5.12.</b> (a) Medidas de Z-scan para o óleo de mamona (quadrados pretos) e o colóide (círculos abertos) com um laser de frequência de 1kHz. (b) O $n_2^e$ comporta-se como uma função de FF das nanopartículas. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é uma adaptação obtida do modelo de Maxwell-Garnet.	71
<b>Figura 5.13.</b> (a) Medidas de Z-scan para o óleo de mamona (quadrados pretos) e o colóide (círculos abertos) com um laser de frequência de 76 MHz. (b) O $n_2^{th}$ comporta-se como uma função de FF das nanopartículas. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é a linha contínua é apenas uma referência para visualização, traçada de forma a se aproximar o máximo possível de todos os pontos encontrados.	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.</b> Resumo dos investimentos em nanotecnologia no período de 2001 a 2006.	10
<b>Tabela 2.1.</b> Ilustração indicando o número de camadas, átomos e a percentagem de átomos de superfície de clusters metálicos.	16
<b>Tabela 4.1.</b> Reagentes e solventes empregados.	47
<b>Tabela 4.2.</b> Análises e os respectivos equipamentos empregados para a caracterização dos colóides.	47
<b>Tabela 4.3.</b> Parâmetros empregados no espectrofotômetro de ultravioleta	50
<b>Tabela 5.1.</b> Quantidades de Au, OH <sup>-</sup> e do óleo de mamona empregados para a preparação dos colóides, bem como o respectivo valor do comprimento de onda máximo de absorção observados.	62
<b>Tabela 5.2.</b> Solventes empregados e o aspecto inicial de cada mistura	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>AFM</b>	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA
<b>AuNP</b>	NANOPARTÍCULAS DE OURO
<b>bpy</b>	BIPIRIDINA
<b>FF</b>	FILLING FACTOR – FATOR DE PREENCHIMENTO
<b>ICP-AES</b>	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA ACLOPADO INDUTIVAMENTE
$n_0$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO LINEAR
$n_2$	ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR
<b>NFM</b>	MICROSCOPIA DE CAMPO PRÓXIMO
<b>nm</b>	NANÔMETROS
<b>P</b>	POLARIDADE
<b>PPA</b>	PLANO PLURIANUAL
<b>SPM</b>	MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA
<b>STM</b>	MICROSCOPIA DE VARREDURA POR TUNELAMENTO
<b>T</b>	TRANSMITÂNCIA
<b>TEM</b>	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
<b>TOAB</b>	BROMETO DE TETRA-OCTILAMÔNIO
<b>tpy</b>	TERPIRIDINA
<b>UV-vis</b>	ULTRAVIOLETA-VISÍVEL
$\chi$	SUSCEPTILIDADE ELÉTRICA

## Resumo

Neste trabalho de dissertação de mestrado são apresentados e discutidos os resultados obtidos com relação à síntese, caracterização e estabilidade de novos sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro (AuNP) dispersas em óleo de mamona. Em paralelo, foi avaliada a estabilidade desse novo sistema frente à aglomeração das nanopartículas presentes, quando adicionados outros solventes orgânicos no meio. Além disso, foram avaliadas algumas propriedades ópticas não lineares desse novo sistema, em colaboração com o Grupo de Óptica e Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas.

Os colóides foram preparados por via úmida, através de um processo bifásico, que consiste de mistura da solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$ , óleo de mamona, etanol e, por fim, uma solução aquosa de KOH. Foram realizadas diversas sínteses, com diferentes razões Au/OH/óleo de mamona, para estabelecer a faixa de razões de concentração dos componentes capazes de conduzir a formação de colóides relativamente estáveis.

As AuNP foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia eletrônica no Ultravioleta-vível (UV-Vis) e a quantificação de ouro presente no colóide por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).

O novo sistema coloidal de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona apresentou propriedades ópticas não lineares interessantes. Essas propriedades foram avaliadas via técnicas de *Z-Scan*.

## Abstract

This dissertation of master's degree presents the results and discussions related to the synthesis, characterization, and stability of a new colloidal system containing gold nanoparticles (AuNP) dispersed in castor oil. In parallel, the stability of the system against agglomeration, after addition of other organic solvents in the medium was evaluated. In collaboration with the Laboratory of Optics and Materials of the Institute of Physics of the Federal University of Alagoas, the non linear optical properties of the new colloidal system were evaluated.

The colloids were synthesized via wet chemistry, using a two-phase method, which consists of a mixture of an aqueous solution of  $\text{HAuCl}_4$ , castor oil, ethanol, and an aqueous solution of KOH. Several colloid syntheses had been carried out, using ratios of  $\text{Au}/\text{OH}^-/\text{castor oil}$ , in order to establish the convenient concentration ratio of the components to lead the formation of relative stable colloids.

The AuNPs had been characterized by Transmission Electronic Microscopy (TEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and the quantification of gold content in the colloid was done by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

The new colloidal system of nanoparticles of gold dispersed in castor oil presented interesting non linear optical properties. These properties had been evaluated via z-scan technique.

## MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A nanociência representa hoje um dos campos do conhecimento com maiores índices de desenvolvimento no século XXI. Isso pode ser comprovado pelo número surpreendente de trabalhos publicados nesse campo a partir de 2000. Praticamente todas as áreas do conhecimento já foram atingidas pela ciência do nível nanoscópico. Há exemplos de excelentes resultados de pesquisa e tecnologia na ciência dos materiais, biologia, medicina, química, física, biotecnologia, entre outras.

Na maioria dos casos, independentemente da futura aplicação, a técnica mais difundida para a obtenção de materiais nanoestruturados é a de via úmida, em que são formadas estruturas coloidais (de dimensões nanométricas). Isso se deve muito ao fato de que, por essa técnica, o tamanho e as propriedades dessas partículas, assim obtidas, podem ser convenientemente controlados.

O maior desafio dos pesquisadores dedicados à síntese de materiais nanoestruturados via úmida, é, além de obter o material na forma e tamanho desejado, estabilizar estas estruturas contra a aglomeração, ou seja, evitar o colapso da solução coloidal formada. Dessa forma há inúmeros esforços para encontrar mecanismos para evitar tal aglomeração. Para tanto foram desenvolvidas diferentes metodologias em que as nanopartículas preparadas são recobertas, por exemplo, por “ligantes” que revestem as partículas, evitando a aglomeração, ou ainda, por uma camada protetora de sílica.

Estrategicamente, para uma efetiva estabilização do sistema coloidal, através do emprego de “ligantes”, considera-se, em geral, que os mesmos devem ser moléculas relativamente longas e que possam interagir via uma parte da molécula com a nanopartícula e o restante atuaria como um fragmento molecular. Devido ao seu tamanho,, evitaria a aproximação de outras partículas, também “protegidas” com essas mesmas estruturas moleculares, evitando por conseqüências o colapso do colóide. Neste contexto, é que este trabalho foi concebido.

Sabe-se que ácidos graxo são empregados como “ligantes”, ou melhor, agentes estabilizantes contra a aglomeração de nanopartículas. Mas recentemente

verificamos que óleo de mamona pode também atuar como solvente e mesmo como estabilizante de nanopartículas metálicas de ouro. Empregando KOH como agente de indução para formação das nanopartículas, usando  $\text{HAuCl}_4$  como fonte de metal, colóides suficientemente estáveis poderiam ser obtidos.

Assim os objetivos desse trabalho foram:

- 1) Otimizar a síntese de sistemas coloidais de ouro dispersos em óleo de mamona;
- 2) Consolidar a preparação de um sistema coloidal de matriz orgânica e biocompatível para futuras aplicações em biomedicina.
- 3) Caracterizar o mais amplamente possível o sistema coloidal obtido, bem como as nanopartículas nele contidas;
- 4) Avaliar a estabilidade desses colóides frente à presença de outros solventes orgânicos no meio;
- 5) Avaliar as propriedades ópticas não lineares dos materiais obtidos, junto ao Grupo de Óptica e Materias do IF/UFAL.

## **CAPÍTULO 1**

---

# **CONSIDERAÇÕES BÁSICAS SOBRE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA**

---

## CAPITULO 1

---

### CONSIDERAÇÕES BÁSICAS SOBRE NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

---

#### 1. 0. Introdução

A pesquisa e o desenvolvimento tecnológico de novos materiais têm atraído a atenção de diversos pesquisadores das mais diferentes áreas do conhecimento, sejam estes oriundos de centros acadêmicos, tecnológicos ou industriais. É justamente na nanociência e na nanotecnologia que se observam os resultados científicos e tecnológicos mais promissores na área de novos materiais.

De fato, a ciência dos nanomateriais compreende o estudo e desenvolvimento de materiais com dimensões na escala de nanômetros.<sup>1,2</sup> Em geral, materiais nessas dimensões exibem propriedades químicas e físicas diferenciadas, pois efeitos quânticos da matéria tornam-se relevantes nesses casos, gerando, muitas vezes, características ópticas, magnéticas, elétricas e de reatividade química distintas em relação aos seus correspondentes mássicos.<sup>3,4,5,6</sup>

Particularmente, nestes últimos dez anos, foi verificado um significativo crescimento no número de trabalhos publicados envolvendo síntese de materiais, em que pelo menos uma das dimensões fosse à escala de nanômetros, *i.e.* sistemas nanoestruturados. Sistemas nanoestruturados contendo metais destacam-se por suas aplicações, principalmente com finalidades medicinais. Um bom exemplo são nanopartículas metálicas empregadas na detecção precoce e tratamento do câncer<sup>7,8,9</sup>, ou ainda como *drug delivery*<sup>9</sup>. Outras aplicações estão ligadas às áreas da micro-eletrônica, dispositivos ópticos, catálise, e esquemas de detecção analítica (nanossensores).<sup>10</sup>

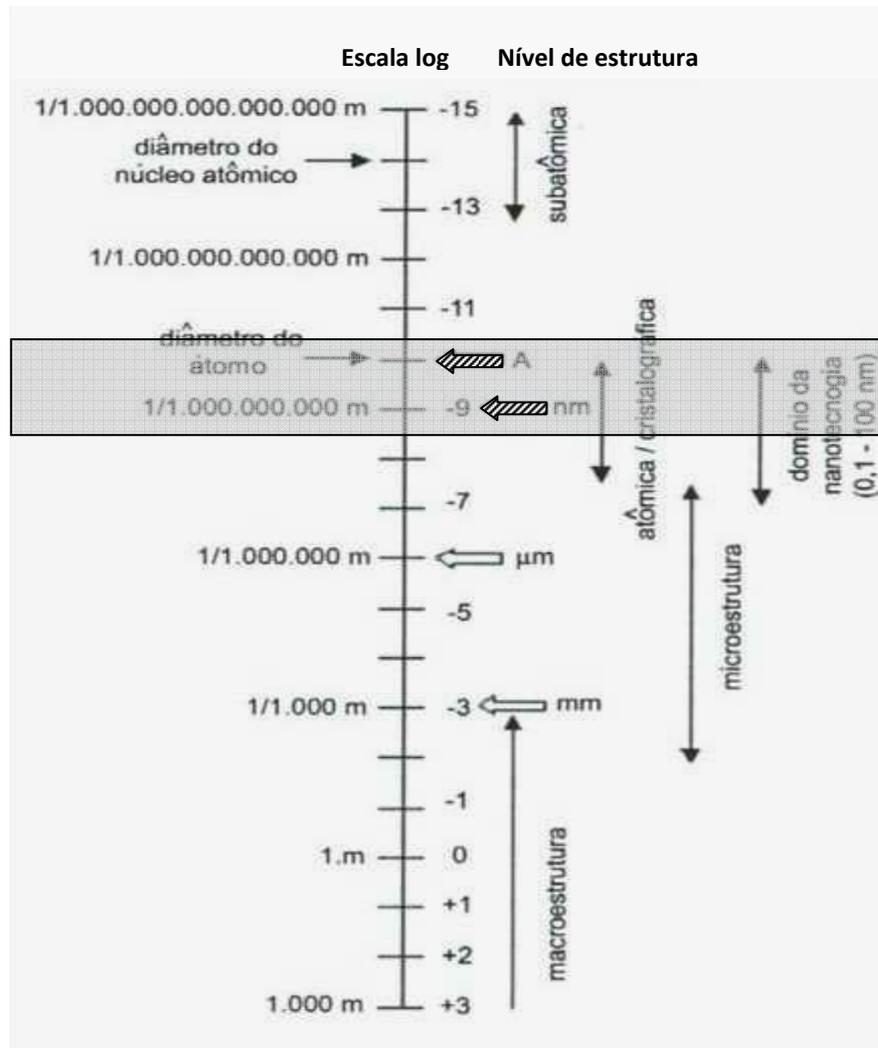
## 1.1. Considerações Gerais sobre nanotecnologia

A nanotecnologia traz em seu significado um conjunto de mudanças para os materiais tradicionais, tratando-se de uma área de pesquisa que visa manipular partículas de pequeníssimas dimensões e a produção de materiais e/ou dispositivos usando essas partículas, que apresentam propriedades distintas das tradicionais que a sociedade apresenta domínio. Esses materiais de propriedades diferenciadas permitirão avanços tecnológicos grandiosos em diversas áreas. De maneira técnica, a palavra “nano” corresponde um bilionésimo da unidade de medida, por exemplo, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ).

Nanociência é um ramo da ciência envolvido com o estudo de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente modificados devido à sua escala nanométrica. Por sua vez, a nanotecnologia entende-se como a habilidade de criar e manipular materiais na escala nanométrica para geração de produtos com propriedades peculiares, podendo até criar estruturas maiores a partir das unidades nanométricas. Apesar da distinção entre ciência e tecnologia, o termo nanotecnologia e nanociência são empregados atualmente de forma indistinta. Alguns pesquisadores adotam um domínio na escala métrica para essa nova ciência, onde o componente nanoestruturado deve ter no mínimo uma dimensão entre 0,1 a 100 nm<sup>1,2</sup> como indicado na Figura 1.1. Cabe salientar que essa restrição é bastante subjetiva, mas de um modo geral é dentro dessas dimensões que encontramos os fenômenos relacionados a sistemas que se encontram entre a fronteira do nível molecular e do nível mássico.

A pesquisa em nanomateriais tem características multi e interdisciplinares, com interesses em áreas como química, eletrônica, biomedicina, etc. e mantém relações com materiais tipo polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, etc. estruturados em nanoescala, podendo ser empregados como *building blocks* (blocos de construção) na forma de *clusters*, nanopartículas, nanotubos, nanofibras, etc. Dessa forma, a síntese controlada e

subseqüente arranjo desses “blocos de construção”, é que constituem o objetivo central da nanotecnologia.<sup>1</sup>



**Figura 1.1.** Dimensões de domínio da nanotecnologia (ver destaque). Imagem retirada da referência 1.

## 1.2. A origem da nanociência

O estudo do comportamento da matéria que constitui os corpos começou com as especulações filosóficas, ainda em épocas remotas, por exemplo, quando Aristóteles propôs que a matéria poderia ser indefinidamente dividida, posteriormente Leucipo (400 a.C.), também um filósofo grego, propôs que a matéria era constituída por pequenas partículas indivisíveis, a qual o seu discípulo Demócrito

denominou átomo (indivisível). Com o desenvolvimento da ciência, diversas propostas surgiram sobre a constituição da matéria.<sup>1</sup>

A origem da nanociência está intimamente ligada a ciência coloidal, visto que os aspectos físico-químicos de sistemas coloidais abrangem uma série de conhecimentos teóricos necessários para compreender características específicas da ciência dos materiais em nanoescala. Michael Faraday, por exemplo, em meados do século XIX, foi quem identificou a natureza de sistemas coloidais formados por partículas metálicas em nanoescala (nanopartículas) dispersas em água. Ele foi capaz de verificar que a estabilidade dos sistemas coloidais devia-se praticamente a fatores cinéticos para impedir a agregação.<sup>11</sup>

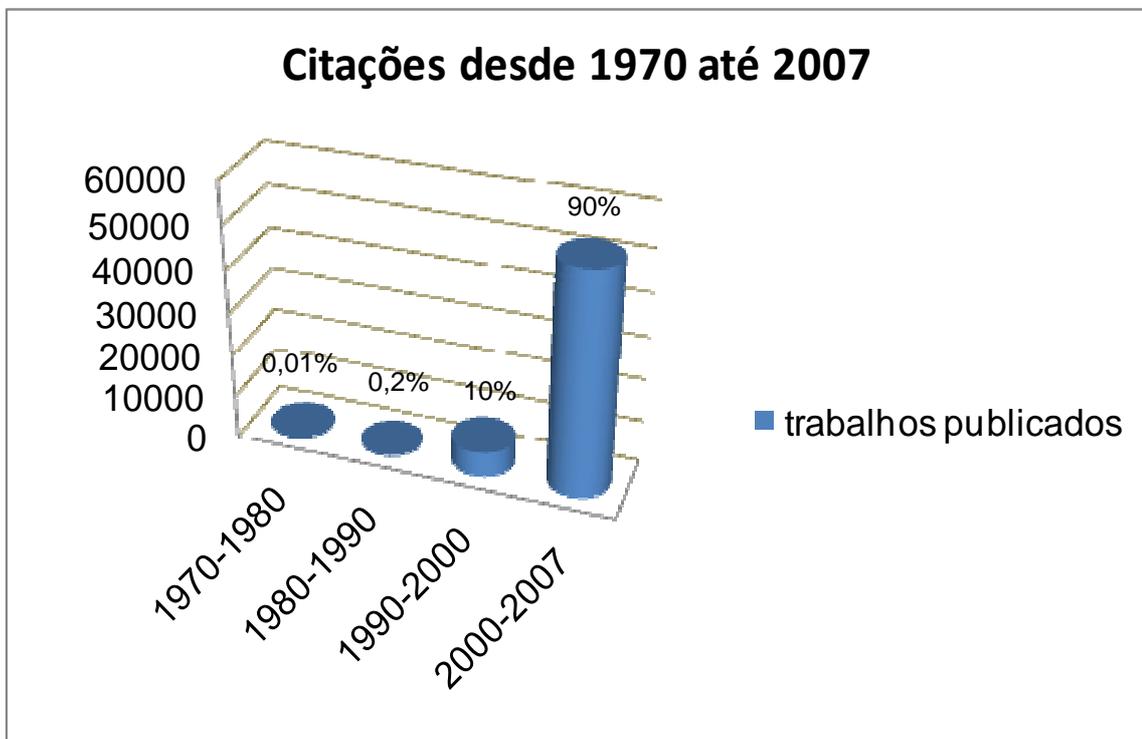
Desde os primeiros estudos com nanomateriais evidenciou-se de imediato, que a diminuição das dimensões do material mássico para pequenos clusters de átomos alterava drasticamente as propriedades ordinárias dos materiais. Entretanto, um marco importante ocorreu com a palestra ministrada por Richard Feynman (ganhador de dois prêmios Nobel) durante uma reunião da *American Physical Society*, em 26 de dezembro de 1959.<sup>1,2,12</sup> A palestra intitulava-se “*There’s plenty of room at the bottom*” \*, na oportunidade Feynman mostrou que não havia limitações de ordem física para a fabricação de estruturas por meio da manipulação dos átomos individuais, e ainda complementou, afirmando que resultaria na produção de dispositivos úteis para todas as áreas de conhecimento.<sup>1,13</sup> Contudo as limitações em nível de equipamentos para caracterização e manipulação adequados dificultaram o avanço da nanotecnologia. A guinada na evolução dessa tecnologia foi iniciada a partir de 1980<sup>13,14,15</sup>, com o desenvolvimento de microscópios eletrônicos como os de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM). Esses equipamentos permitem tanto analisar o material, como também, auxiliam na manipulação do mesmo.<sup>1</sup>

---

\* Esta frase pode ser traduzida como “Há um amplo espaço lá embaixo”, referindo-se a possibilidade de manipulação em escalas ainda não investigadas como a nanoescala.

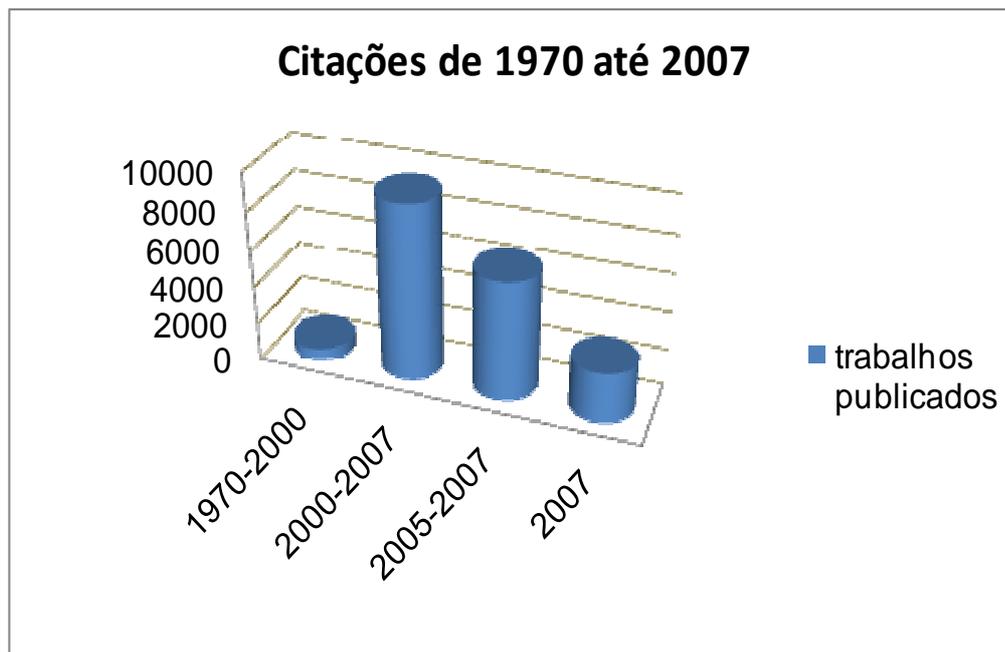
### 1.3. A pesquisa em Nanociência

De acordo com um levantamento dos números de documentos relacionados ao tópico “*nanoparticles*”, por exemplo, através do portal Periódicos da CAPES (Web of Science), realizado no mês de dezembro de 2007, indicam que os primeiros documentos são da época compreendida entre os anos de 1970 e 1980, e um significativo salto ocorreu a partir do ano 2000. Encontra-se um total de 55 969 citações baseados em “*Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED)--1945-2007*” em todo o período. A Figura 1.2 apresenta um gráfico de acordo com os valores obtidos da pesquisa.



**Figura 1.2.** Gráfico representativo do número de citações relacionadas a nanopartículas no período de 1970 a 2007.

Uma pesquisa similar foi realizada tomando-se como tópico a expressão “*gold nanoparticles*”. Encontrou-se um total de 9.967 citações de artigos compreendidos entre os anos de 1970 e 2007, e nota-se que houve um grande aumento na faixa de 2000 até 2007, com um total de 9.314 citações de artigos. A Figura 1.3 apresenta um gráfico conforme os valores obtidos com a pesquisa.



**Figura 1.3.** Gráfico representativo da pesquisa de citações relacionadas a nanopartículas de ouro no período de 1970 a 2007.

#### 1.4. Brasil e a Nanotecnologia

O investimento de 10 milhões de reais promovidos pelo CNPQ, realizado em 1987, para a aquisição de equipamentos na área de semicondutores, foi considerado o marco das primeiras iniciativas do governo em nanotecnologia. Mas, somente em 2001, a importância da nanotecnologia para o Brasil foi realmente reconhecida pelo governo brasileiro.

Segundo o relatório de nanotecnologia do governo brasileiro, preparado em 2006,<sup>16</sup> a consolidação da nanotecnologia no Brasil teve como marco inicial o ano de 2001. Neste ano fortes investimentos foram feitos pelo governo brasileiro, em que foram criadas quatro redes de pesquisa nessa área. Entre 2002 e 2005 as redes envolveram 300 pesquisadores, 77 instituições de ensino e pesquisa, 13 empresas, gerando mais de 1000 publicações e 90 depósitos de patentes.

No final de 2003 foi implementado o “Programa de Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia”, aprovado no Congresso Nacional no âmbito do

PPA<sup>†</sup>, bem como a ação transversal de nanotecnologia realizado pelo novo modelo de gestão dos fundos setoriais, para o período de 2004-2007. O programa de Nanociência e Nanotecnologia proporcionou a criação de dez novas redes de pesquisa, apoios a laboratórios estratégicos e jovens pesquisadores, e as pesquisas com empresas.<sup>16</sup>

Um resumo dos investimentos brasileiros em nanotecnologia de 2001 ao 1º semestre de 2006 é apresentado na tabela 1.1.

**Tabela 1.1.** Resumo dos investimentos em nanotecnologia no período de 2001 a 2006. Dados retirados da referência <sup>16</sup>

Ano	Recursos R\$
2001	25 468 471,25
2003	11 652 097,00
2004	17 515 128,45
2005	80 057 406,88
2006	5 200 000,00
<b>Total</b>	<b>139 893 103,58</b>

Em um artigo publicado na revista química nova, o autor Fernando Galembeck relata que no Brasil há um amplo espaço para crescimento da economia através da nanotecnologia aplicada nos setores industriais químicos, de semicondutores e de tecnologia da informação.<sup>17</sup>

No Brasil os desenvolvimentos tecnológicos na área de nanotecnologia, todavia são poucos e fortemente relacionados ao setor químico. Neste caso, podemos destacar os projetos de nanocompósitos poliméricos da Braskem e do grupo Suzano, e o projeto Biphor.<sup>17,18</sup> Este último foi elaborado através da parceria entre o grupo Bunge e o grupo do laboratório do Prof. Dr Fernando Galembeck da Unicamp. Neste

---

<sup>†</sup> Plano Plurianual estabelece os projetos e os programas de longa duração do governo, definindo objetivos e metas da ação pública para um período de quatro anos.

caso, foram desenvolvidas nanoestruturas de fosfato alumínio que concedem propriedades ópticas particulares quando incorporadas a determinados materiais, substituindo de forma mais vantajosa o  $\text{TiO}_2$  como pigmento branco típico. Neste projeto Universidade-Empresa a Bunge investiu cerca de R\$ 1 milhão durante os nove anos de desenvolvimento do produto com a Unicamp, mas seu mercado está estimado em US\$ 5 bilhões por ano, e previsto o alcance de 10% do mercado em 4 anos.

## 1.5. Referências

- 
- <sup>1</sup> Durán, N; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C.; *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, 1ª Ed., São Paulo: Artliber Editora, **2006**.
- <sup>2</sup> Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3893.
- <sup>3</sup> Thomas, K. G.; Kamat, P. V.; *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 888.
- <sup>4</sup> Li, T. Y. Z.; Wang, L.; Guo, C.; Sun, Y.; *Langmuir*, **2007**, 23, 10533.
- <sup>5</sup> Kinge, S. S.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N.; *Langmuir*, **2007**, 23, 8772.
- <sup>6</sup> Jena, K. B.; Raj, C. R.; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 15146.
- <sup>7</sup> Qian, X.; Peng, X.-H.; Ansari, D. O.; Yien-Goen, Q.; Chen, G. Z.; Shin, D. M.; Yang, L.; Young, A. N.; Wang, M D; Nie, S.; *Nat. Biotechnol.* , **2007**,23, 1.
- <sup>8</sup> Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.; *Nano Today*, **2007**, 2, 18.
- <sup>9</sup> Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, Ka C.; Dravid, V P.; *Nano Lett.*, **2004**, 4, 383.
- <sup>10</sup> McMahan, J. M.; Emory, S. R.; *Langmuir*, **2007**, 23, 1414.
- <sup>11</sup> Mortier, T.; Doctoral Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, **2006**.
- <sup>12</sup> Feynman, Richard P.; *Journal of Microelectromechanical Systems*, **1992**, 1, 60.
- <sup>13</sup> Toma, Henrique E.; *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século*, São Paulo: oficina de textos, **2004**.
- <sup>14</sup> Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A.; *Princípios de análise Instrumental, trad. Ignez Caracelli et al.*, 5ª Ed., Porto Alegre: Bookman, **2002**.
- <sup>15</sup> Encyclopædia Britannica Online. 23 Jul. 2008;  
<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/526582/scanning-tunneling-microscope>>
- <sup>16</sup> Relatório de nanotecnologia, CGNT/SETEC, junho de **2006**.
- <sup>17</sup> Galembeck, F; Dos Santos, A. C. M.; Schumacher, H. C.; Rippel, M. M.; Rosseto, R.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1413.
- <sup>18</sup> Zarkin, A. J. G.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1469.

## **CAPÍTULO 2**

---

### **COLÓIDE DE OURO - SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

---

## CAPITULO 2

---

### COLÓIDE DE OURO - SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

---

#### 2.0. Efeitos de redução de tamanho e as implicações nos aspectos da matéria

As propriedades físico-químicas de qualquer material podem ser alteradas em função do tamanho desse material ou do tamanho dos constituintes desse material. De fato, as propriedades típicas de um determinado material se manifestam, se o mesmo apresentar dimensões acima de um determinado tamanho, denominado tamanho crítico.<sup>1</sup> A razão dessas mudanças esta, em grande parte, relacionada à alteração relativa entre as forças que podem interagir com a matéria. Essa alteração depende das dimensões do material em questão.<sup>2</sup>

Os materiais de dimensões nanométricas apresentam alguns fenômenos que não são comumente observados em dimensões maiores. Essas propriedades que se manifestam em função do tamanho reduzido do material estão normalmente relacionadas a fenômenos quânticos e ou a alta relação área/volume do material.

No mundo macroscópico, as forças predominantes e atuantes são bastante controladas pela humanidade e empregadas em seu benefício. Contudo, com a redução da dimensão dos corpos, a relação entre as *Quatro Forças\** conhecidas é modificada. Na escala subatômica, por exemplo, a força de repulsão entre dois prótons é significativamente menor que a força nuclear que mantém os prótons unidos em um determinado núcleo atômico.<sup>2</sup>

---

\* Força Gravitacional, Força Eletromagnética, Força Fraca e Força Nuclear.

A alteração do tamanho da matéria de sua forma mássica para pequenos *clusters* de átomos resulta em um grande aumento da área superficial dos nanomateriais, conseqüentemente ocasiona um aumento acentuado da reatividade química, efeito induzido pelo aumento da área superficial. Como conseqüência, por exemplo, é possível verificar que tal aumento da reatividade pode possibilitar a diminuição na temperatura de uma transformação química, levando a redução de gastos com energia.<sup>3</sup>

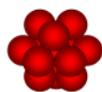
Em dimensões normais, um determinado átomo encontra-se cercado por várias camadas de empacotamento, o que não é verdade para sistemas nanoestruturados. A Tabela 2.1 apresenta um esquema ilustrativo de nanoclusters metálicos com diferentes camadas de átomos, a partir de um átomo central. Além disso, são indicadas as percentagens de átomos de superfície no respectivo cluster.<sup>3</sup>

Com a diminuição significativa do tamanho, os efeitos quânticos no tamanho, tornam-se relevantes. A razão está na substituição da estrutura eletrônica normal por uma série de níveis eletrônicos discretos. Um exemplo é na redução drástica de partículas magnéticas que tem por conseqüência o fenômeno de superparamagnetismo.<sup>4</sup> Outro exemplo, é a mudança da coloração de soluções coloidais contendo nanopartículas metálicas, como Au e Ag. Nestes casos a coloração depende do tamanho, da forma, do solvente empregado e, mesmo, de outras moléculas, além do solvente, que estejam interagindo diretamente com as partículas em questão.<sup>5</sup>

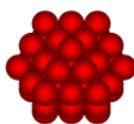
De fato, os fenômenos observados em função da redução do tamanho dos materiais são verificados por alterações nas propriedades físicas, tais como: mecânicas, ópticas, elétricas, magnéticas, etc. Por outro lado, os efeitos relacionados ao aumento da área superficial são verificados por alterações nas propriedades termodinâmicas como: pressão de vapor, calor específico, condutividade, e estabilidade térmica, ponto de fusão, etc.<sup>2</sup>

**Tabela 2.1.** Ilustração indicando o número de camadas, átomos e a percentagem de átomos de superfície de clusters metálicos. Adaptada da referência 3.

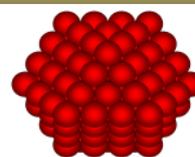
Nº de camadas	Nº total de átomos	Átomos de superfície (%)
1	13	92
2	55	76
3	147	63
4	309	52
5	561	45
7	1415	35



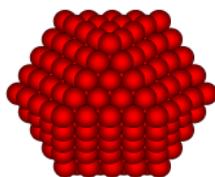
1 camada



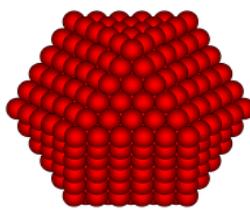
2 camadas



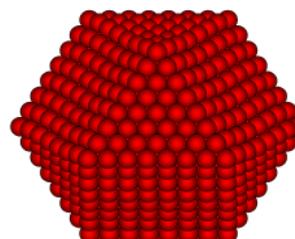
3 camadas



4 camadas



5 camadas



7 camadas

## 2.1. O ouro

Bastante raro, o ouro é encontrado na forma nativa na forma de pepitas. É usado principalmente como padrão monetário internacional e em joalheria. Também aplicados na fabricação de contatos elétricos e componentes resistentes a corrosão.<sup>6</sup>

Quimicamente o ouro é considerado um metal nobre, ou seja, de difícil oxidação. Possui uma estrutura cristalina de empacotamento cúbico denso, é um excelente condutor de eletricidade e calor, além de pouco reativo. O elemento ouro no estado fundamental possui uma configuração de valência  $[\text{Xe}] d^{10} s^1$  e estado de

oxidação +3 é o mais estável. Complexos de Au(III) apresentam geralmente geometria quadrática plana e sofrem fácil transformação a espécies de Au(0) através de aquecimento.<sup>6</sup>

## 2.2. Nanopartículas de ouro e colóides

As antigas civilizações do Egito e da Mesopotâmia já empregavam pequenas partículas metálicas como pigmentos para decorações de diversos artefatos. Um exemplo típico dessa utilização é a “Taça de *Lycurgus*”, que é um artefato romano elaborado no século IV d.C., que se encontra no museu britânico.<sup>5,7</sup> A grande fama dessa taça provém de sua coloração e efeitos luminosos singulares, ver Figura 2.1(a). A coloração varia em função da luz, quando se observa a luz refletida pela taça nota-se uma cor verde, entretanto ao observar sob luz transmitida a cor aparente da taça será vermelha. Uma análise da composição do vidro indicou a presença de nanopartículas, em torno de 70 nm de Ag e Au, na matriz vítrea. Essas partículas são as responsáveis pelos efeitos luminosos. Na Figura 2.1(b) mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de uma das partículas de dimensões nanométricas presente na Taça de *Lycurgus*.<sup>3</sup>



**Figura 2.1.** (a) Taça de *Licurgus*. Os efeitos luminosos na taça, onde a cor aparente verde é observada no caso da luz refletida e vermelha para o caso da luz transmitida; (b) Imagem de TEM de uma nanopartícula presente na taça. Imagens retiradas da referência 3.

As colorações incomuns observadas em soluções coloidais de ouro atraíram fortemente a atenção de Michael Faraday. Em 1857, ele iniciou um estudo pioneiro e

sistemático sobre a síntese e as propriedades ópticas de diferentes colóides de ouro. Faraday fez grandes contribuições no estudo das propriedades de dispersão de luz em hidrosóis de ouro. No trabalho intitulado “*Experimental relations of gold (and other metals) to light*” publicado na revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*<sup>8</sup> Faraday apresentou seu resultados com relação a propriedades ópticas de películas muito finas do ouro e de suspensões de partículas de ouro ultramicroscópicas em diversos líquidos, ver Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Imagem mostrando soluções coloidais de ouro dispersas em água preparadas por Michael Faraday. Imagem retirada da referência 3.

Um dos primeiros estudos teóricos sobre as propriedades ópticas de partículas metálicas coloidais foi realizado por Gustav Mie no início do século XX.<sup>9</sup> As partículas metálicas, como sóis de ouro, são muito pequenas em relação ao comprimento de onda visível e apresentam absorção característica, bem como a propriedade de espalhar a luz. Em seus estudos, Mie calculou a absorbância de partículas de ouro coloidais em função do tamanho da partícula, usando a teoria eletromagnética clássica junto com as propriedades ópticas do ouro metálico mássico.<sup>10</sup>

Em 1925, Richard Zsigmondy ganhou o prêmio Nobel da Química pelo seu trabalho no campo de química coloidal moderna com os estudos das propriedades de sóis de ouro e a invenção do ultramicroscópio.<sup>11</sup> Esse trabalho de Zsigmondy pode ser considerado um marco importante, principalmente pelo fato da

caracterização por microscopia. Zsigmondy colaborou no desenvolvimento do ultramicroscópio. Esse equipamento baseia-se no fato de que pequenas partículas, mesmo menores que o comprimento da luz visível, podem ser analisadas devido a fenômenos de difração que tais partículas podem gerar em campo escuro. Com este equipamento Zsigmondy determinou o tamanho de partículas coloidais de ouro e, além disso, mostrou que as partículas do colóide de ouro estavam rodeadas por carga elétrica negativa e que estas tinham função importante na estabilidade do colóide.<sup>3</sup>

Atualmente, tem-se a disposição um grande número de técnicas analíticas para caracterização e visualização de nanopartículas. E sem dúvida, a partir dos anos 1980, em que se desenvolveu e popularizaram-se as técnicas de microscopia (eletrônica e de força atômica), é que se aperfeiçoaram as metodologias de síntese e preparação de materiais nanoestruturados.

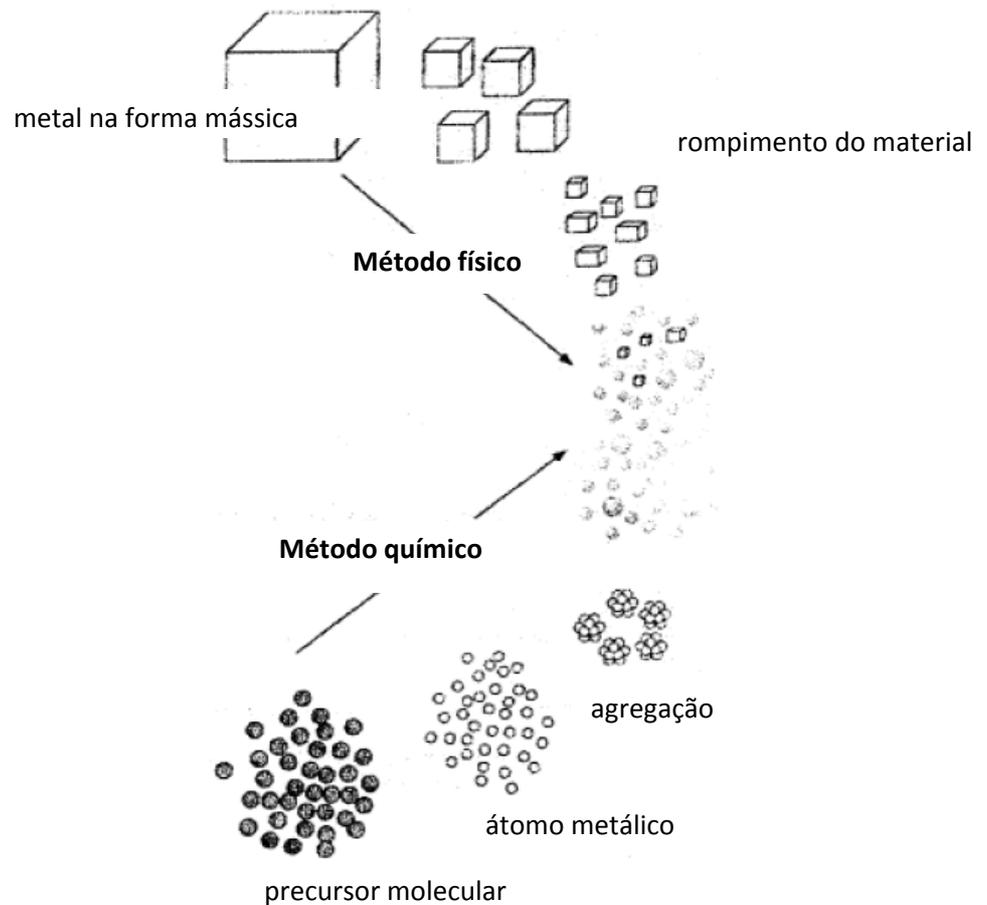
### **2.3. Sistemas nanoestruturados metálicos**

As alterações nas propriedades físico-químicas de nanopartículas metálicas, variando-se a forma e/ou tamanho das mesmas, têm levado vários grupos de pesquisa a buscarem novas estratégias para sua produção. Isso, sem dúvida, conduz novas aplicações desses sistemas nanoestruturados, como por exemplo, em biossensores, diagnósticos médicos, catálise, nanoeletrônica, componentes optoeletrônicos, etc.

#### **2.3.1. Metodologias de geração de nanopartículas metálicas**

Para o desenvolvimento de materiais e estruturas com dimensões na escala nanométrica, duas estratégias básicas de preparação podem ser adotadas, a de *bottom-up* (baixo para cima) ou a de *top-down* (cima para baixo).<sup>10,12</sup> A partir do próprio nome do procedimento, é possível imaginar o seu fundamento, conforme mostrado na Figura 2.3. Através da estratégia *bottom-up* obtêm estruturas nanométricas a partir de unidades ainda menores ( $< 10^{-9}$  m). Por exemplo, estruturas moleculares podem ser empregadas para, a partir de sua aglomeração,

gerar materiais com a dimensão nanométrica desejada.<sup>12,13</sup> Normalmente, as técnicas baseadas nesse processo são realizadas em solução ou em fase vapor. Por outro lado, via *top-down*, obtêm estruturas nanométricas a partir do corte ou rompimento sucessivo de um material, como por exemplo, a cisão de estruturas microscópicas em estruturas nanoscópicas empregando-se laser como agente de rompimento de partículas.<sup>12,13</sup>

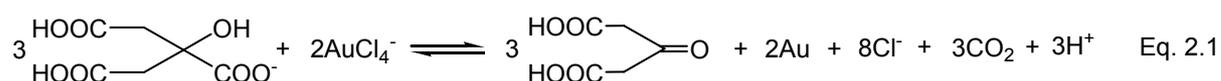


**Figura 2.3.** Ilustração sobre os procedimentos de construção de estruturas nanométricas via bottom-up (forma química) e top-down (forma física). Imagem adaptada da referência 12.

#### 2.4.2- Métodos para geração de nanopartículas de ouro

Na literatura são encontradas diversas metodologias sintéticas para a preparação de nanopartículas de ouro com formas e tamanhos diferentes. Por via úmida, um dos métodos mais tradicionais para a geração de nanopartículas de ouro

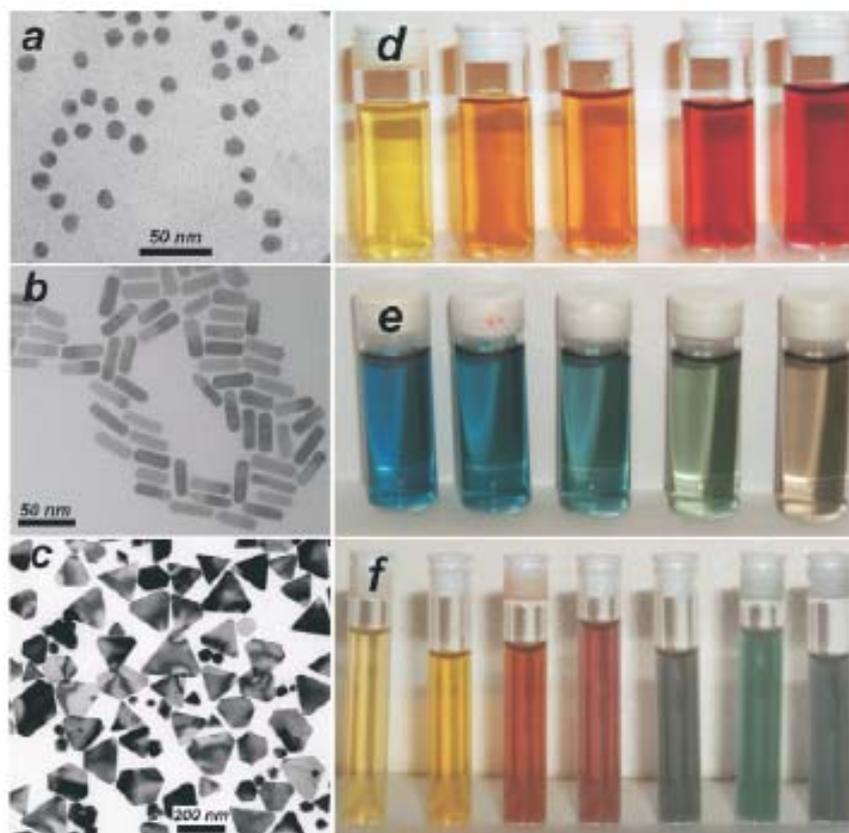
parte de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$ , em que  $\text{Au(III)}$  é reduzido a  $\text{Au(0)}$  em presença de citrato de sódio. A agregação dos átomos de Au, neste caso, leva a obtenção de nanoesferas de ouro ( $\varnothing \approx 10 \text{ nm}$ ) dispersas em água. Visualmente a presença das nanopartículas de ouro (AuNP) é revelada pela intensa coloração avermelhada após 10 minutos de reação. Essa técnica de síntese foi desenvolvida por Turkevich em 1951<sup>14</sup> e, em seguida, adaptada por outros pesquisadores.<sup>3,15,16</sup> O diâmetro médio das partículas obtidas variam de 10 a 100 nm, conforme a razão e concentração de sal de Au e citrato de sódio empregada na reação. Os íons citrato e cloreto presentes na solução desempenham papel fundamental para estabilização do colóide de ouro formado, através de interações entre as cargas negativas do citrato com as cargas positivas das AuNP formadas. O mecanismo de redução do  $\text{Au(III)}$  para  $\text{Au(0)}$  em presença de citrato de sódio é mostrado na Equação 2.1.



Outro método de preparação de sistemas coloidais contendo AuNP foi desenvolvido por Brust e colaboradores.<sup>17,18</sup> Esse método leva a formação de colóides contendo AuNP dispersas em meio orgânico, por exemplo tolueno. A metodologia de Brust é baseada na dissolução de  $\text{HAuCl}_4$  em água e subsequente transporte para tolueno por meio de um agente de transferência de fase, tal como brometo de tetra-octilamônio (TOAB). A solução de tolueno contendo os sais de  $\text{Au(III)}$  é então misturada com uma solução aquosa de boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , agente redutor), em presença de sais de amônio de cadeia longa. Esses sais revestem as AuNP formadas, evitando a aglomeração das mesmas. Cabe salientar, que, dependendo das quantidades relativas de Au e agente de transferência/proteção (sal de amônio) partículas esféricas de Au com diâmetro entre 1 e 10 nm podem ser obtidas<sup>3,15</sup>

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 eletrônica e no caso do método bifásico esse impedimento ocorre por efeito estereoeletrônico.<sup>12</sup>

Para a obtenção de nanopartículas de diferentes formas (sínteses de nanopartículas anisométricas, como nanobastões, nanoarames, nanodiscos, nanoprismas, etc.) vários métodos têm sido desenvolvidos.<sup>19</sup> Podemos citar os trabalhos dos grupos de Murphy<sup>20,21</sup> e El-Sayed,<sup>22</sup> que propuseram conjuntos de condições para a síntese de nanobastões de Au e Ag em solução. A Figura 2.4 ilustra a capacidade que já foi alcançada na geração de nanopartículas metálicas com diferentes formas e tamanhos, bem como as características visuais dessas soluções em função da forma e tamanho das nanopartículas presentes na solução.



**Figura 2.4.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanoesferas de Au (a), nanobastões de Au (b) e nanoprismas de Ag (c) , e a influência do tamanho das mesmas na coloração das respectivas soluções (d), (e) ,e (f). Imagem retirada da referência 5.

Outras reações importantes encontradas em literatura são as reduções de sais metálicos com solventes orgânicos. O etanol, por exemplo, é bastante usado na redução de metais, tais como Pt, Pd, Au, ou Rh em presença de polímeros protetores, usualmente poli(vinil pirrolidona) ou PVP.<sup>23,24</sup>

## 2.4. A estabilização de sistemas coloidais

Em contraste com as singulares propriedades físico-químicas de sistemas coloidais, a instabilidade destes, torna sua aplicação corriqueira desfavorável. Desta forma, a necessidade de se obter sistemas coloidais estáveis tem direcionado os esforços de muitos grupos de pesquisa para minimizar esse problema.<sup>12</sup>

Foram estudadas e desenvolvidas várias substâncias que poderiam atuar como estabilizantes de soluções coloidais, tanto aquosas quanto orgânicas. De fato, esses agentes estabilizantes são considerados “ligantes”, podendo ser espécies eletricamente carregadas, polímeros, tensoativos de cadeia longa, etc.<sup>25,26</sup> Outras formas de estabilização para esses sistemas pode ser obtida a partir da geração de micelas ou microemulsões que envolvam as partículas presentes no meio<sup>27</sup>, ou ainda, via uma cobertura das partículas com películas de sílica<sup>28</sup>.

Cabe salientar que tanto o solvente quanto as partículas neles dispersas, bem como o agente estabilizante devem ser considerados para a correta aplicação de um determinado sistema coloidal.

### 2.4.1. Mecanismo de estabilização de sistemas coloidais

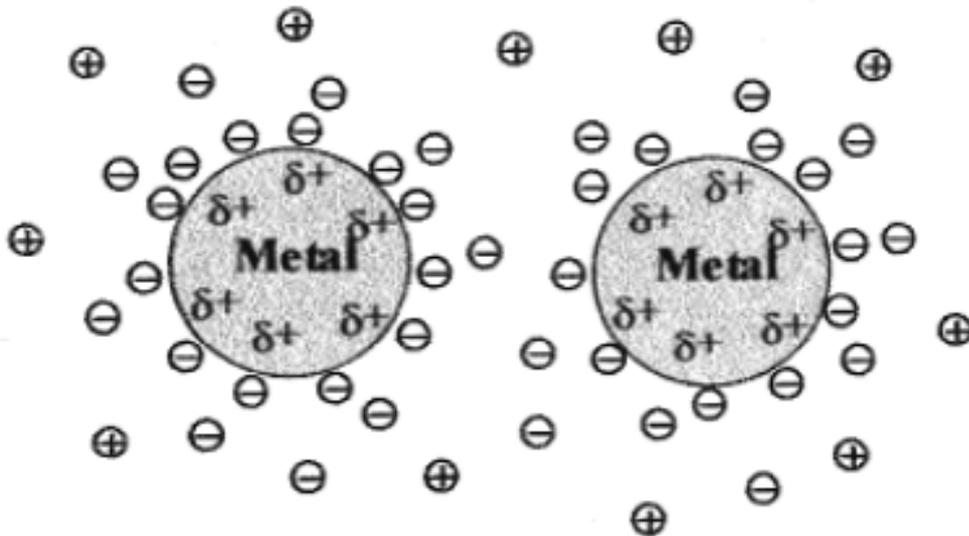
Quando a distância entre as partículas é suficientemente pequena, as forças de atração de van der Waals farão com que as mesmas se aglomerem. Para evitar assim o colapso do sistema coloidal, faz-se necessário o uso de estabilizantes adequados para induzir forças repulsivas para evitar a agregação termodinamicamente favorável. Dessa forma, a estabilização de qualquer sistema coloidal é de natureza cinética.<sup>12</sup>

A abordagem do mecanismo de estabilização geral de materiais coloidais é usualmente descrito pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)<sup>29</sup>, em que a estabilização do sistema coloidal pode ser atingida, basicamente, por duas formas: (i) via estabilização eletrostática e/ou (ii) via estabilização estérica. Mais recentemente, no entanto, Roucoux e colaboradores<sup>12</sup> indicaram que a estabilização de partículas coloidais poderia ser alcançada a partir de quatro estratégias: (I) estabilização eletrostática, pela adsorção de ânions pela superfície; (II) estabilização

estérica, pela presença de grupos volumosos; (III) a combinação dos dois tipos anteriores, *i.e.* estabilização eletroestérica; (IV) estabilização com ligantes.<sup>12</sup>

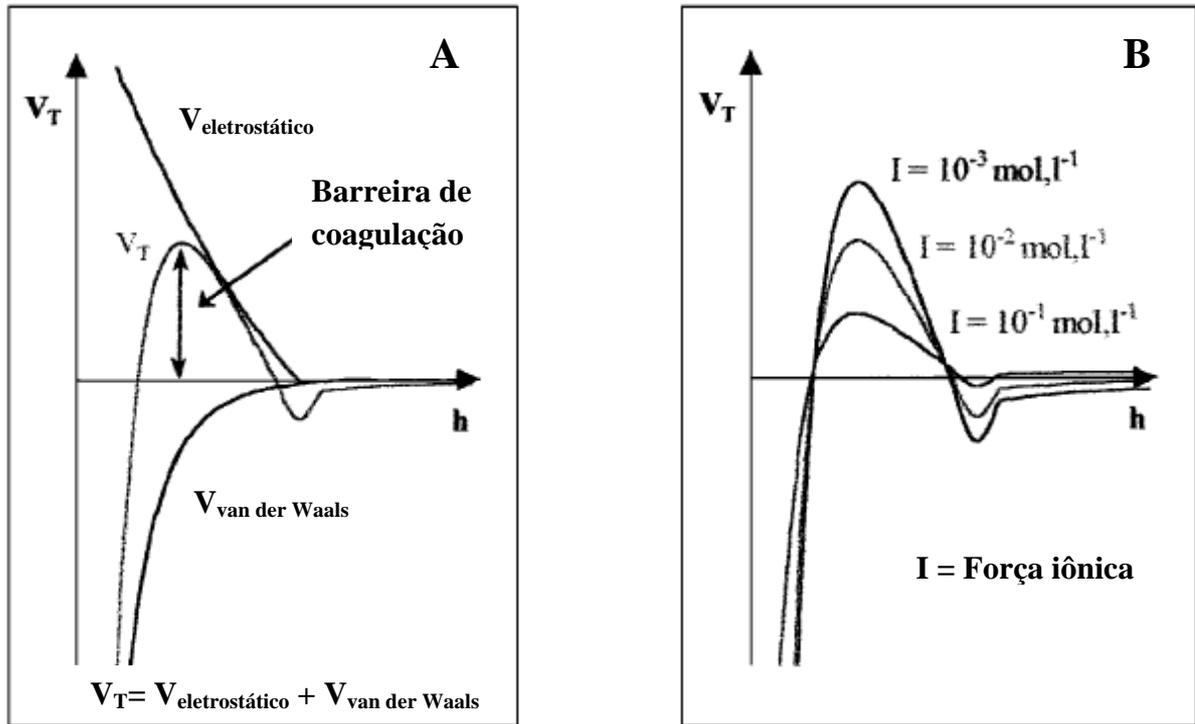
### 1) Estabilização eletrostática

Esse tipo de estabilização ocorre geralmente em solução aquosa na presença de compostos iônicos, tais como haletos, carboxilatos, polioxiânions. Esses compostos aderem à superfície do metal, e são encobertos pelos seus contra-íons formando uma dupla camada elétrica ao redor da partícula, Figura 2.5.<sup>12</sup> A dupla camada iônica estabiliza as partículas coloidais por efeito de repulsão coulômbica.



**Figura 2.5.** Ilustração indicando a origem da estabilização eletrostática por repulsão em partículas metálicas coloidais. Imagem retirada da referência 12.

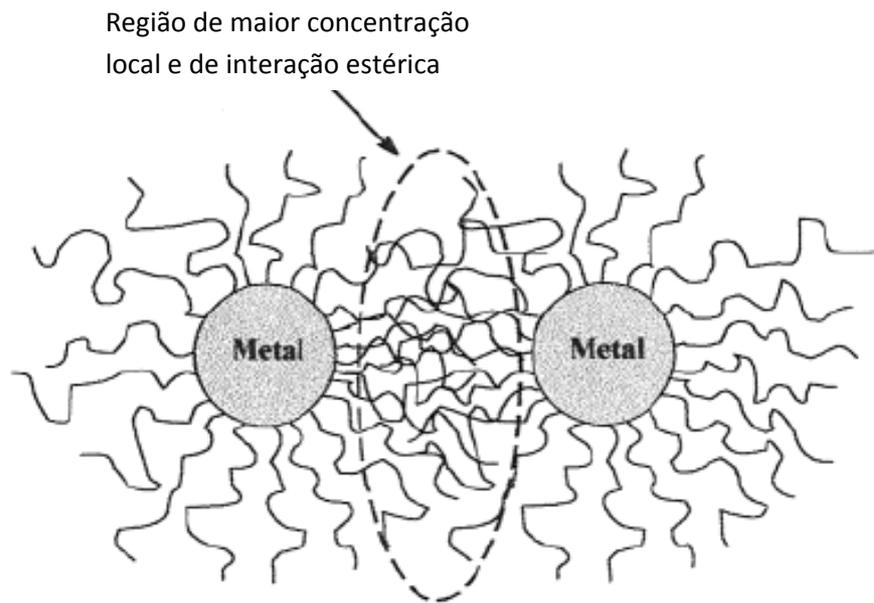
A Figura 2.6(A)<sup>12</sup> mostra um gráfico ilustrativo da energia de interação das partículas em função da distância entre elas. Nele observa-se que a barreira de coagulação (potencial total de interação) é resultante das interações de van der Waals e eletrostática. Na Figura 2.6(B)<sup>12</sup> nota-se que a força iônica (*I*) influencia significativamente a barreira de coagulação. Através desses gráficos chega-se a conclusão que a dupla camada iônica, responsável pela estabilização do sistema coloidal por um processo de natureza eletrostática, pode ser desfeita por aumento do movimento térmico ou aumento da força iônica do meio.



**Figura 2.6.** (A) Gráfico de energia total de interação entre partículas ( $V_T$ ) em função da distância entre elas ( $h$ ) para uma estabilização puramente eletrostática. (B) Influência da força iônica do meio na barreira de coagulação das partículas. Imagem retirada da referência 12.

## II) Estabilização estérica

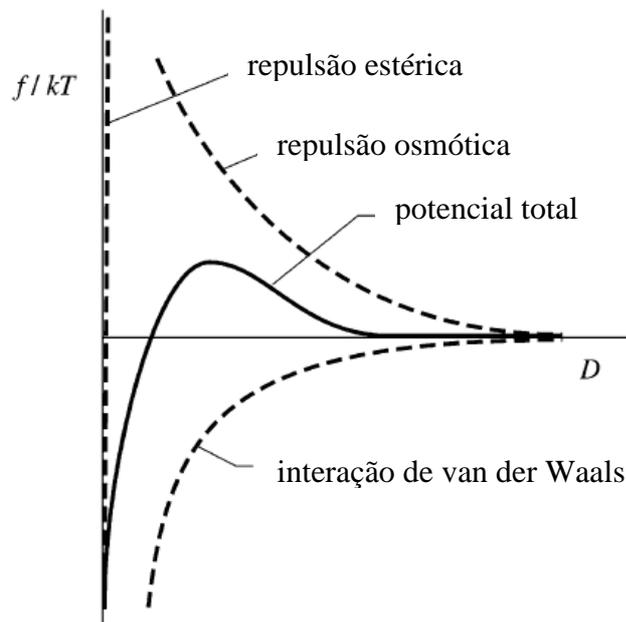
Esse segundo meio de estabilização é baseado na formação de uma camada protetora constituída de macromoléculas, tal como polímeros e oligômeros. Através da fixação dessas moléculas sobre a superfície das nanopartículas, impede que as mesmas aglomerem em função do impedimento estérico. A aproximação das partículas irá gerar uma restrição no movimento das cadeias, que conseqüentemente leva a uma diminuição da entropia, aumentando a energia livre do sistema, ver Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Ilustração do mecanismo de estabilização estérica de partículas metálicas coloidais. Imagem retirada da referência 12.

Neste mesmo caso, um segundo efeito, que leva a estabilização do sistema coloidal, é causado pelo aumento da concentração de macromoléculas adsorvidas quando as partículas se aproximam, iniciando a interpenetração. O resultado é o surgimento de uma pressão osmótica local, que leva a separação das partículas para o equilíbrio seja retomado.<sup>12,29</sup> A variação da energia potencial em função da distância entre as partículas é apresentada na Figura 2.8.

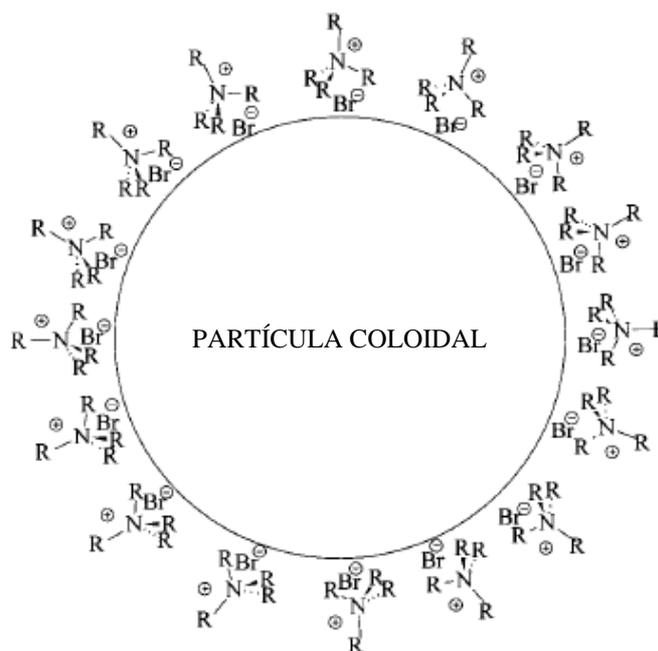
Diferentemente da estabilização eletrostática, a estabilização estérica pode ser usada em fase aquosa ou orgânica. A natureza e o comprimento da cadeia das macromoléculas influenciam na espessura da camada protetora e, conseqüentemente, na estabilidade da suspensão coloidal.



**Figura 2.8.** Gráfico indicando a natureza das três interações (interações estéricas, osmóticas e de van der Waals) que atuam entre partículas próximas uma das outras quando estas estão envoltas por uma camada de ramificações em função da distância ( $D$ ). A linha contínua representa o potencial total da interação. Imagem retirada da referência 29.

### III) Estabilização eletrostática

Essa forma de estabilização pode ser promovida por meio de surfactantes iônicos ou agentes semelhantes, de forma simplificada trata-se da combinação das estabilizações eletrostática e estérica, ver Figura 2.9. Neste caso, os agentes estabilizantes são providos de uma parte polar, capaz de gerar uma dupla camada elétrica, e a outra parte que é uma cadeia lipofílica responsável pela repulsão estérica. Um exemplo desse tipo de estabilização é encontrado nos trabalhos de Fink e colaboradores em que nanopartículas de ouro são estabilizadas contra agregação através da adsorção de sais de brometo de amônia quaternário de cadeia longa sobre as mesmas.<sup>30</sup>



**Figura 2.9.** Proposta da estabilização eletroestérica da partícula metálica, onde a parte polar do agente estabilizante resulta na dupla camada elétrica e os grupos R (cadeias alquílicas longas) são responsáveis pela estabilização estérica. Imagem retirada da referência 30.

#### IV) Estabilização com Ligantes

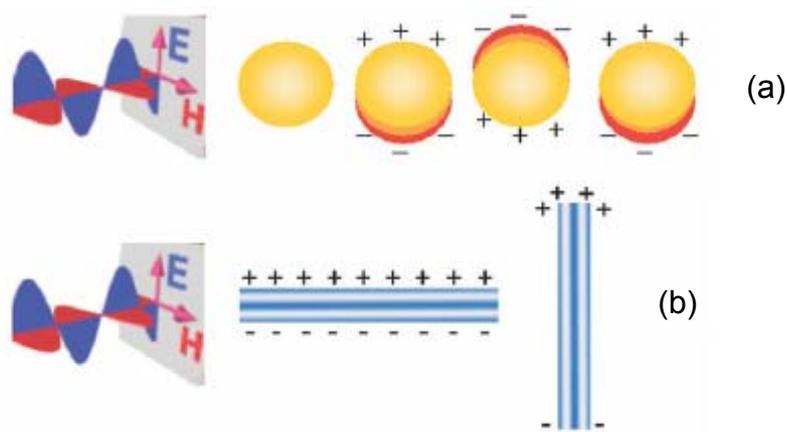
A estabilização ocorre mediante a forte coordenação de ligantes, tais como fosfinas<sup>31,32</sup>, tióis<sup>33,34</sup>, aminas<sup>35</sup> ou monóxido de carbono<sup>36</sup> a nanopartículas metálicas.<sup>12</sup> Neste caso, alguns solventes podem apresentar esse tipo de estabilização como, por exemplo, os sistemas coloidais contendo nanopartículas de Ru<sup>37,38,39</sup> e Ti<sup>40</sup> em tetraidrofurano ou tioéteres. Tais solventes são capazes de se coordenar de forma muito efetiva, via os heteroátomos, sobre a superfície metálica, formando uma capa protetora contra a agregação.

Cabe salientar que existem exemplos em literatura de preparação de nanopartículas recobertas em sistemas biocompatíveis, tais como enzimas<sup>41</sup>, DNA<sup>42</sup>, peptídeos<sup>43</sup>, e ácidos graxos<sup>44</sup>, gerando colóides para aplicações biológicas, mais especificamente, biomédicas.

## 2.5. Propriedades ópticas de nanopartículas de ouro - Ressonância de plásmon de superfície

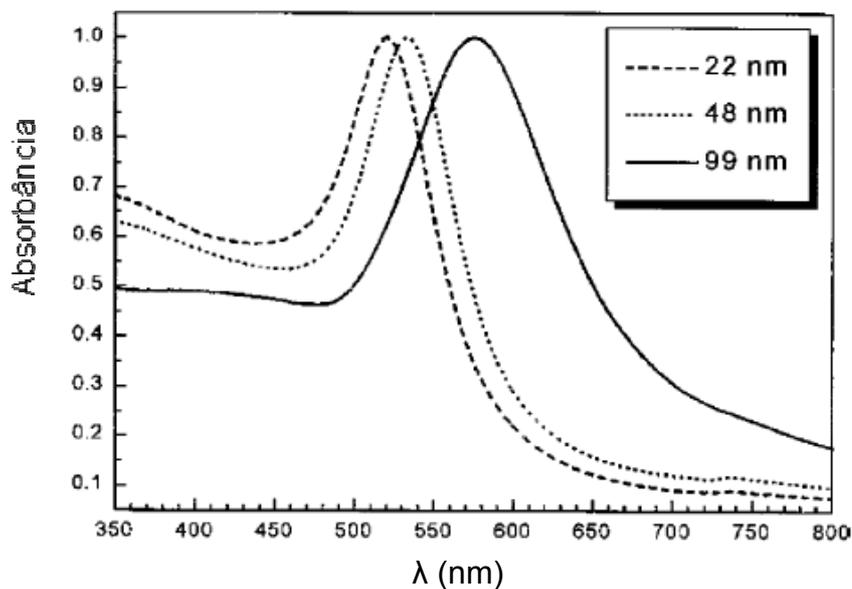
As propriedades ópticas das nanopartículas metálicas dependem fortemente da dimensão e forma das partículas. Essas características são determinadas pela frequência de oscilação dos elétrons da banda de condução em resposta à alternância do campo elétrico de uma radiação eletromagnética incidente.<sup>45</sup> O campo elétrico da radiação recebida induz a formação de um dipolo oscilante nas nanopartículas metálicas, conhecida por ressonância de plásmon de superfície. Metais como Au, Ag, e Cu apresentam uma forte ressonância de plásmon para as frequências da luz visível, pelo fato de possuírem elétrons livres na banda de condução, dando origem a cores intensas nos sistemas que contêm tais partículas.<sup>3,7</sup>

A frequência de absorção de plásmon de um metal pode ser relativamente modelada e depende, principalmente, do tamanho e forma da partícula, mas também da natureza do meio em que está dispersa e do material que provavelmente esteja recobrindo a partícula. Para nanopartículas não esféricas, tais como nanobastões, há ocorrência de diferentes tipos de oscilações de ressonância, que dependerão da orientação do campo elétrico presente no meio. Por exemplo, os nanobastões têm oscilações transversais e longitudinais.<sup>7,46,47</sup> Na Figura 2.10 é mostrado um esquema apontando as oscilações de elétrons, induzidas pelo campo elétrico de uma onda de luz, em nanopartículas esféricas (a) e na forma de bastonetes (b).<sup>5</sup>



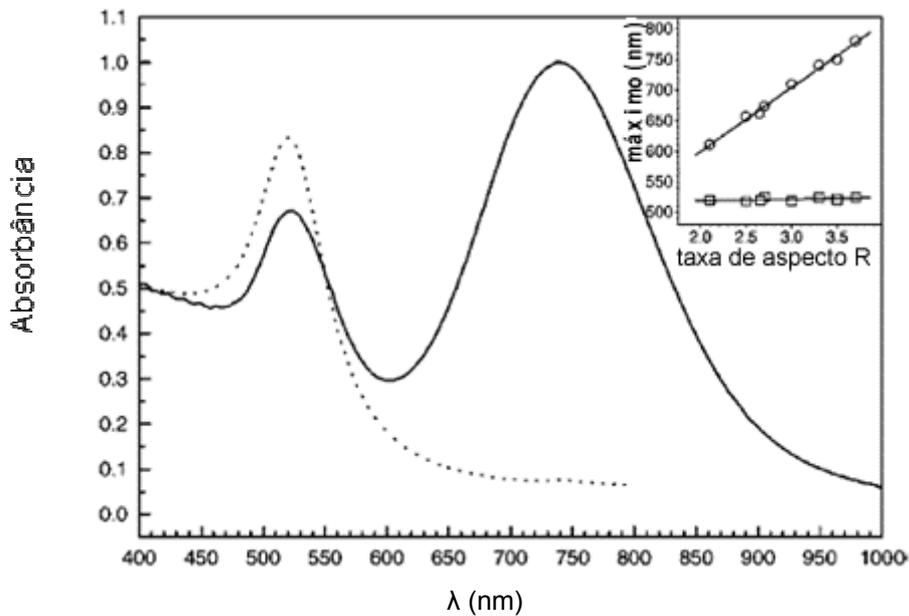
**Figura 2.10.** Ilustração da excitação do dipolo formado em função do efeito de plásmon de superfície para partículas esféricas (a) e partículas em forma de bastão (b). Imagem retirada da referência 5

El-Sayed, com um didático trabalho de revisão,<sup>10</sup> mostra claramente a importância do tamanho e da forma de pequenas partículas nas suas propriedades ópticas. Para uma avaliação do efeito de tamanho nas propriedades ópticas do sistema, são apresentados na Figura 2.11 os espectros de absorção de nanopartículas de ouro esféricas. Dos espectros, é possível verificar que há um deslocamento da banda de absorção de plásmon para a região do vermelho (aumento do comprimento de onda) à medida que aumentamos o tamanho da partícula.



**Figura 2.11.** Espectros de absorção de AuNP do tipo esféricas com diâmetro de 22, 48, e 99 nm. A banda larga corresponde à ressonância de plásmon de superfície. Imagem retirada da referência 10.

A ocorrência de dois ou mais plásmons de superfície em nanopartículas anisotrópicas, bem como a influência da variação do tamanho das partículas é exemplificado a partir de uma análise da Figura 2.12. O espectro de absorção da amostra de nanobastões (linha contínua) apresenta uma absorção de menor comprimento de onda correspondente ao modo de ressonância transversal e uma de maior comprimento de onda referente ao modo longitudinal. O gráfico em destaque na Figura 2.12 apresenta os máximos de absorção dos modos de plásmon de superfície da oscilação transversal (quadrados) e a longitudinal (círculos) variando em função da razão comprimento / largura do nanobastão.<sup>45</sup>



**Figura 2.12.** Espectro de absorção de uma amostra de nanobastões com razões de comprimento/largura de 3.3 comparadas a nanoesferas de 22 nm. O gráfico em destaque apresenta o máximo modo de superfície de plásmon da oscilação transversal (quadrados) e a longitudinal (círculos) variando em função da razão comprimento/largura. Imagem retirada da referência 10.

A ressonância de plásmon de superfície foi interpretada teoricamente por Mie em 1908<sup>48</sup> para nanopartículas esféricas. Entretanto, as previsões de Mie são razoáveis para partículas de tamanhos superiores a 20 nm, até que a absorção normal de luz incidente não apresente uma ressonância de plásmon para metais em sua forma mássica.<sup>3,10</sup>

O espectro de absorção é dependente do tamanho e do modo de espalhamento. O aumento do tamanho da partícula causa o deslocamento da banda de absorção de plásmon para o vermelho e o aumento da amplitude da banda. Quando as partículas são largas, a luz não polariza a partícula de forma homogênea, causando efeitos de retardação e aumento da excitação de diversas ordens de grandeza.<sup>10</sup>

Outras derivações da teoria de Mie são encontradas na literatura, as alterações ocorrem em funções dos efeitos que interferem na forma e intensidade da ressonância de plásmon, como no caso de partículas de forma alongada cuja aproximação do dipolo foi realizada por Gans.<sup>49</sup>

## 2.6. Referências

- <sup>1</sup> Zarbin, A. J. G.; *Quim. Nova*, **2007**, 30(6), 1469.
- <sup>2</sup> Durán, N; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C.; *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, 1ª Ed., São Paulo: Artliber Editora, **2006**.
- <sup>3</sup> Mortier, T.; Doctoral Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, **2006**.
- <sup>4</sup> Bean, C. P.; Livingston, J. D. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 120.
- <sup>5</sup> Liz-Marzán, L. M.; *Materials Today*, **2004**, 7, 26.
- <sup>6</sup> Lee, J D.; Química inorgânica não tão concisa; tradução da 5ªed. Inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha; São Paulo; Egard Blücher, **1999**.
- <sup>7</sup> Jain, P. K.; El Sayed, I. H.; El Sayed, M. A.; *Nano Today*, **2007**, 2, 18.
- <sup>8</sup> Faraday, M.; *Philos. Trans. R. Soc.*, **1857**, 145.
- <sup>9</sup> Mie, G.; *Anallen Der Physik*, **1908**, 330, 377.
- <sup>10</sup> Burda, Clemens; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.
- <sup>11</sup> Zsigmondy, R. A.; *Nobel Lecture*, **1926**, 11.
- <sup>12</sup> Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757.
- <sup>13</sup> The Royal Society & The Royal Academy of Engineering; Nanoscience and nanotechnologies, **July 2004**, 25.
- <sup>14</sup> Enüstün, B. V.; Turkevich, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3317.
- <sup>15</sup> Daniel, M.C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- <sup>16</sup> Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 3893.
- <sup>17</sup> Brust, M.; Walker M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R.; *Chem. Comm.*, **1994**, 801.
- <sup>18</sup> Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C.; *Chem. Comm.*; **1995**, 1655.
- <sup>19</sup> Hao, E.; *Nano Lett.*, **2004**, 4, 327.
- <sup>20</sup> Jana, N. R.; Gearheart, L; Murphy, C. J.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4065.
- <sup>21</sup> Murphy, C. J.; Jana, N. R.; *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 80.
- <sup>22</sup> Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1957.
- <sup>23</sup> Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1979**, 13, 727.
- <sup>24</sup> Wang, Y.; Toshima, N.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5301.

- 
- <sup>25</sup> Liz-Marzán, L. M.; Lado-Touriño, I; *Langmuir*, **1996**, 12, 3585.
- <sup>26</sup> Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4228.
- <sup>27</sup> Wilcoxon, J. P.; Williamson, R. L.; Baughman, R. L. R.; *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98(12), 9933.
- <sup>28</sup> Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P.; *Langmuir*, **1996**, 12, 4329
- <sup>29</sup> Currie, E.P. K.; Norde, W.; Stuart, M. A. C.; *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2003**, 100, 205.
- <sup>30</sup> Fink, J.; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Sciffrin, D.; *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 922.
- <sup>31</sup> Amiens, C.; de Caro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11638.
- <sup>32</sup> Duteil, A.; Schmid, G.; Meyer-Zaika, W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 31.
- <sup>33</sup> Dassenoy, F.; et al.; *New J. Chem.*, **1998**, 22, 703.
- <sup>34</sup> Chen, S.; Kimura, K.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5397.
- <sup>35</sup> Chen, S.; Kimura, K. J.; *Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5397.
- <sup>36</sup> Rodriguez, A.; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1978.
- <sup>37</sup> Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bönnemann; Brijoux, W.; Hindenburg, Th.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12090.
- <sup>38</sup> Bönnemann, H.; Brijoux, W.; *Nanostruct. Mater.*, **1995**, 5, 135.
- <sup>39</sup> Bönnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W. ; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K ; Siepen, K. ; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 143.
- <sup>40</sup> Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J.; Bovin, J.; Senocq, F.; Casanove, M.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 3736.
- <sup>41</sup> Yang, T; Li, Z.; Wang, L.; Guo, C.; Sun, Y.; *Langmuir*, **2007**, 23, 10533.
- <sup>42</sup> Mirkin C. A.; *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2258.
- <sup>43</sup> Doty, R. C.; Tshikhudo, T. R.; Brust, M.; Ferning D. G.; *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 4630.
- <sup>44</sup> Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, Ka C.; Dravid, V P.; *Nanoletters*, **2004**, 4,383.
- <sup>45</sup> Link, S.; El-Sayed, M. A.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 19, 409.
- <sup>46</sup> El-Sayed, M. A.; *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 257.
- <sup>47</sup> Jena, B.; C. Raj, R.; *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 15146.
- <sup>48</sup> Mie, G.; *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.

---

<sup>49</sup> Gans, R.; *Ann. Phys.*, **1915**, 47, 270.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **ÓPTICA NÃO LINEAR - CONSIDERAÇÕES BÁSICAS**

---

## CAPITULO 3

---

### ÓPTICA NÃO LINEAR - CONSIDERAÇÕES BÁSICAS

---

#### 3.0. Introdução

A óptica não linear é uma área da óptica que estuda a propagação ou interação da luz de forma não linear em materiais.

As mais significativas observações de mudanças nas propriedades ópticas de um determinado meio, causadas pelas altas intensidades de luz, deram-se com o desenvolvimento do laser a partir de 1960.<sup>1</sup>

Os efeitos ópticos não lineares são normalmente observados quando um feixe laser, incidente sobre um material, é tão intenso que este acaba por induzir uma alteração nas propriedades ópticas do mesmo, como por exemplo, no seu índice de refração e/ou coeficiente de absorção.<sup>2</sup> Essas alterações provocam modificações na propagação da luz no meio, e são estudadas na óptica não linear.<sup>3</sup>

Essencialmente, um efeito óptico não linear acontece quando a luz incidente provoca alterações no material, modificando sua propagação. Dessa forma, materiais que apresentam tais efeitos podem ser utilizados, por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos ópticos.<sup>3,4</sup>

### 3.1. Não Linearidade Óptica

Quando a luz se propaga através de um material transparente, o campo eletromagnético oscilante interage com os elétrons do meio.

Quando se propaga uma luz ordinária sem as características de coerência da radiação laser em um meio, a sua intensidade de campo não causa uma perturbação significativa para ocasionar um comportamento não linear. O campo de radiação tem menor intensidade que o observado entre os átomos do meio que é de aproximadamente 300MV/cm. Para esse caso, as cargas se comportam como osciladores harmônicos e a polarização induzida ( $P$ ) têm um comportamento linear em função da amplitude.<sup>5</sup> Porém, ao propagar uma luz de alta intensidade (laser) através do meio, em que a amplitude do campo de radiação seja comparável com o campo inter-atômico, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida, neste caso, comporta-se de forma não linear.

Assim, no regime de altas intensidades de luz, a polarização induzida tem um comportamento não linear com a amplitude do campo elétrico. Isto é equivalente a dizer que a susceptibilidade elétrica ( $\chi$ ) é uma função do campo, ou seja:

$$P = \chi(E).E \quad (3.1)$$

A polarização pode ser expandida como uma série de potências em função da ordem do campo elétrico, onde  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear e  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$  são as susceptibilidades de alta ordem no campo, que normalmente definem o grau de não linearidade da resposta no campo.<sup>6</sup>

#### 3.1.1. Efeito Kerr óptico

O efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade da fase de onda depende da própria intensidade da onda, e é caracterizado por um índice de refração dependente da intensidade da luz incidente, ou seja,

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.2)$$

onde  $n_0$  e  $n_2$  são respectivamente, os índices linear e não linear de refração do meio.<sup>3</sup>

Entre os processos não lineares, os mais intensos costumam ser relacionados com a susceptibilidade de segunda ordem,  $\chi^{(2)}$ . Tais processos são responsáveis pela geração do segundo harmônico, que consiste na duplicação da frequência da luz após passar por um material com propriedade óptica não linear. Esse efeito ocorre apenas com materiais que não apresentam simetria de inversão. Em materiais com simetria de inversão, onde  $\chi^{(2)} = 0$ , a não linearidade mais importante é a de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ , responsável pela mudança do índice de refração ( $n$ ) do meio com a intensidade da luz incidente. Neste caso podemos escrever a polaridade como sendo:

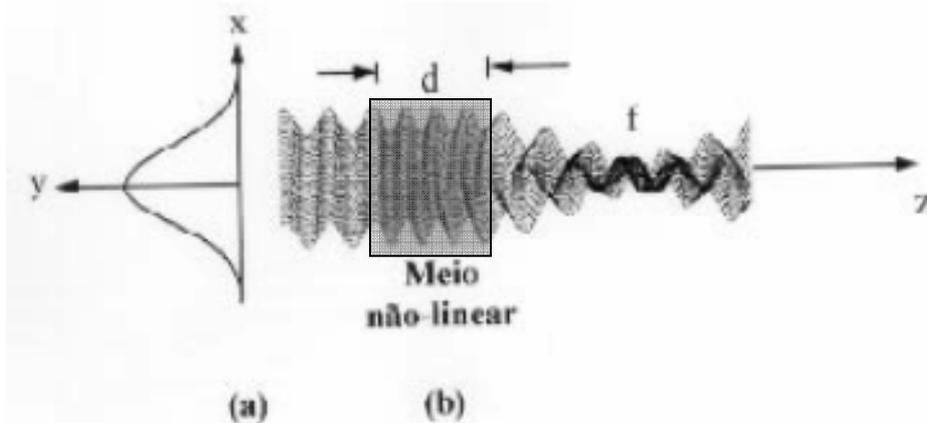
$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(3)} E^3 \quad (3.3), \quad \text{ou seja}$$

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + P_{NL} \quad (3.4)$$

A componente de polarização não linear,  $P_{NL}$ , em (3.4), provoca um pequeno incremento na polarização.

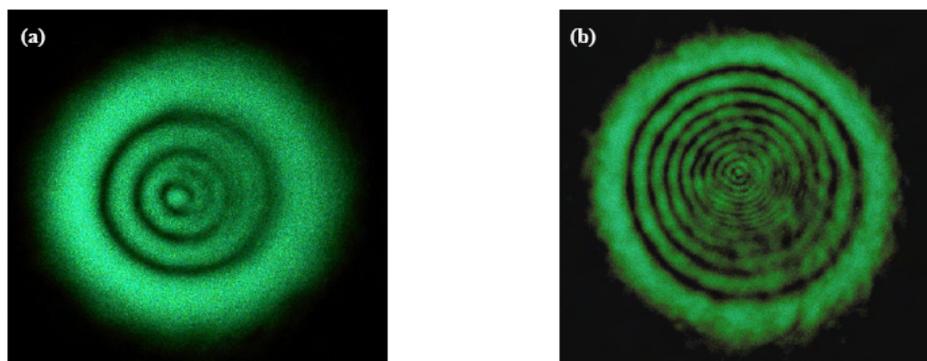
### 3.1.2. Auto-modulação de fase e auto-focalização

O efeito de auto-modulação de fase é resultante do efeito Kerr. Quando uma luz com alta intensidade e um perfil gaussiano, passa por um meio não linear, é gerado no feixe de luz com uma fase não-linear radial dependente da intensidade em cada ponto, ou seja, gerando índices de refração diferentes transversalmente ao feixe de luz. Apesar desta fase não-linear não alterar o formato do feixe localmente, ela irá se manifestar ao longo da distância de propagação do feixe, ver Figura 3.1. Neste caso, o meio gera uma curvatura na frente de onda do feixe dependente do formato do feixe, que pode ser imaginado como uma lente induzida no material. A interação de um feixe de luz de perfil gaussiano com um meio em que  $n_2 > 0$ , leva a geração de uma lente convergente, o que acarreta uma auto-focalização do feixe. Para um material com  $n_2 < 0$ , ocorre, por outro lado, a formação de uma lente divergente.



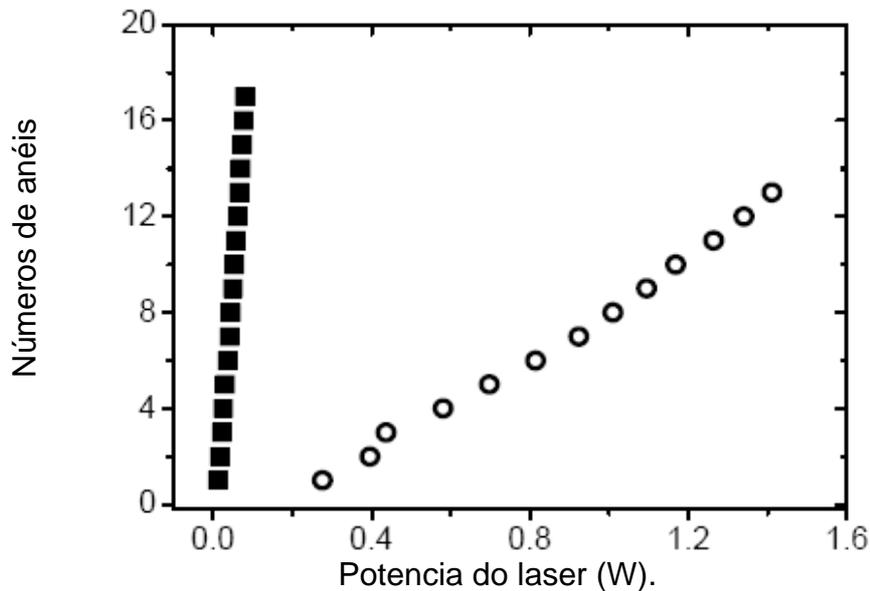
**Figura 3.1.** (a) Perfil Gaussiano de intensidade do feixe de luz; (b) Efeito de lente gerado por um meio não linear de terceira ordem ( $n_2 > 0$ ). Imagem retirada da referência 3.

Esse fenômeno já foi observado em trabalhos conjuntos entre o Grupo de Catálise e Reatividade Química (IQB/UFAL) e o Grupo de Óptica e Materiais (IF/UFAL) envolvendo os colóides a base de óleo de mamona e nanopartículas de ouro.<sup>7,8</sup> Foram verificados efeitos de auto-modulação de fase em materiais como o óleo de mamona, comprovados pela formação de padrões de difração quando um feixe de luz laser atravessa uma cubeta contendo óleo de mamona. Além disso, a não linearidade óptica do material é significativamente aumentada com a presença de nanopartículas de ouro dispersas nesse óleo. Neste estudo em particular, foram observados anéis concêntricos na região de campo distante após um feixe de laser atravessar amostras de óleo de mamona puro e contendo nanopartículas de ouro, ver Figura 3.2.<sup>7,8</sup>



**Figura 3.2.** Fotografia de padrões de anéis gerados a certa distância da amostra, obtidos a partir de um feixe de laser atravessando a amostra. (a) Óleo de mamona, potência do laser, P, de 510 mW. (b) Colóide de óleo de mamona contendo nanopartículas de ouro, P= 51 mW. Imagem retirada da referência 7.

Cabe salientar que o conjunto de anéis observados é diretamente proporcional a intensidade da luz incidente no meio e a não linearidade, como pode ser visto pelo gráfico de n° de anéis versus potência do laser, mostrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Número de anéis em função da potência do laser. Quadrados: colóide de óleo de mamona/nanopartículas de ouro. Círculos: óleo de mamona. Imagem retirada da referência 7.

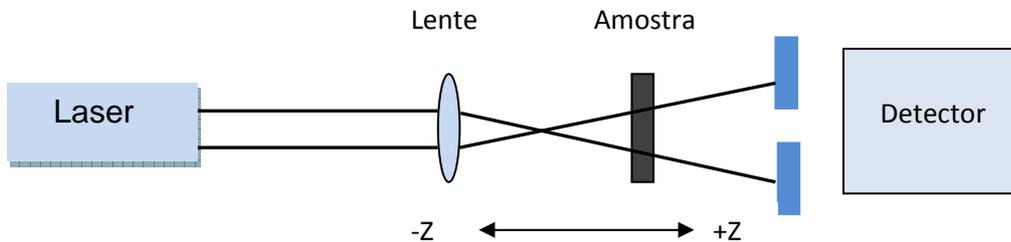
### 3.2. Medidas das Propriedades Ópticas Não Lineares - Técnica de Z-Scan

Dentre as várias técnicas experimentais que existem para a avaliação de efeitos ópticos não lineares, destaca-se a técnica de *Z-scan*. Essa técnica possui boa praticidade e simplicidade experimental na determinação do sinal e magnitude da não linearidade.

A técnica *Z-scan* foi desenvolvida por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989<sup>9,10</sup> e está baseada no princípio de que um feixe de luz após atravessar uma amostra, com propriedades ópticas não lineares, pode sofrer distorção espacial ao se propagar na direção Z.<sup>3</sup>

Com essa técnica, mede-se a intensidade de luz, que atravessa uma abertura de raio  $r_a$ , após o feixe de luz focalizado (laser) percorrer a amostra que se move ao longo do eixo de propagação da luz. A movimentação da amostra ao redor da

posição focal permite que esta fique sujeita a diferentes intensidades em função de  $Z$ , podendo levar, assim, a manifestação do efeito não linear, ver Figura 3.4.



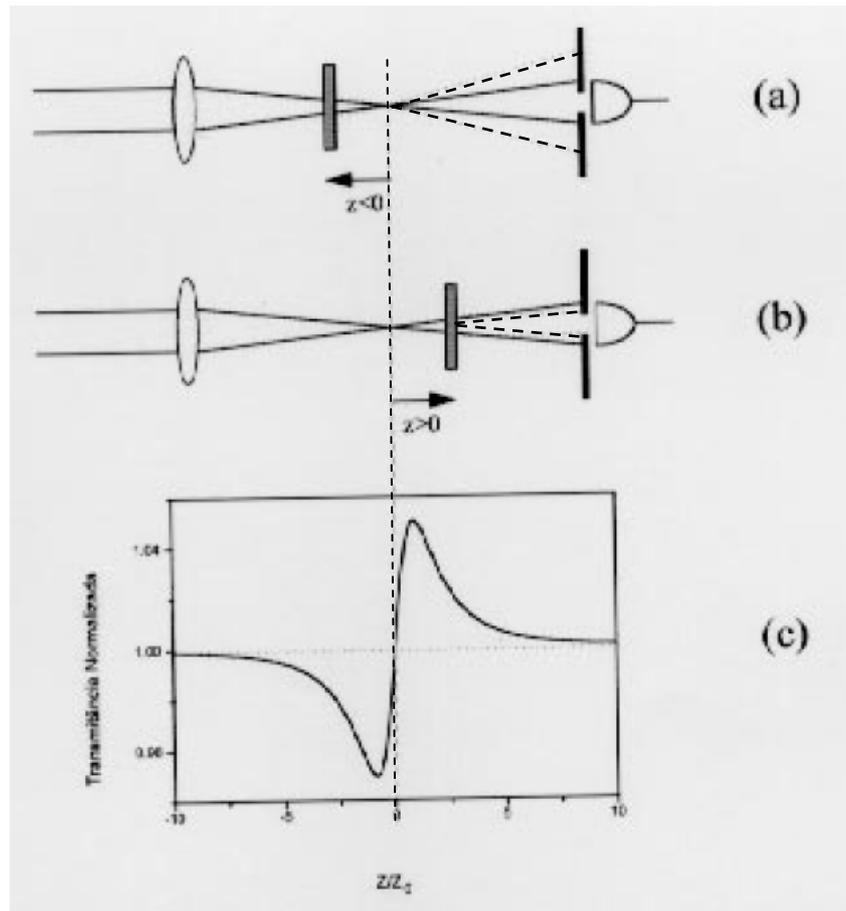
**Figura 3.4.** Arranjo experimental do *Z-scan*. Imagem adaptada da referência 3.

A curva de *Z-scan* é obtida quando se faz a divisão da potência transmitida através da amostra numa posição  $z$  pela potência transmitida através da amostra quando esta se encontra distante do foco, onde os efeitos não lineares não se manifestam de maneira significativa, devido à baixa intensidade. O resultado que se obtém é denominado de *transmitância normalizada*,  $T(z) = P(z) / P(z_{\infty})$ . O resultado observado pode ser mostrado em um gráfico de transmitância normalizada em função da posição  $z$  da amostra, ver Figura 3.5c.

Considerando um meio tipo Kerr, com índice de refração não linear positivo,  $n_2 > 0$ , podemos descrever a análise de *Z-scan*, em quatro partes:

- i) a amostra encontra-se distante do foco ( $-z$  ou  $+z$ ), onde a intensidade do feixe é baixa e a fase não linear imposta ao feixe é desprezível, logo  $T(z) = 1$ .
- ii) a amostra é direcionada próxima ao foco. O aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto modulação de fase, tornando o efeito da lente induzida importante. Uma lente convergente ( $n_2 > 0$ ) colocada antes do plano focal ( $-z$ ) tende a aumentar a difração do feixe e a quantidade de luz na abertura é reduzida, como apresentado na Figura 3.5a.
- iii) com a amostra no lado posterior ao foco ( $+z$ ), o efeito de lente da amostra colima o feixe e faz com que a quantidade de luz transmitida para a abertura aumente, conforme ilustração da Figura 3.5b.

iv) a amostra é colocada muito próxima ao foco ( $z=0$ ), que resulta em uma mudança mínima no padrão observado no campo distante.



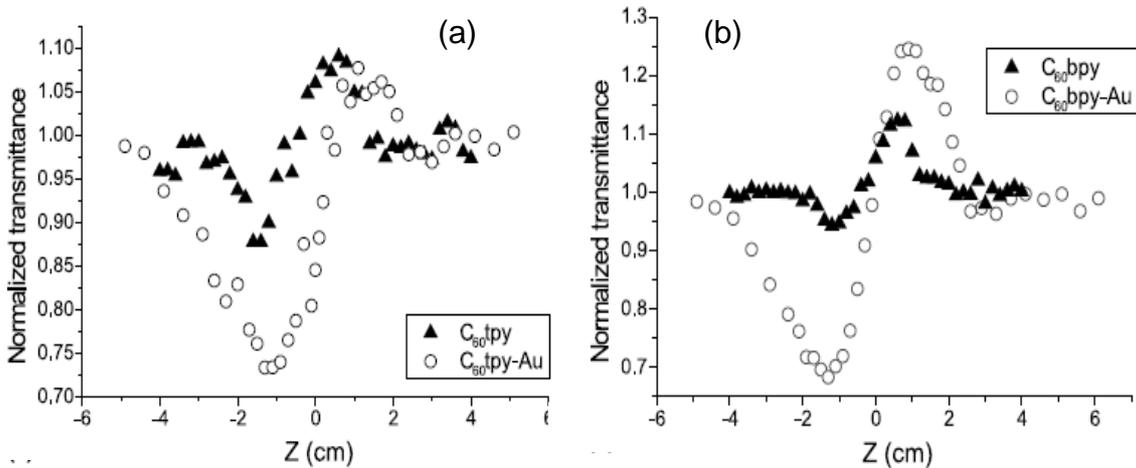
**Figura 3.5.** Avaliação de efeito de lente por técnica de *Z-scan*, para um caso de  $n_2 > 0$ . (a) Amostra encontra-se antes do foco. (b) Amostra encontra-se após o foco; (c) Valores de transmitância normalizada em função da posição da amostra ao longo do eixo  $z$ . Imagem retirada da referência 3.

De acordo com a Figura 3.5c, verifica-se um mínimo de transmitância pré-focal (pico), seguida por um máximo de transmitância pós-focal (vale), conhecido como assinatura *Z-scan* de uma amostra com não linearidade positiva ( $n_2 > 0$ ). Não linearidades negativas ( $n_2 < 0$ ) induzem lentes divergentes e o comportamento é análogo ao anterior, fornecendo uma configuração pico-vale invertida.

### 3.3. Técnica de Z-Scan – Sistemas Coloidais Contendo Nanopartículas de Ouro

Alguns estudos de propriedades ópticas não lineares compreendendo colóides a base de nanoestruturas metálicas são encontrados na literatura. Qu e colaboradores, por exemplo, verificaram a influência que a presença de nanopartículas de ouro (AuNP) causava sobre as propriedades ópticas não lineares de um determinado sistema.<sup>11</sup> Os sistemas iniciais, sem AuNP, eram soluções de “ligantes” nitrogenados em clorofórmio: i) C<sub>60</sub>-terpiridina (tpy); ii) C<sub>60</sub>-tpy-AuNPs; iii) C<sub>60</sub>-bipiridina (C<sub>60</sub>-bpy) e iv) C<sub>60</sub>-bpy-AuNPs.

A Figura 3.6 apresenta as curvas de transmissão de luz, obtidas através da técnica Z-scan, para quatro sistemas estudados. A partir desses gráficos é possível detectar que os quatro sistemas apresentam valores de  $n_2 > 0$ . Além disso, observa-se que com a adição das AuNP, o novo sistema gerado apresentava uma não linearidade óptica mais acentuada.



**Figura 3.6.** Curva de transmissão de dados de Z-scan (a) C<sub>60</sub>tpy-Au e C<sub>60</sub>tpy em clorofórmio e (b) C<sub>60</sub>bpy-Au e C<sub>60</sub>bpy em clorofórmio. Imagem retirada da referência 11.

No Capítulo 5 será apresentado e discutido um estudo sobre efeitos termo-ópticos não lineares de um colóide contendo AuNP dispersas em óleo de mamona através da técnica de Z-scan. Este trabalho foi realizado em parceria com o Grupo de Óptica e Materiais do IF/UFAL.

### 3.4. Referências

- 
- <sup>1</sup> Fraken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W. ; Weinreich, G.; *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118.
- <sup>2</sup> Martinelli, M.; dissertação de MSc, Universidade de São Paulo, Brasil, **1998**.
- <sup>3</sup> Mendonça, J. C.; Misoguti, L.; Dall’Agnol, F. F.; Zilio, S. C.; *Rev. Bras. de Ens. de Física*, **1999**, 21(2), 272.
- <sup>4</sup> Assanto, G.; Torelli, I.; Trillo, S.; *Opt. Lett.*, **1994** 19, 1720.
- <sup>5</sup> Fowles, G. R.; *Introduction to Modern Optics*, New York: Holt, Rinehart, **1989**.
- <sup>6</sup> Shen, Y. R.; *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons Inc., **1984**.
- <sup>7</sup> Alencar, M. A. R. C.; Nascimento, C. M.; Chávez-Cerda, S.; Da Silva, M. G. A.; Meneghetti, M. R.; Hickmann, J. M.; *Proc. Spie*, **2006**, 6103.
- <sup>8</sup> Nascimento, C. M.; Alencar, M. A. R. C.; Chávez-Cerda, S.; Da Silva, M. G. A.; Meneghetti, M. R.; Hickmann, J. M.; *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **2006**, 8, 947.
- <sup>9</sup> Sheik-Bahae, M. A.; Said, A.; Van Stryland, E. W.; *Opt. Lett.*, **1989**, 14, 995.
- <sup>10</sup> Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.; Hagan, D. ; Van Stryland, E. W.; *J. IEEE J. Quantum Electronics*, **1990**, QE-26, 760.
- <sup>11</sup> Qu, S.; Du, C.; Song, Y.; Wang, Y.; Gao, Y.; Liu, S.; Li, Y.; Zhu, Daoben; *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 356, 403.

## **CAPÍTULO 4**

---

### **PARTE EXPERIMENTAL**

---

## CAPITULO 4

---

### PARTE EXPERIMENTAL

---

#### 4.0. Considerações iniciais

Para melhor apresentação, os experimentos realizados durante este trabalho de dissertação de mestrado estão divididos em três partes principais: i) síntese de colóides a base de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona; ii) estudo da estabilidade dos colóides preparados; e iii) estudo de suas propriedades ópticas desses sistemas nanoestruturados.

A síntese e os estudos de estabilidade dos colóides foram realizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB/UFAL). As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP). Todos os sistemas coloidais foram caracterizados através de Espectroscopia no ultravioleta e visível, junto ao laboratório do Grupo de Eletroquímica do IQB/UFAL. Em colaboração com o Grupo de Óptica e Materiais do Instituto de Física da UFAL, foram feitos estudos de avaliação das propriedades ópticas não lineares de alguns colóides preparados. Para tanto, foi empregada a técnica de *Z-Scan*.

#### 4.1. Materiais e equipamentos utilizados

A pureza e os fabricantes dos reagentes e solventes empregados nesse trabalho são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Reagentes e solventes empregados.

Reagentes e solventes	Pureza	Origem
Acetato de etila	99,9%	Cromato P. Q. Ltda
Ácido tetracloroaúrico(III)	Para análise ACS	Acros Organics
Álcool etílico	95%	R. A. Dinâmica
Diclorometano	Lim máx. de impurezas	Q. E. Erich Ltda
Dimetilsulfóxido	99,9%	Vetec Q. F. Ltda
Hidróxido de Potássio	85%	Vetec Q. F. Ltda
Óleo de mamona	uso para laboratório	Acros Organics
Tetrahydrofurano	99,9%	R. A. Dinâmica
Tolueno	-	R. A. Dinâmica
Água destilada	p.a.	IQB/UFAL

Para a preparação dos colóides, foram empregadas vidrarias básicas de laboratório, tais como, balões de fundo redondo de duas entradas, pipetas graduadas, provetas, condensadores, balões volumétricos, entre outros. Os colóides foram armazenados em tubos de plástico (polipropileno) a temperatura ambiente. Os colóides obtidos por diluição com diferentes solventes orgânicos foram armazenados em frascos de vidro, também a temperatura ambiente. Em todas as reações foram empregados agitadores magnéticos com controle de temperatura.

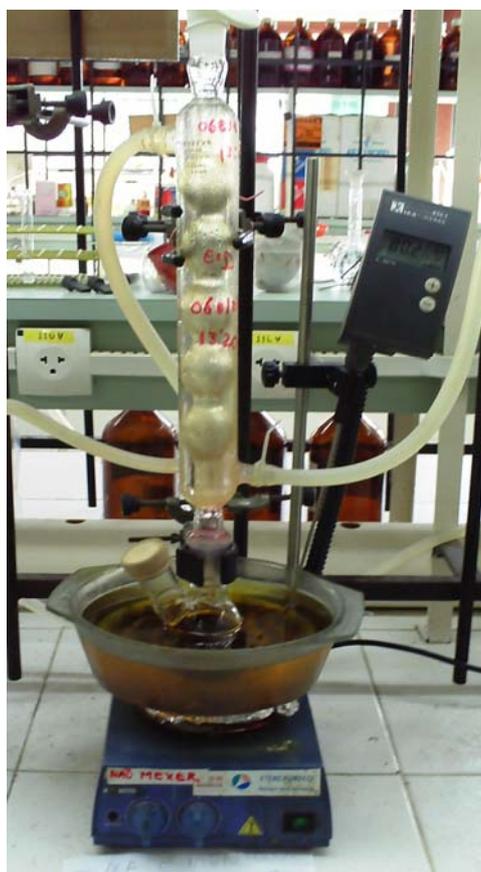
As análises realizadas para a caracterização dos colóides, os equipamentos empregados e os locais onde foram realizadas as análises estão descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Análises e os respectivos equipamentos empregados para a caracterização dos colóides.

Análise	Equipamento	Origem
Espectroscopia no ultravioleta e visível	Multispec, da marca Shimadzu	IQB/UFAL – Laboratório de Eletroquímica
TEM	Microscópio Philips CM 200	IF/USP
ICP-AS	Spectro Ciros CCD	IQ/USP
Efeito óptico não-linear (pela técnica Z-scan)	Laser Sapphire (800nm)	IF/UFAL – Grupo de Óptica e Materiais

## 4.2. Síntese do colóide

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  $\text{Au}/\text{OH}^-$ , ou seja, empregando diferentes relações entre a fonte de ouro ( $\text{HAuCl}_4$ ) e o agente indutor de redução ( $\text{KOH}$ ) durante as sínteses. A fonte de ouro foi uma solução aquosa de ácido tetracloroáurico(III) de concentração de 25 mmol/L. A solução contendo o agente indutor de redução de ouro foi uma solução aquosa de hidróxido de potássio de 100 mmol/L. Todos os colóides foram preparados em um sistema de refluxo, montado a partir de um balão de 50 mL de vidro com um condensador acoplado. A Figura 4.1 ilustra o tipo de reator empregado para todas as reações de obtenção dos colóides.



**Figura 4.1.** Sistema reacional utilizado para a preparação de todos os colóides apresentados neste trabalho.

A seguir, encontra-se descrita a metodologia sintética desenvolvida e adotada para a preparação dos colóides estudados nesse trabalho.

*Síntese de colóide, empregando-se 10 mL de óleo de mamona e razão molar Au/OH<sup>-</sup> de 1/2.*

Em um balão de duas bocas, com capacidade de 50 mL, acoplado a um condensador de refluxo, provido de agitação magnética e controle de temperatura, foi preparada uma mistura de etanol (10 mL) e óleo de mamona (10 mL) sob um banho de 50°C. Sob vigorosa agitação, foi adicionada, de uma só vez, uma solução aquosa do ácido tetracloroaúrico(III) (2 mL; 25 mmol/L) e, em seguida, uma solução aquosa de KOH (1,0 mL; 100 mmol/L). Após a adição, a temperatura do banho foi elevada para 80°C e a mistura foi deixada sob agitação vigorosa por 24 horas. Decorrido o tempo reacional, o material obtido foi colocado em funil de separação, onde a fase orgânica foi separada e lavada com água destilada (10 mL). A mistura foi centrifugada e o excesso de água foi eliminado com auxílio de uma seringa. Após pré-secagem com MgSO<sub>4</sub>, o material foi filtrado e os voláteis foram retirados sob alto-vácuo. O material obtido, de coloração vermelha intensa, foi armazenado em um tubo fechado de polietileno.

Todas as reações de síntese dos colóides foram feitas em duplicata, com uma terceira reação nos casos em que os resultados divergissem após análise do colóide por espectroscopia no Uv-vis.

### **4.3. Avaliação da estabilidade do sistema coloidal obtido frente à presença de outros solventes**

Para o estudo da estabilidade do sistema coloidal, contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, frente à presença de outros solventes, foram preparadas misturas, empregando a solução coloidal mãe, ou seja, colóide contendo apenas óleo de mamona como solvente, e outros solventes orgânicos, tais como: Acetato de etila, Diclorometano, Dimetilsufóxido, Etanol, Tetraidrofurano e Tolueno.

As misturas foram preparadas a partir de uma alíquota da solução coloidal mãe (0,5 mL) com os solventes acima mencionados (2,0 mL). A estabilidade das

misturas obtidas foi, então, avaliada e acompanhada por Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível num intervalo de tempo de uma semana.

Este estudo foi realizado apenas com o colóide preparado, originalmente, a partir de 10 mL de óleo de mamona e razão molar de Au/OH<sup>-</sup> de 1/2.

#### 4.4. Caracterização dos Colóides

Para a caracterização dos colóides foram empregadas as seguintes técnicas analíticas: Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível (Uv-Vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e determinações dos elementos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES). Além disso, as propriedades ópticas dos colóides foram avaliadas pela técnica de *Z-scan*.

##### 4.4.1. Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível

Todos os colóides foram analisados por Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível. As condições das análises estão são mostradas na tabela 4.3. Os dados gerados no espectrofotômetro foram convertidos em gráficos no programa *Origin* 6.0. Todas as análises foram realizadas frente ao óleo de mamona, empregando-se cubetas de vidro óptico de 2,0 mm de espessura.

**Tabela 4.3.** Parâmetros empregados no espectrofotômetro de ultravioleta

Parâmetro	Dados
Faixa de análise ( $\lambda$ )	200 a 800 nm
Nº de varreduras	8
Fonte luminosa	D2/WI change 340
Caminho óptico	2.0 mm

##### 4.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização das nanopartículas de ouro presentes no colóide padrão foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão em um microscópio Philips CM

200. As amostras foram preparadas depositando-se uma gota de amostra suspensa em solvente adequado, em uma grade de cobre revestido com carbono, aguardando que a amostra secasse em contato com o ar. O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de 300 nanopartículas com auxílio do programa *Image Tool for Windows 3.0* e a construção de um histograma de distribuição de tamanho, realizado com auxílio do software *Origin 7.0*.

Para este estudo, foi empregado apenas para o colóide preparado a partir de 10 mL de óleo de mamona e razão molar de  $\text{Au}/\text{OH}^-$  de 1/2.

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

A quantidade de ouro presente no colóide foi determinada apenas para o colóide Padrão, sendo determinada por ICP-AES.

Esta análise foi realizada apenas para o colóide preparado a partir de 10 mL de óleo de mamona e razão molar de  $\text{Au}/\text{OH}^-$  de 1/2.

#### 4.4.4. Efeitos ópticos não-lineares

Para este estudo, foi empregado apenas o colóide (solução mãe) preparado, originalmente, com 10 mL de óleo de mamona e razão molar de  $\text{Au}/\text{OH}^-$  de 1/2.

Inicialmente, o respectivo colóide foi submetido a diluições em diversas quantidades de óleo de mamona, o que corresponde a obtenção de novos sistemas coloidais com diferentes fatores de preenchimento (FF)\* em nanopartículas de ouro.

As propriedades ópticas eletrônicas e térmicas, como susceptibilidade e índice de refração do óleo de mamona e dos novos colóides, foram avaliadas empregando-se a técnica *Z-Scan*.<sup>1</sup>

As medições foram realizadas pelo Grupo de Óptica e Materiais (IF/UFAL), utilizando um *laser* do tipo Ti: Safira, sintonizado em 800 nm, produzindo pulsos de 200 fs, sendo a taxa de produção de pulsos variada de acordo com a necessidade.

---

\* O fator de preenchimento nada mais é que a relação em volume de um determinado material em um determinado sistema, indicando a probabilidade de que esse possa preencher um estado.. O FF foi calculado a partir da quantidade de Au(0) que pode ser obtida a partir do sal  $\text{AuCl}_4^-$ , o volume de um átomo de Au e o tamanho médio das nanopartículas metálicas por volume de amostra.

Para a medida da suscetibilidade óptica não-linear eletrônica de terceira ordem foi usado um seletor de pulso para reduzir a frequência para 1kHz e evitar efeitos térmicos cumulativos. E a caracterização termo-óptica, a frequência do laser foi fixado em 76 MHz, e o feixe óptico foi modulado por um *chopper*. As amostras foram analisadas empregando-se cubetas de quartzo de 2,0 mm de espessura.

#### 4.5. Referências

---

<sup>1</sup> Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.; Hagan, D. ; Van Stryland, E. W.; *J. IEEE J. Quantum Electronics*, **1990**, QE-26, 760.

## **CAPÍTULO 5**

---

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

## CAPÍTULO 5

---

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

#### 5.0. Introdução

A origem de trabalho em nosso laboratório veio a partir de constatações na literatura especializada, que mostravam que ácidos graxos poderiam ser empregados como agentes estabilizantes de nanopartículas.<sup>1</sup> A partir disso, foram idealizadas estratégias sintéticas que levassem a obtenção de sistemas coloidais estáveis, contendo nanopartículas metálicas, estabilizadas com óleos vegetais, pois estes últimos são, reconhecidamente, fontes de ácidos graxos. Se a hipótese estava correta, poder-se-ia sintetizar nanopartículas, diretamente sobre óleos vegetais, o que levaria a obtenção de materiais nanoestruturados dispersos em uma matriz orgânica, não tóxica e biocompatível. Dessa forma, esses sistemas, soluções líquidas coloidais, assim obtidas, poderiam levar a diversas aplicações em biomedicina, como também em catálise, ou mesmo, na geração de dispositivos ópticos.

Dentro desse contexto, foram testados diversos óleos vegetais como agentes dispersantes, tal como, óleo de soja, algodão, milho e mamona, bem como, diferentes técnicas de preparação de nanopartículas de ouro.<sup>2,3,4,5,6,7</sup> Com esse estudo prévio, verificou-se que, independentemente da técnica de preparação de nanopartículas, somente o óleo de mamona era capaz de gerar colóides relativamente estáveis. Dentre todas as técnicas estudadas para a geração de partículas coloidais dispersas em óleo de mamona, aquela, empregando KOH como agente indutor de redução, é a que se mostrou mais adequada. Foi a partir dessas

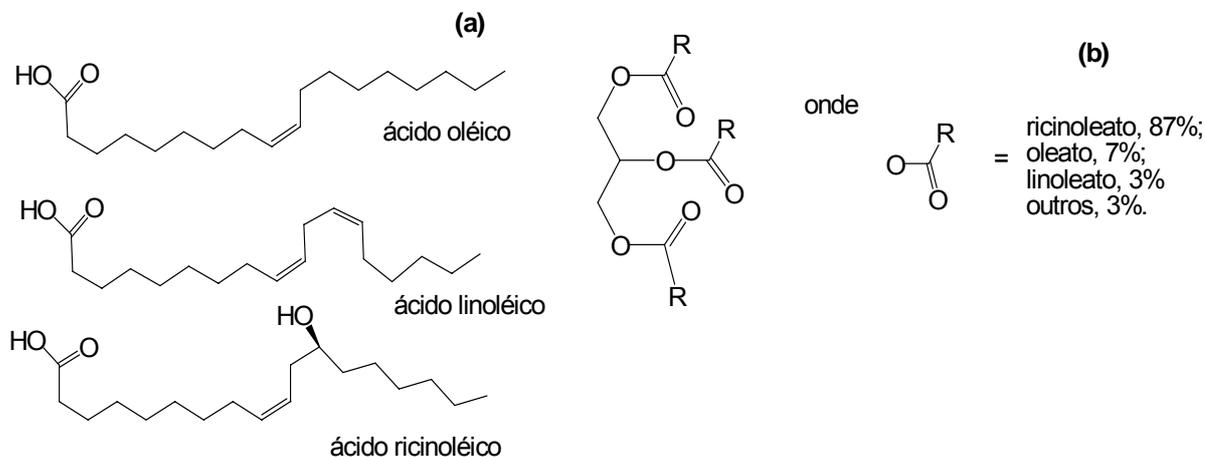
constatações, previamente observadas em nosso laboratório, que se elaborou este trabalho de dissertação de mestrado.<sup>8</sup>

Para a preparação dos colóides contendo nanopartículas de ouro dispersos em uma matriz orgânica, acreditou-se que a técnica de preparação via um sistema bifásico, água/óleo, poderia ser a mais adequada para a geração dos sistemas desejados. A metodologia adotada para este estudo baseou-se na tradicional preparação de soluções aquosas coloidais de ouro a partir de sais de Au(III) dissolvidos em água em meios alcalinos.<sup>9</sup> Mais precisamente, uma solução aquosa de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) em presença de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH). Sob essas condições, acreditávamos que parte do óleo poderia ser hidrolisado, liberando fragmentos graxos que, posteriormente, poderiam interagir com as nanopartículas e estabilizá-las. Os óleos vegetais inicialmente testados foram o de soja, milho, algodão e de mamona. Porém, colóides estáveis, de coloração avermelhada, foram obtidos apenas quando óleo de mamona foi empregado.

O óleo de mamona, também conhecido por óleo de rícino, é um óleo límpido de cor amarelada e odor suave característico. Sua composição trata-se de uma mistura de triglicerídeos, com a predominância de cerca de 90% da forma esterificada de um ácido graxo insaturado e hidroxilado, o ácido ricinoléico, ácido (9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecanóico.<sup>10</sup> Esse tipo de ácido não é observado na constituição dos demais óleos vegetais, uma ilustração representativa da constituição molecular do óleo de mamona é apresentada na Figura 5.1. A presença desse derivado de ácido graxo hidroxilado em quantidades elevadas confere, ao óleo de mamona, propriedades físicas e químicas singulares em relação a outros óleos de origem vegetal. Por exemplo, sua polaridade e viscosidade são bastante elevadas comparativamente aos demais. Dessa forma, suas propriedades são exploradas para diversas aplicações, tais como na produção de revestimentos, plásticos, tintas, vernizes, cosméticos.<sup>11,12</sup> Como veremos a seguir, postulamos que a presença do grupo hidroxila é fundamental para a estabilização das nanopartículas formadas.

Outras características interessantes do óleo de mamona são decorrentes de suas propriedades ópticas. O óleo é um líquido anisotrópico, devido à presença de

centros de assimetria em nível molecular, e as absorções, nas regiões do visível e infravermelho próximo, são baixas. Além disso, foi observada recentemente por Hickmann e colaboradores uma forte resposta óptica não linear para esse óleo.<sup>13</sup>

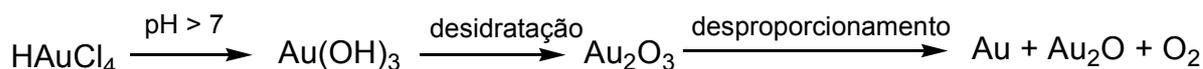


**Figura 5.1.** Estrutura molecular geral de: (a) ácidos oléico, láurico, e ricinoléico, descrito para ilustrar a estrutura química típica de ácidos graxos; (b) um triglicéride e os mais importantes ácidos carboxílicos derivados presentes no óleo de mamona.

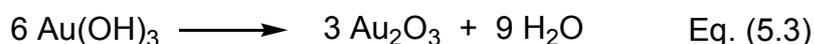
### 5.1. Geração das nanopartículas de ouro

Como descrito no Capítulo 4, Parte Experimental, as nanopartículas de ouro foram geradas a partir de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  em meio básico.<sup>6,7,9</sup> O Esquema 5.1 ilustra as transformações químicas que ocorrem durante o processo de geração da estrutura fundamental das nanopartículas de ouro, ou seja, átomos de ouro com estado de oxidação zero.<sup>14</sup> É importante destacar que a etapa de redução, nucleação e formação das nanopartículas de ouro ocorrem na fase aquosa.

#### Esquema 5.1



Uma descrição mais detalhada do processo de redução é indicada pelas Equações 5.1 a 5.4.



Podemos notar que a quantidade máxima em Au(0) que poderemos obter a partir da quantidade inicial de ouro é de 66,6%, ou seja, de 3 mols de Au(III) presentes na solução, apenas 2 mols são transformado em Au(0). Além disso, esta série de reações para a obtenção das nanopartículas de ouro foi corroborada, a partir de algumas verificações que foram feitas durante o trabalho. Foi verificado que a água, após a migração das partículas coloidais para a fase óleo, apresentava um pH ácido. Cabe salientar que, na maioria das reações que levam a formação de sistemas coloidais estáveis em óleo de mamona, não foi adicionado suficiente quantidade de KOH para transformar todo o  $\text{HAuCl}_4$  em  $\text{Au(OH)}_3$ , ou seja, numa relação em mols de 1:4 de  $\text{Au/OH}^-$ . Deste modo, para que a redução de Au(III) para Au(0) realmente ocorra conforme as reações indicadas anteriormente, parte do  $\text{OH}^-$  deve ser fornecido pela água, logo o pH do meio deve ser menor que 7.

### 5.1.1. Dispersão das nanopartículas de ouro na fase óleo

Os diferentes colóides foram preparados através da mistura adequada dos seguintes componentes: óleo de mamona, etanol, solução aquosa de ácido tetracloroáurico(III) e solução aquosa de hidróxido de potássio. Da mesma forma, todos os colóides foram preparados em um reator selado, montado a partir de um balão de vidro de 50 mL com um condensador acoplado (ver Capítulo 4 - Parte Experimental).

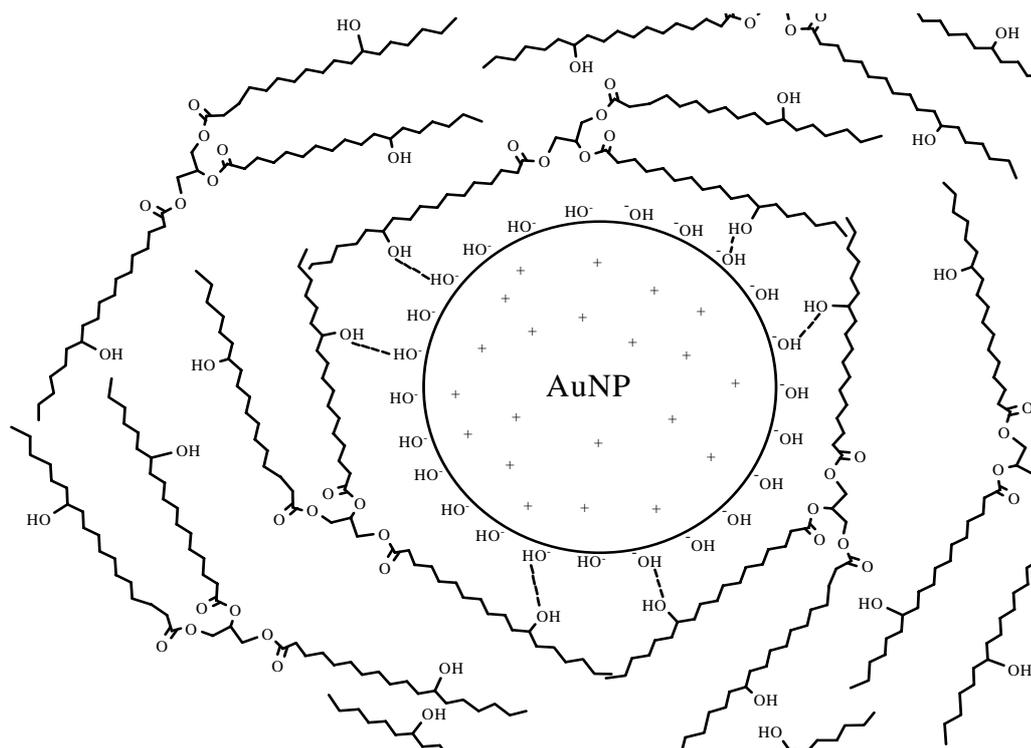
Após várias reações, verificou-se que a melhor condição de preparação dos colóides dá-se, quando a solução aquosa de KOH é adicionada de uma só vez, a 50°C, a mistura  $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ , etanol e óleo de mamona sob forte agitação. Em

seguida, a temperatura da reação é elevada para 80°C por 24h (ver Capítulo 4 - Parte Experimental).

Cabe destacar aqui, que a presença de etanol no meio reacional é essencial, pois o mesmo parece atuar como agente de transferência de fase (água / óleo), pois este é solúvel tanto em água quanto em óleo de mamona. Isso pode explicar o fato de que somente é possível obter colóides estáveis com matriz óleo, quando óleo de mamona é empregado, visto que os outros óleos vegetais estudados não são solúveis em etanol, o que prejudicaria a transferência das nanopartículas formadas, inicialmente na fase aquosa, para a fase orgânica.

Verificou-se também que as nanopartículas são formadas já na fase aquosa, onde a aglomeração é supostamente impedida devido à repulsão de cargas dispersas na superfície das nanopartículas.<sup>15</sup> Entretanto, não é esperado que essas cargas na superfície sejam a razão para uma estabilidade em um meio composto por um agente dispersante fracamente polar. Mesmo que a presença de etanol facilite o transporte das nanopartículas metálicas da fase aquosa para a fase orgânica, a estabilização destas, na fase orgânica, não deveria ser favorecida. Contudo, a transferência ocorre e um alto grau de estabilidade das nanopartículas é obtido na fase orgânica.

O motivo de tal estabilização não está, todavia totalmente elucidada. Como comentado anteriormente, a aglomeração das nanopartículas na fase aquosa é impedida pela repulsão eletrostática e partículas altamente carregadas, não deveriam se estabilizar em um solvente de baixa polaridade, como é o caso do óleo de mamona. Entretanto, acredita-se que a presença dos grupos hidroxila na estrutura dos triglicerídeos do óleo de mamona é o fator decisivo para a estabilização das nanopartículas. Supõe-se que a estabilização das nanopartículas de ouro em óleo de mamona deve-se a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os íons hidroxila, que rodeiam as nanopartículas, e os grupos hidroxila da cadeia graxa derivada do ácido ricinoléico (estabilização eletroestérica), conforme ilustração da Figura 5.2.<sup>8</sup> Além disso, tal hipótese entra em acordo com o fato de que outros óleos vegetais, cujos ácidos graxos que os constituem não apresentam grupos hidroxila em suas cadeias, não são capazes de estabilizar as nanopartículas através dessa metodologia de síntese.



**Figura 5.2.** Ilustração apresentando a proposta de interação que ocorre entre AuNP / OH<sup>-</sup> / óleo de mamona. Imagem retirada da referência 8.

## 5.2. Caracterização dos colóides

Todos os colóides preparados foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível. Contudo, devido à dificuldade para realizar as análises de microscopia eletrônica de transmissão e por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido estas foram realizadas apenas para uma amostra representativa dos sistemas estudados.

### 5.2.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível

Conforme as diferentes quantidades de ouro empregadas para a preparação dos colóides, bem como das razões molares Au/OH<sup>-</sup>, foram obtidos colóides com diferentes colorações.

A partir de sua coloração, podemos agrupar os colóides em três grupos, com as seguintes colorações: vermelha, púrpura e azul, como ilustrado através da Figura

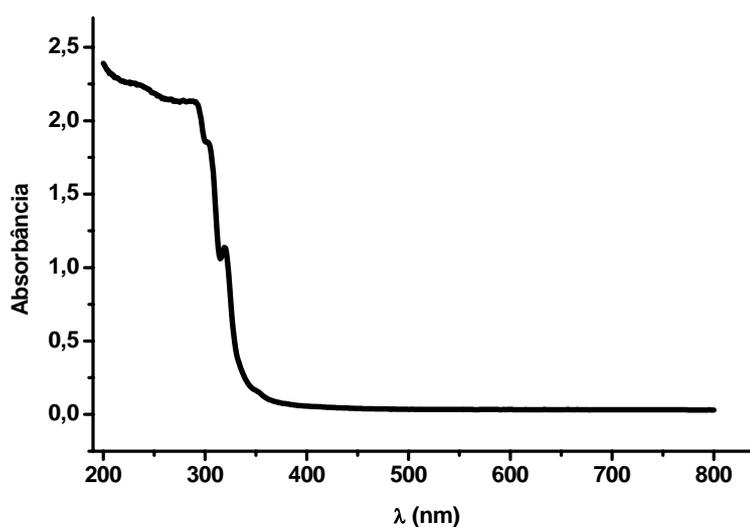
5.3. Neste caso, o aumento do tamanho das nanopartículas ocorre no sentido do colóide vermelho para o colóide azul (esquerda para direita).<sup>16</sup>



**Figura 5.3.** Colorações obtidas para os diversos colóides, vermelha, púrpura e azul.

Como comentado no Capítulo 2, as diferentes colorações decorrem, neste caso, basicamente do tamanho das nanopartículas obtidas, cujo efeito da cor é resultante das respectivas ressonâncias de plásmom de superfície.<sup>16,17</sup>

Para uma determinação mais precisa, a caracterização por espectroscopia no UV-vis de cada sistema foi fundamental. Essa técnica permite a determinação dos plásmoms de superfície das partículas de ouro obtidas, que normalmente ocorrem na região do espectro do visível. Isso é possível, pois o óleo de mamona é transparente nessa região do espectro eletromagnético (ver Figura 5.4).



**Figura 5.4.** Espectro de UV-Vis do óleo de mamona.

Na Tabela 5.1 é apresentado um resumo das relações Au/OH<sup>-</sup> empregadas na preparação dos colóides, indicando também a máxima absorção do plásmon observado para o respectivo colóide obtido. Para uma melhor apresentação dos resultados, os mesmos serão, a seguir, discutidos em grupos.

**Tabela 5.1.** Quantidades de Au, OH<sup>-</sup> e óleo de mamona empregadas para a preparação dos colóides, bem como o respectivo valor do comprimento de onda máximo de absorção observados.

Amostra <sup>a</sup>	Au (mol) <sup>b</sup>	OH <sup>-</sup> (mol) <sup>c</sup>	Razão molar Au/OH <sup>-</sup>	Óleo de mamona	Cor aparente da solução	$\lambda_{\max}^d$ (nm)
<b>A</b>	0,025	0,10	0,25	10	Púrpura	533±1
<b>B</b>	0,050	0,10	0,5	10	Vermelha	534±2
<b>C</b>	0,075	0,10	0,75	10	Púrpura	536±5
<b>D</b>	0,100	0,10	1,0	10	Amarela	n.d.
<b>E</b>	0,025	0,05	0,5	10	Amarela	n.d.
<b>F</b>	0,075	0,15	0,5	10	Púrpura	544±3
<b>G</b>	0,100	0,20	0,5	10	Azul	n.d.
<b>H</b>	0,050	0,05	1,0	10	Vermelha	537±1
<b>I</b>	0,050	0,20	0,25	10	Púrpura	529±1
<b>J</b>	0,050	0,40	0,12	10	Azul claro	n.d.
<b>K</b>	0,050	0,10	0,5	20	Púrpura	535 ± 1
<b>L</b>	0,050	0,10	0,5	5,0	Amarela	n.d.

<sup>a</sup> Em todas as reações foram empregadas as mesmas quantidades de etanol (10,0 mL) e realizadas a temperatura inicial de 50 °C e final de 80 °C, e tempo reacional de 24 horas.

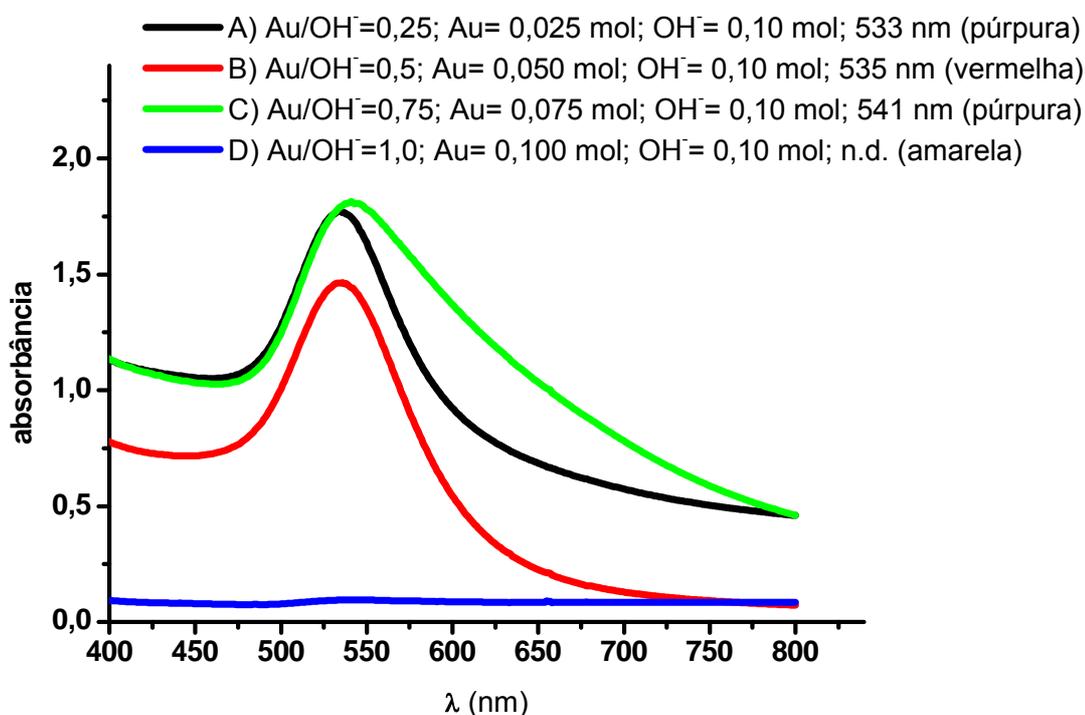
<sup>b</sup> A solução de ouro empregada em todas as reações foi uma solução aquosa de HAuCl<sub>4</sub> 25 mmol/L.

<sup>c</sup> A solução de base empregada para todas as reações foi uma solução aquosa de KOH 100 mmol/L.

<sup>d</sup> Os valores de  $\lambda_{\max}$  são médias de no mínimo duas reações de síntese.

Analisando-se as reações **A**, **B**, **C**, e **D**, podemos avaliar a influência da razão molar Au/OH<sup>-</sup> na preparação das nanopartículas, variando-se a quantidade de Au(III) e mantendo-se a quantidade de OH<sup>-</sup> no meio. A partir dos respectivos espectros de absorção na região do ultravioleta e visível, mostrados na da Figura 5.5, são observadas bandas de absorção de plásmon, relativamente estreitas, em torno de 534 nm, para as reações **A** e **B**. Essas duas soluções coloidais são bastante estáveis com relação ao tempo (mais de 6 meses sem modificação aparente). Contudo, para as reações com razões Au/OH<sup>-</sup> mais elevadas, como no

caso da reação **C**, verifica-se a obtenção de um colóide com banda de absorção de plásmon mais larga e, para o caso da reação **D**, que apresenta a maior relação  $\text{Au}/\text{OH}^-$ , nenhuma banda relativa a plásmos de superfície das nanopartículas foi observada. Isto indica que deve haver uma faixa de da razão molar  $\text{Au}/\text{OH}^-$  para a formação de colóides estáveis. Além disso, bandas de absorção, relativas aos plásmos de superfície, mais estreitas indicam que as nanopartículas obtidas apresentam uma faixa de distribuição de tamanhos mais estreita. E no caso da reação **D**, não houve formação de nanopartículas, mas sim a formação de partículas maiores que precipitam no meio reacional, ou seja, a cor amarela observada é apenas do próprio óleo isolado sem nanopartículas.



**Figura 5.5.** Espectros eletrônicos na região do de UV-Vis dos colóides **A**, **B**, **C** e **D**.

Analisando-se as reações **B**, **H**, **I**, e **J**, podemos avaliar a influência da razão molar  $\text{Au}/\text{OH}^-$  na preparação das nanopartículas, variando-se a quantidade de  $\text{OH}^-$  e mantendo-se a quantidade de  $\text{Au(III)}$  no meio. A partir dos respectivos espectros de absorção na região do ultravioleta e visível, mostrados na da Figura 5.6, são observadas bandas de absorção de plásmon, relativamente estreitas, entre 529 e

537 nm (reações **B**, **H** e **I**), sendo também relativamente estáveis com relação ao tempo. Contudo, para a reação **J**, em que a razão  $\text{Au}/\text{OH}^-$  foi muito baixa, verificou-se o colapso do colóide, pois houve formação de precipitado.

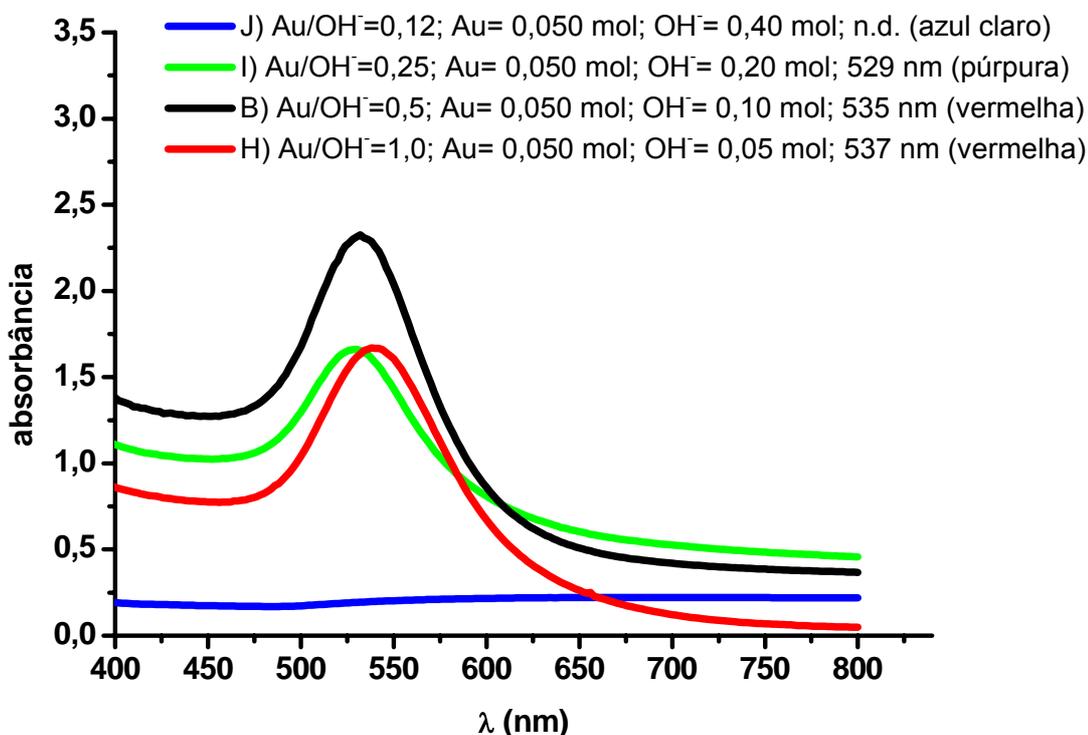
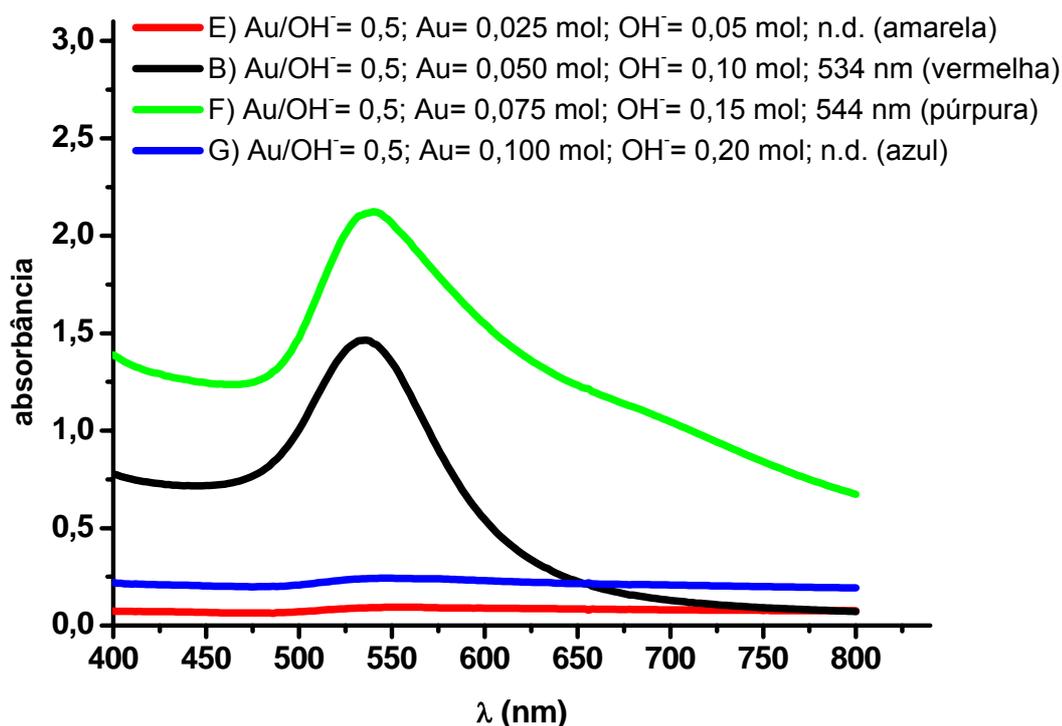


Figura 5.6. Espectros de UV-Vis dos colóides **B**, **H**, **I** e **J**.

A partir desses resultados verifica-se que não apenas a razão  $\text{Au}/\text{OH}^-$  é fundamental para a obtenção de colóides estáveis, mas a quantidade de ouro e base no meio reacional. Isso pode ser constatado a partir de uma análise conjunta das reações **B**, **E**, **F** e **G**, cujos espectros de UV-Vis estão mostrados na Figura 5.7. Neste grupo de reações, a razão  $\text{Au}/\text{OH}^-$  empregada é a mesma (0,5), contudo verifica-se que a presença de uma grande quantidade de ouro no meio leva ao colapso do sistema. Isso se deve, muito provavelmente, a grande quantidade de ouro presente, então, no meio e que, obrigatoriamente, tendem a se aglutinar, levando a formação de partículas relativamente grandes e que geralmente precipitam.



**Figura 5.7.** Espectros de UV-Vis dos colóides **B**, **E**, **F** e **G**.

Da mesma forma, essa hipótese pode ser sustentada se a quantidade de óleo no meio for modificada. Em todos os casos anteriores, a quantidade de óleo adicionado no sistema reacional foi de 10 mL. Assim, se alterada essa quantidade de óleo no meio reacional é possível verificar se há influência desse fator no processo de obtenção de soluções coloidais estáveis. A Figura 5.8 mostra os espectros de absorção no uv-vis dos colóides obtidos a partir das reações **B**, **K** e **L**. Neste grupo de reações, as quantidades de ouro e base foram sempre as mesmas, o que leva, conseqüentemente, a mesma razão Au/OH<sup>-</sup> (no caso de 1,0), porém a quantidade de óleo adicionada para cada reação foi diferente para cada reação. Neste caso, verifica-se o colapso da solução coloidal quando a quantidade relativa de óleo no meio reacional é menor, pois a alta concentração de ouro no meio orgânico pode levar a formação de partículas de ouro metálico maiores, conduzindo ao colapso de sistema.

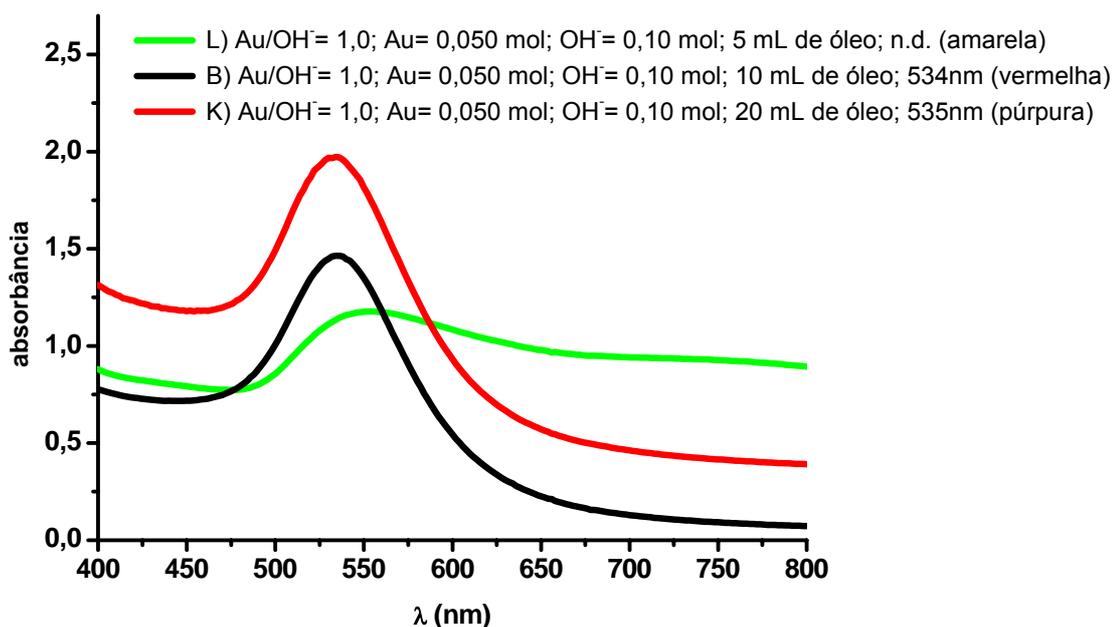


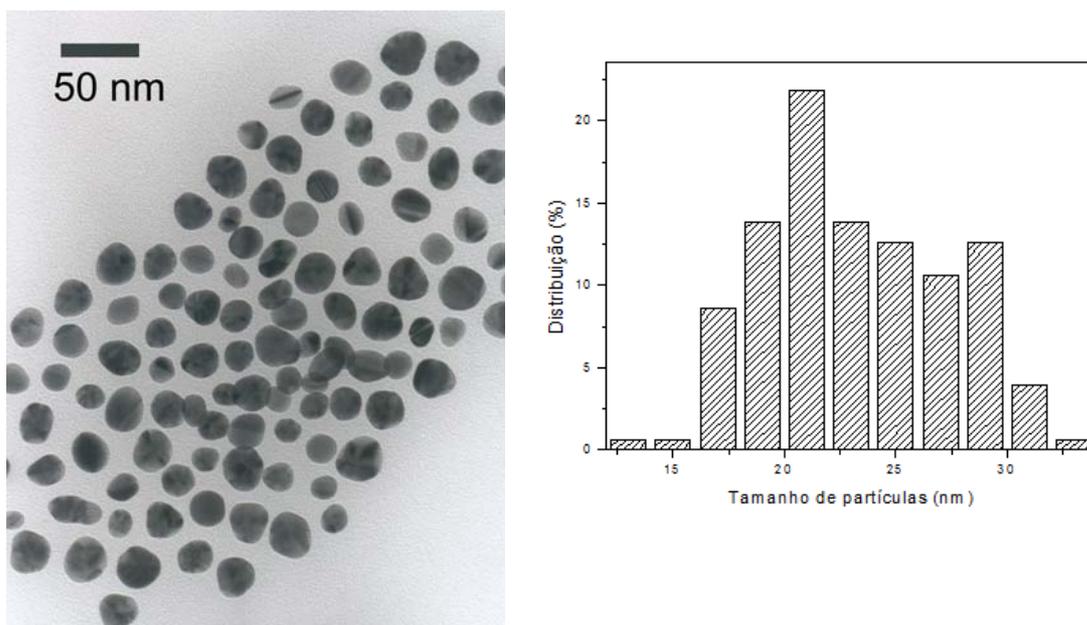
Figura 5.8. Espectros de UV-Vis dos colóides **B**, **K**, e **L**.

### 5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a determinação da forma, tamanho e dispersão de tamanho das nanopartículas de ouro preparadas por essa técnica, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Em função da não disponibilidade de realizar análises de TEM na UFAL, apenas o colóide obtido através da reação **B** (ver Tabela 5.1) foi caracterizado por essa técnica no IQ-USP.<sup>b</sup> A Figura 5.9 mostra uma imagem representativa dessas nanopartículas, empregando-se as condições da reação **B**.

O diâmetro médio das nanopartículas foi estimado através da medida dos diâmetros de 300 nanopartículas com auxílio do programa *Image Tool for Windows* 3.0 e a construção de um histograma de distribuição de tamanho, realizado com auxílio do software *Origin* 7.0. As partículas observadas têm tamanho médio de 23 nm e apresentam uma morfologia esférica.

<sup>b</sup> As análises de TEM foram gentilmente realizadas pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Liane M. Rossi (IQ-USP)



**Figura 5.9.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro preparadas em óleo de mamona (amostra B) e histograma de distribuição de diâmetro médio de partículas.

### 5.2.3. Análise elementar de ouro

O resultado da análise elementar de ouro por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES) para o colóide da reação **B** (Tabela 5.1) foi de 0,088% em massa na amostra.

Devido ao método de preparação e purificação dos colóides sintetizados, a quantidade de ouro detectada na amostra deve ser proveniente apenas de nanopartículas ouro. Contudo, o rendimento calculado em ouro, na forma de nanopartículas, é de 125%, que pode ser explicado pela perda de óleo de mamona no início da síntese, e porventura de ouro em outro estado de oxidação.

### 5.3. Estabilidade dos colóides frente à adição de solventes

Com o objetivo de verificar a estabilidade dos colóides e de suas propriedades frente à presença de diferentes solventes orgânicos, novos sistemas

coloidais foram preparados a partir da mistura do colóide obtido pela reação **B** (solução mãe), com uma série de solventes indicados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2.** Solventes empregados e o aspecto inicial de cada mistura de solvente orgânico e o colóide **B** ( $\lambda_{\max} = 534 \pm 2$  nm).<sup>a</sup>

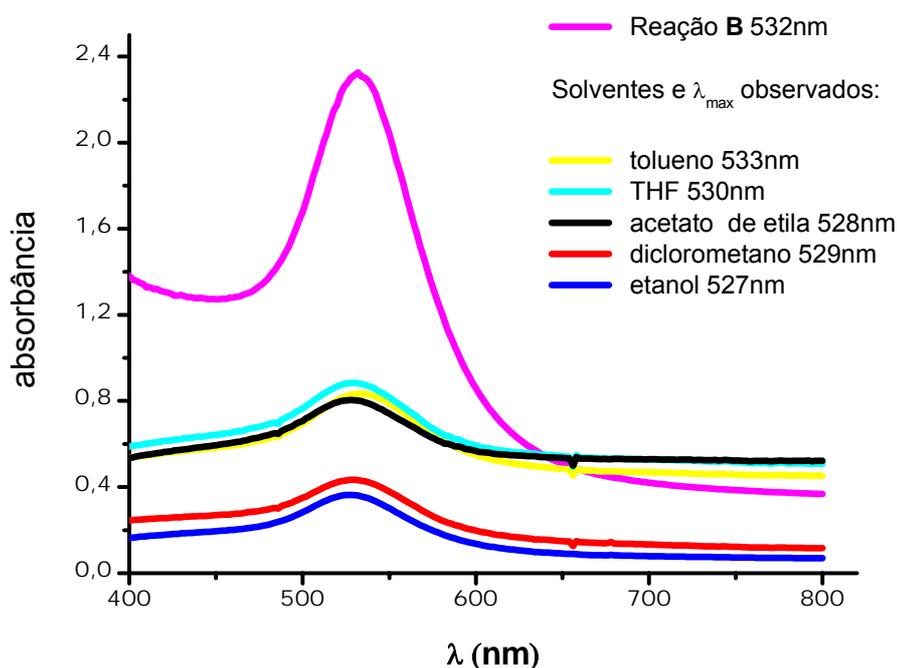
Solvente	Polaridade relativa <sup>b</sup>	$\lambda_{\max}$ (nm)	Solubilidade e cor aparente
Tolueno	0,099	533	Solúvel, vermelho
Tetraidrofurano	0,207	530	Solúvel, vermelho
Acetato de etila	0,228	528	Solúvel, vermelho
Diclorometano	0,309	529	Solúvel, vermelho
Etanol	0,654	527	Solúvel, vermelho

<sup>a</sup> A relação em volume de colóide:solvente foi de 4:1.

<sup>b</sup> Dados retirados da referência 18.

Através da análise da Figura 5.10 é possível verificar que todos os colóides apresentaram redução na intensidade da banda de absorção de plásmon, em função da diluição. As amostras diluídas com tolueno, THF, e acetato de etila (solventes com menor polaridade), apresentam uma absorbância semelhante entre si e de valor maior que os demais solventes que apresentam absorbâncias também semelhantes entre si. Essas informações indicam que a modificação do meio, via a adição de um segundo solvente além do óleo de mamona, altera a banda de absorção do plásmon.<sup>19</sup> Além disso, pode-se verificar que o  $\lambda_{\max}$  de absorção dos plásmons variou de  $532 \pm 4$  nm com a presença de diferentes solventes. Isso se deve, muito provavelmente, a influência que o meio dispersante tem sobre os plásmons de superfície das nanopartículas.

A estabilidade desses novos colóides foi acompanhada por cerca de uma semana, verificando-se que não houve mudança tanto no aspecto visual das amostras, bem como na intensidade e no  $\lambda_{\max}$  de absorção dos plásmons



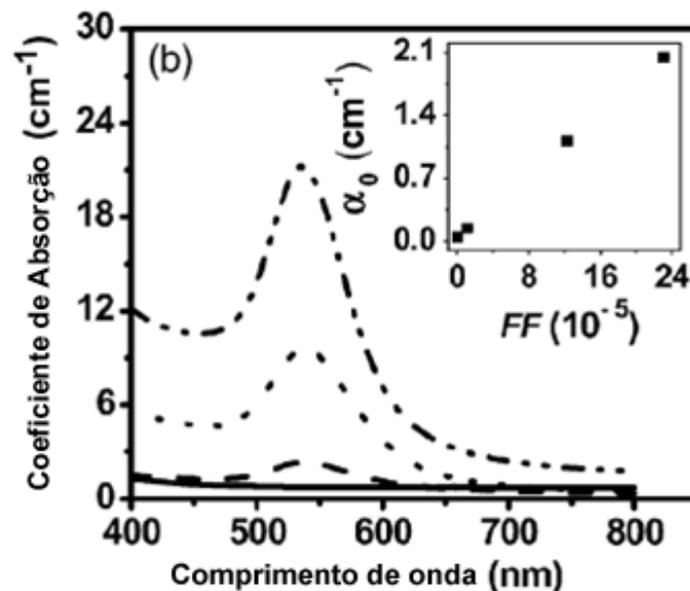
**Figura 5.10.** Espectros de absorção para as diluições em solventes orgânicos.

#### 5.4. Efeitos ópticos não-lineares

A partir de uma colaboração entre o Laboratório Catálise e Reatividade Química (GCaR) e o Grupo de Óptica e Materiais (OptMa) do IF/UFAL foram realizadas avaliações das propriedades ópticas não lineares de um dos colóides preparados (reação **B**, Tabela 5.1). Para tanto, foi empregada a técnica de Z-scan, para a determinação do índice de refração não linear ( $n_2$ ), tanto de origem eletrônica quanto térmica.<sup>20</sup> Os resultados obtidos nesse estudo serão aqui apresentados de forma concisa, mas adequada para a interpretação dos resultados. Para maiores detalhes recomendamos a consulta às referências 21 e 22.

Para a realização desse estudo foi necessário preparar colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, com diferentes graus de concentração, ou seja, com diferentes fatores de preenchimento (FF) em ouro. Isso foi obtido a partir de diluições de uma solução coloidal mãe (reação **B**), empregando óleo de mamona para a realização das diluições. Esse procedimento garantiu que o mesmo tipo de nanopartícula estivesse presente nesses colóides.

Para a realização do trabalho foram preparadas e relacionadas três soluções coloidais e óleo de mamona como solução com  $FF = 0$ . Assim, as três soluções apresentaram os seguintes  $FF = 1.1 \times 10^{-5}$  (solução mãe),  $12.3 \times 10^{-5}$  e  $23.1 \times 10^{-5}$ . A Figura 5.11 apresenta a absorção dos sistemas estudados. O óleo de mamona é transparente na região do espectro visível e do infravermelho próximo e apresenta alta resposta não-linear não-local (termo-óptica).<sup>23,24</sup> O sistemas coloidais possuem uma banda de absorção forte na região do visível, correspondente a ressonância de plásmom de superfície das nanopartículas de ouro, com um máximo em torno de 536 nm. Na inserção da Figura 5.9 é apresentada a dependência do coeficiente de absorção coloidal em função de  $FF$ , obtidos para excitação por laser em sintonia de 800nm.



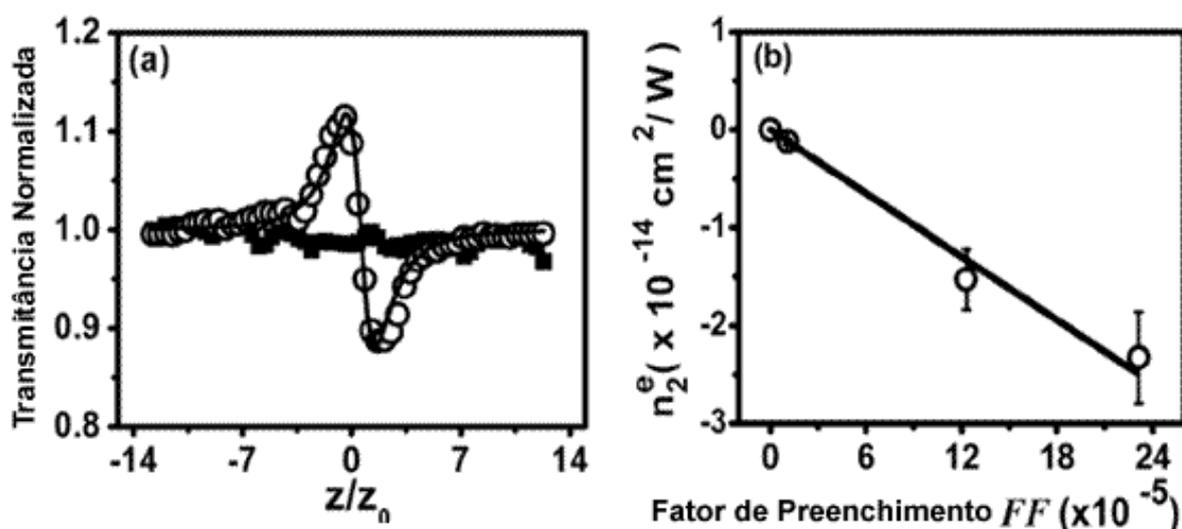
**Figura 5.11.** Espectro de absorção do óleo de mamona (linha sólida) e os colóides com três diferentes  $FF$ :  $1.1 \times 10^{-5}$  (linha tracejada),  $12.3 \times 10^{-5}$  (linha pontilhada)  $23.1 \times 10^{-5}$  (linha traço-ponto). A inserção apresenta a dependência do coeficiente de absorção coloidal em função de  $FF$ , obtidos para excitação laser em 800nm.

Imagem retirada da referência 22.

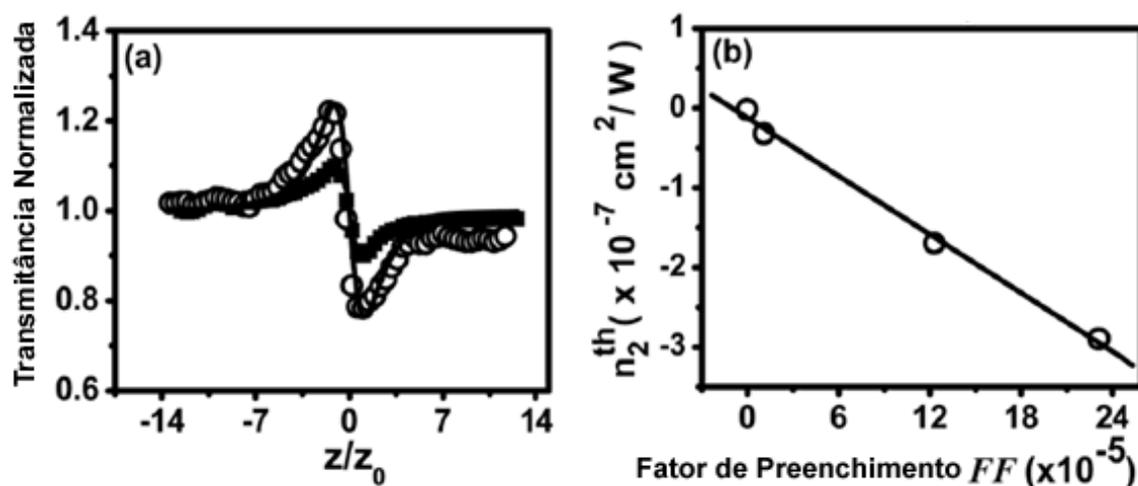
A Figura 5.12 apresenta os resultados das medidas de Z-scan obtidas para o óleo de mamona e para o colóide com maior  $FF$  ( $12.3 \times 10^{-5}$ ). Observa-se que, embora o óleo de mamona não apresente nenhum valor mensurável no índice de refração não linear eletrônico ( $n^e_2$ ), o valor de  $n^e_2$  para o colóide é significativamente incrementado com o aumento do  $FF$  da amostra.<sup>25,26</sup> Usando esse modelo, a susceptibilidade não-

linear de terceira ordem para as nanopartículas de ouro em óleo de mamona foi determinado como sendo  $\text{Re}[\chi^{(3)}_{xxxx}(\omega; \omega, -\omega, \omega)] = -8,25 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ .

Na Figura 5.13 mostram os resultados das medidas termo-ópticas com laser de frequência de 76 MHz para o colóide com  $FF = 12,3 \times 10^{-5}$  e óleo de mamona puro. Na Figura 5.13(a), observa-se que a presença das AuNP aumenta a resposta não-linear não-local do óleo de mamona.<sup>22</sup> Semelhantes resultados foram observados para colóides com diferentes FF. Na Figura 5.13(b), os resultados para a parte térmica do índice de refração não-linear são apresentados, afirmando qual a contribuição térmica do colóide aumenta linearmente com o fator de preenchimento.



**Figura 5.12.** (a) Medidas de Z-scan para o óleo de mamona (quadrados pretos) e o colóide (círculos abertos) com laser Ti-safira operando a 1kHz. A curva sólida foi adaptada do modelo da referência 20 (b) O  $n_2^e$  comporta-se como uma função de FF das nanopartículas. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é uma adaptação obtida do modelo de Maxwell-Garnet, referência 25. Imagem retirada da referência 22.



**Figura 5.13.** (a) Medidas de Z-scan para o óleo de mamona (quadrados pretos) e o colóide (círculos abertos) com o laser de Ti-safira operando a 76 MHz. (b) O  $n_2^{th}$  comporta-se como uma função de FF das nanopartículas. Os círculos abertos correspondem aos resultados experimentais; a curva sólida é a linha contínua é apenas uma referência para visualização, traçada de forma a se aproximar o máximo possível de todos os pontos encontrados. Imagem retirada da referência 22.

## 5.5. Referências

- <sup>1</sup> Song, H-T; Choi, J.; Huh, Y.; Kim, S.; Jun, Y.; Suh, J; Cheon, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9992.
- <sup>2</sup> Fink, J; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. *J. Chem Mater* **1998**, 10, 922.
- <sup>3</sup> Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- <sup>4</sup> Fens, G. *Nat Phys Sci* **1973**, 241, 20.
- <sup>5</sup> Tokareva, I.; Hutter, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15784.
- <sup>6</sup> Tsubota, S.; Haruta, M.; Kobayashi, T.; Ueda, A.; Nakahara, Y.; *Stud Surf Sci Catal* **1991**, 63, 695.
- <sup>7</sup> Finke, R. G. *Transition-metal nanoclusters: solution-phase synthesis, then characterization and mechanism of formation, of polyoxoanion and tetrabutylammonium stabilized nanoclusters*. In: Feldheim DL, Foss CA Jr (eds) *Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications*. Marcel Dekker, New York, **2002**.
- <sup>8</sup> 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. Nanopart. Res.* **2008**, aceito, doi: 10.1007/s11051-008-9483-z
- <sup>9</sup> Morita, Tokio; Assumpção, R. M. V.; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª edição, São Paulo: Edgard Blücher, **1972**.
- <sup>10</sup> Moretto, E; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, São Paulo: Livraria Varela, **1998**.
- <sup>11</sup> Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G.; *Energy & Fuels.*, **2006**, 20, 2262.
- <sup>12</sup> Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova* 2007, 30, 667.
- <sup>13</sup> Alencar, M. A. R. C.; Nascimento, C. M.; Chávez-Cerda, S.; Da Silva, M. G. A.; Meneghetti, M. R.; Hickmann, J. M.; *Proc. Spie*, **2006**, 6103.
- <sup>14</sup> Lee, J D.; *Química inorgânica não tão concisa*; tradução da 5ªed. Inglesa;; São Paulo; Edgard Blücher, **1999**.
- <sup>15</sup> Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757.
- <sup>16</sup> Liz-Marzán, L. M.; *Materials Today*, **2004**, 7, 26.
- <sup>17</sup> Link, S.; El-Sayed, M. A.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 19, 409.
- <sup>18</sup> <http://virtual.yosemite.cc.ca.us/smurov/orgsoltab.htm>
- <sup>19</sup> Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.; *Nano Today*, **2007**, 2, 18.

- 
- <sup>20</sup> Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.; Hagan, D. ; Van Stryland, E. W.; *J. IEEE J. Quantum Electronics*, **1990**, QE-26, 760.
- <sup>21</sup> Souza, R. F.; Tese de Doutorado, *Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas*. Universidade Federal de Alagoas, **2008**.
- <sup>22</sup> Souza, R. F.; Alencar, M. A. R. C.; Silva, E. C.; Meneghetti, M. R.; Eid C. da Silva, Meneghetti, M. R.; Hickmann, J. M. *Appl. Phys. Letters*, **2008**, 92, 201902.
- <sup>23</sup> Fischer, R.;Neshev, D. N.; Krolikowski, W.; Kivshar, Y. S.; Iturbe-Castillo, D.; Chavez-Cerda, S.; Meneghetti, M. R.; Caetano, D. P.; Hickman;; *Opt. Lett.*, **2006**, 31, 3010.
- <sup>24</sup> Rosberg, C. R.; Bennet, F. H.; Neshev, D. N.; Rasmussen, P. D.; Bang, O.; Krolikowski, W.; Bjarklev, A.; Kivshar, Y. S.; *Opt. Express*, **2007**, 15, 12145.
- <sup>25</sup> J. E. Sipe, J. E.; Boyd, R. W. *Phys. Rev. A* , **1992**, 46, 1614.
- <sup>26</sup> Xue, Q-Z.; *Phys. Lett. A*, **2003**, 307, 313.

## **CAPÍTULO 6**

---

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

---

## CAPÍTULO 6

---

### CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

#### 6.0. Considerações Finais

O grande e crescente número de trabalhos publicados sobre pesquisa, desenvolvimento e inovação de materiais nanoestruturados indica a importância estratégica dessa área do conhecimento no desenvolvimento científico e tecnológico para qualquer nação. No Brasil, os órgãos de governo, e mesmo da iniciativa privada, conscientes dessa realidade, vêm fomentando e consolidando a nanociência e a nanotecnologia no país, sendo que as Universidades Brasileiras têm apresentado papel de destaque nesse empreendimento. A Universidade Federal de Alagoas deve, sem dúvida, fazer sua parte nesse contexto, sendo que esse trabalho, em particular, é fruto dessa visão.

#### 6.1. Conclusões e Perspectiva

Através desse trabalho de dissertação foi possível obter sistemas coloidais inéditos contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona. A estratégia sintética adotada para a preparação dos colóides baseou-se na redução de sais de Au(III) em presença de base. As reações ocorreram em meio bifásico, pois, em todos os casos, a fonte de ouro era uma solução aquosa. Na medida que as nanopartículas de ouro eram formadas, estas eram transferidas para o óleo vegetal presente no meio reacional. Para a preparação de soluções coloidais estáveis de nanopartículas de ouro em óleo de mamona, verificou-se que a relação de concentração entre Au/OH<sup>-</sup>/óleo de mamona é importante para a obtenção de sistemas coloidais estáveis. Por exemplo, soluções muito diluídas ou concentradas levam a não formação das nanopartículas ou ao colapso do sistema coloidal,

respectivamente. Os colóides estáveis obtidos apresentaram absorções máximas de ressonância de plásmon que variaram de 529 a 544 nm, o que leva a formação de colóides com colorações avermelhadas.

As modificações no meio dispersante, através da inserção de diferentes solventes, alteram levemente as características do colóide, contudo somente a diluição com tolueno conduziu a colóides estáveis em longo prazo.

Os estudos de não linearidade óptica mostraram que a presença das nanopartículas de ouro aumentou as respostas não-lineares eletrônica e térmica do colóide. As propriedades termo-ópticas do sistema coloidal mudam drasticamente com a variação do FF. Em particular, o coeficiente termo-óptico do material é afetado pela presença das AuNP. Os resultados sugerem que os efeitos térmicos são elevados, e que estudos mais aprofundados sobre a influência das nanopartículas devem ser realizados.

Resumidamente, esse material nanoestruturado apresentou propriedades ópticas não lineares diferenciadas, que podem ser aproveitadas para a preparação de dispositivos ópticos. Além disso, vislumbramos para esse material um potencial para sua aplicação em biomedicina, visto que, foi obtido um sistema coloidal de matriz orgânica não tóxica, que pode ser utilizado como carreador de medicamentos em meios hidrofóbicos.

Como andamento para este trabalho, sugere-se que outras técnicas de preparação de nanopartículas em óleo de mamona sejam desenvolvidas para a realização de estudos que:

- levem à geração de dispositivos biocompatíveis aplicados a nanobiomedicina;

- conduzam a obtenção de nanopartículas com tamanhos e formas diferentes e, conseqüentemente, propriedades ópticas lineares e não lineares, interessantes.

---

## **ANEXOS**

---

## GLOSSÁRIO

**Anisométrico:** referente a um material que possui diferentes dimensões (comprimento, altura, e espessura), ou seja, suas medidas diferentes.

**Anisotropia:** é a característica que um material em que certa propriedade física varia com a direção.

**Bottom-up:** refere-se à tecnologia que usa unidades básicas (*building blocks*) para construção de unidades maiores, construção de baixo para cima.

**Building blocks:** referente a unidades básicas para montagem de estruturas maiores, também pode ser entendido como blocos de construção.

**Clusters:** aglomerados de unidades básicas, como átomos, e nanopartículas.

**Sistema coloidal:** sistema no qual um ou mais dos componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 $\mu$ m, ou seja, sistemas contendo tanto moléculas grandes como pequenas partículas.

**Difração:** fenômeno físico óptico que ocorre quando as ondas de luz são transmitidas através de um orifício ou fenda com ocorrência de interferência das ondas entre si e mudança de trajetória das mesmas.

**Drug delivery:** disponibilização de fármacos, em muitas pesquisas em nanociência há a proposta de um medicamento funcionalizado que visa a ação localizada de um fármaco.

**Efeito kerr óptico:** é o fenômeno que se observa quando da mudança do índice de refração de um material em resposta a intensidade da própria luz que interage com esse material.

**Fator de preenchimento:** relação em volume de um determinado material em um determinado sistema

**Índice de refração:** razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio estudado.

**Micela:** Estrutura globular formada por um agregado de moléculas surfactantes, ou seja, compostos que possuem características polares e apolares simultaneamente, dispersos em um líquido constituindo uma das fases de um colóide.

**Nanociência:** é a ciência dos nanomateriais, que compreende o estudo e desenvolvimento de materiais com dimensões na escala de nanômetros, cujas propriedades físicas e químicas se apresentam de forma diferenciada comparado ao sistema mássico.

**Nanotecnologia:** Engloba a pesquisa com estruturas que tenham pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, projetadas por processos que possibilitem o controle sobre seus atributos químicos e físicos e possam ser combinadas para formar estruturas maiores.

**Nucleação:** é a etapa em que as moléculas do soluto dispersas no solvente começam a se agrupar em clusters, em escala nanométrica. Esses clusters constituem o núcleo e só se tornam estáveis a partir de um certo tamanho crítico, que depende das condições de operação (temperatura, supersaturação, irregularidades, etc).

**Óptica linear:** área da óptica que estuda a propagação ou interação da luz de forma linear em função do campo elétrico( $E$ ) em um determinado material ou no vácuo.

**Óptica não linear:** área da óptica que estuda a propagação ou interação da luz de forma não linear em função de um campo elétrico( $E$ ) em um determinado material.

**Plásmon de superfície:** é a oscilação coletiva de elétrons na superfície de um sólido.

**Polarização:** é uma resposta do meio ao vetor campo elétrico aplicado no meio.

**Sistema mássico:** O emprego do termo mássico (*bulk*, em inglês) na nanociência é utilizado para indicar materiais cujo tamanho é relativamente grande, e apresentam propriedades consideradas comuns ou tradicionais, ao contrário de partículas na escala nano de propriedades distintas e “especiais”.

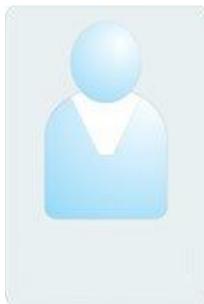
**Susceptibilidade elétrica:** é uma medida da polarização de um material dielétrico em resposta a um campo elétrico.

**Tamanho crítico:** tamanho que representa o ponto de transição ou mudança de comportamento em suas propriedades para um objeto em estudo.

**Tensoativos:** também chamados de surfactantes, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos.

**Top-down:** refere-se à tecnologia que usa métodos de cisão das partículas em material de dimensão, relativamente grande, para produzir unidades menores, uma construção de cima para baixo.

**Transmitância:** é a fração da luz incidente em um comprimento de onda específico, que passa por uma amostra de matéria. É um fenômeno relacionado diretamente à absorvância.



## Eid Cavalcante da Silva

Possui graduação em Química Licenciatura pela Universidade Federal de Alagoas (2005)., com trabalhos nos temas - extração de óleos, biodiesel, mamona. Atualmente, participa de pesquisas na área de novos materiais nanoestruturados

(Texto informado pelo autor)

Última atualização em 07/09/2009

Endereço para acessar este CV:

<http://lattes.cnpq.br/5067896351287890>

### Dados Pessoais

<b>Nome</b>	Eid Cavalcante da Silva
<b>Filiação</b>	José Cavalcante da Silva e Maria Lúcia Dionizio
<b>Nascimento</b>	22/04/1984 - São Miguel dos Campos/AL - Brasil
<b>Carteira de Identidade</b>	1976613 SSP - AL - 03/08/1999
<b>CPF</b>	05247212460

### Formação Acadêmica/Titulação

<b>2006</b>	Mestrado em Química e Biotecnologia. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil Título: SÍNTESE E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS COLOIDAIIS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE OURO DISPERSAS EM ÓLEO DE MAMONA. Orientador: Mário Roberto Meneghetti Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
<b>2002 - 2005</b>	Graduação em Química Licenciatura. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil Título: Óleos vegetais: extração, determinação de propriedades físico-químicas e estudo de aplicações Orientador: Simoni Margareth Plentz Meneghetti
<b>1999 - 2001</b>	Ensino Médio (2o grau). Escola Estadual Ana Lins, EEAL, Brasil
<b>1991 - 1998</b>	Ensino Fundamental (1o grau). Escola Municipal Rui Palmeira, EMRP, Brasil

### Formação complementar

<b>2002 - 2002</b>	Curso de curta duração em Tratamento de Efluentes. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2002 - 2002</b>	Curso de curta duração em Tecnologia de Fabricação de Vinhos. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2003 - 2003</b>	Curso de curta duração em Espectrometria de Absorção Atômica. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2003 - 2003</b>	Extensão universitária em II Oficina Sobre Metodologia do Trabalho Científic. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Química Farmacêutica. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Processos de produção de biodiesel. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Produção de Aguardente Em Alambique de Cobre. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Química de Alimentos. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Polimeros Condutores Teórico e Prático. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
<b>2004 - 2004</b>	Curso de curta duração em Cromatografia Gas Espectrometria de Massa Determ d.

Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil

- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Infoquímicos e Sua Utilização no Manejo Integrado. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em O Ensino de Química e Os Parâmetros Curriculares N. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Hialotecnica. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2004 - 2004** Curso de curta duração em Química e poluição do Meio Ambiente. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Aspectos Químicos e Tecnológicos da Produção de Bi. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Aspectos Químicos e Tecnológicos da Produção de Bi. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Quimioinformática no desenvolvimento de fármacos. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Oleoquímica. Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Conceitos em catálise e caracterização de catalisa. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Resonancia de espin eletronicos y tecnicas de spin. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceio, Brasil

#### Produção em C, T & A

##### Produção bibliográfica

##### Artigos completos publicados em periódicos

1.  [doi>](#) de Oliveira, Jefferson S., Leite, Polyanna M., de Souza, Lincoln B., Mello, Vinícius M., Silva, Eid C., Rubim, Joel C., Meneghetti, Simoni M.P., Suarez, Paulo A.Z. Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel production. Biomass & Bioenergy. , v.33, p.449 - 453, 2009.
2.  [doi>](#) Souza, Rogério F., Alencar, Márcio A. R. C., SILVA, Eid Cavalcante da, Meneghetti, Mario R., Hickmann, Jandir M. Nonlinear optical properties of Au nanoparticles colloidal system: Local and nonlocal responses. Applied Physics Letters. , v.92, p.201902 - , 2008.
3.  [doi>](#) Silva, E. C., Silva, M. G. A., Meneghetti, S. M. P., Machado, G., Alencar, M. A. R. C., Hickmann, J. M., Meneghetti, M. R. Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil. Journal of Nanoparticle Research. , v.10, p.201 - 208, 2008.
4. [doi>](#) Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R., Silva, E.C., Lima, G.E.S., deLiraSilva, L., Serra, T.M., Cauduro, F., deOliveira, L.G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. Energy & Fuels. , v.20, p.2262 - 2265, 2006.
5. [doi>](#) Meneghetti, Simoni M. Plentz, Meneghetti, Mario R., Wolf, Carlos R., Silva, Eid C., Lima, Gilvan E. S., Coimbra, Masurquede de A., Soletti, João Inácio, Carvalho, Sandra H. V. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts. Journal of the American Oil Chemists' Society. , v.83, p.819 - 822, 2006.

Página gerada pelo Sistema Currículo Lattes em 11/09/2009 às 14:32:35.