

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

SARA FIGUEIRÊDO DE ALCÂNTARA MORAIS

**PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE OURO EM ÓLEO DE
MAMONA E A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE NO TAMANHO E NA
MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS OBTIDAS**

Maceió

2013

SARA FIGUEIRÊDO DE ALCÂNTARA MORAIS

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE OURO EM ÓLEO DE MAMONA E A INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE NO TAMANHO E NA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS OBTIDAS

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

Orientador: Prof. Dr. Mario R. Meneghetti.

Maceió

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

M827p Morais, Sara Figueirêdo de Alcântara.
Preparação de nanopartículas coloidais de ouro em óleo de mamona e a influência das condições de síntese no tamanho e na morfologia das partículas obtidas / Sara Figueirêdo de Alcântara Morais. – 2013.
86 f. : il

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

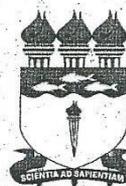
Bibliografia. f. 80-86.

1. Nanopartículas. 2. Nanopartículas de ouro. 3. Nanoestrelas de ouro.
4. Óleo de mamona. 5. Raman, Espectroscopia. 6. Coloides. I. Título.

CDU: 544.77



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

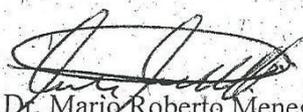


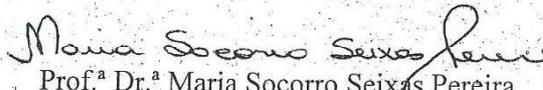
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

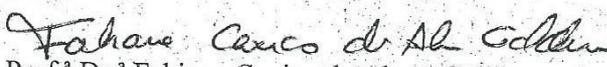
Membros da Comissão Julgadora da defesa de Dissertação da mestranda Sara Figueiredo Alcântara Moraes, intitulada: "Preparação de Nanopartículas Coloidais de Ouro em Óleo de Mamona e a Influência das Condições de Síntese no Tamanho e na Morfologia das Partículas Obtidas", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 16 de agosto de 2013, às 09:00 h, na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


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


Prof.ª Dr.ª Maria Socorro Seixas Pereira
IF/UFAL


Prof.ª Dr.ª Rusiene Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL


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

Dedico este trabalho:

A minha mãe Márcia Alcântara e
meu eterno amor Daví Alexsandro por
tudo que significam pra mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família por todo suporte, incentivo e apoio durante toda a minha formação. Em especial a minha mãe Márcia Alcântara, que é a razão de eu ser quem sou e que sempre me incentivou e deu apoio incondicional a tudo que me propus a fazer. E as minhas irmãs Samara e Samanta.

Ao Prof. Dr. Mario Meneghetti pela orientação durante toda a minha graduação, e mestrado, pelo incentivo, por acreditar no meu trabalho e me dar todo o apoio necessário para o desenvolvimento das pesquisas.

Ao Prof. Walmilson de Oliveira Santana, *in memoriam*, por ter sido um excelente professor, orientador de Monitoria e colega, pelos momentos de descontração e pelas fantásticas histórias. Seus conselhos e discussões permanecerão sempre vivos em minha memória.

A Prof^a. Dr^a. Marília Goulart por todo apoio, incentivo e ensinamentos que guardarei por toda a vida.

Ao Prof. Dr. Dennis Imbroisi e Prof. Dr. Josealdo Tonholo, por todos os ensinamentos e conselhos.

Ao Prof. Dr. Kléber Mundim, que só conheci no final do mestrado, mas que foi de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Raimundo Corrêa e a Prof^a. Dr^a. Sônia Bào por todo suporte e pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Virologia do IB/UnB.

Ao Prof. Dr. Paulo A. Z. Suarez por ter me recebido em seu laboratório.

Agradeço a todos os membros do Grupo de Catálise e Reatividade pelos incríveis e proveitosos seis anos de experiência, onde fiz a Iniciação Científica e Mestrado.

Aos amigos de laboratório e Universidade que, cada um à sua maneira, contribuíram para o término deste trabalho e tornaram os dias mais felizes, Ábner Nunes, Ana Soraya, Angladis, Ariana Melo, Cássio Eráclito, Daniela Barbosa, Edgar Catarí, Eleny Pires, Fábio Jungles, Genauro, Gabriela Souza, Jéssica Guedes, Jhosiane Patrícia, Lívia Pacheco, Márcio Camelo, Mikael Freitas, Nereu Victor, Orlando Pimentel, Roberta Correia, Yariadner Brito, Vandrê Leite e Zaira dos Anjos.

A Monique Ângelo, que me ajudou e me apoiou de todas as formas possíveis na graduação e mestrado e que se tornou uma das minhas melhores amigas, a quem qualquer agradecimento seria pouco.

Ao Eid Cavalcante, que esteve sempre disposto e pronto pra me ajudar e acompanhar nos trabalhos desde a graduação, além dos inúmeros momentos de descontração e por sua amizade.

Aos meus grandes e queridos amigos, que cativaram um lugar especial no meu coração, sem os quais a vida não seria a mesma, Andressa Nôe, Everton Vinícius, Fernando Rangel, Laís Pacheco, Luis Carlos, Mônica Araújo, Pauline Reis, Penélope Axiotes, Samara Moraes, Thatiane Veríssimo.

Aos amigos que conquistei em Brasília no IQ/UnB do LMSC, Alan Baggio, Daniel Scalabrini, Guilherme Matos, Júlia Rossi e Thiago Lopes e aos amigos do LMC, Vinícius Melo e Vianney Santos por toda a ajuda, discussões e momentos de descontração. Aos amigos do IB/UnB, em especial Cláudio, Ingrid Gacielle, Márcia Cristina, Mayara Simonelly e Mosar Corrêa, pelas discussões, momentos de descontração e em especial por toda a ajuda com o MET e por todas as incontáveis horas que passaram fazendo análises comigo.

Ao Davi Alexandro, o meu grande e eterno amor, que me ajudou mais que qualquer um, que deu apoio, suporte, incentivo, criticou quando necessário, me defendeu quando preciso, e esteve sempre ao meu lado. Ele que durante toda a graduação e mestrado foi meu, amigo, amor, professor e orientador. A ele que se transformou na minha inspiração pelo seu brilhantismo, honestidade, caráter e generosidade. Agradeço por grande parte da pesquisadora que me tornei e que ainda irei me tornar. A ele que se tornou a minha vida, pois não sou nada sem ele. Não há palavras que agradeçam tudo que ele fez e continua fazendo por mim.

Agradeço a Prof^a. Dr^a Maria Socorro Pereira, a Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico e a Prof^a. Dr^a. Rusiene Almeida por aceitarem participar da Comissão Julgadora desta Dissertação de Mestrado.

Por fim agradeço aos órgãos financiadores das pesquisas CNPq, CAPES e FAPEAL.

“...E até lá, vamos viver
Temos muito ainda por fazer
Não olhe pra trás
Apenas começamos.
O mundo começa agora
Apenas começamos...”

(Renato Russo)

RESUMO

Neste trabalho realizou-se um estudo sistemático das propriedades físicas e químicas de um sistema contendo nanopartículas de ouro dispersas em um meio orgânico biocompatível (óleo de mamona), passíveis de serem aplicadas em catálise, óptica, espectroscopia e biotecnologia, frente a alterações do agente indutor de nucleação e de suas concentrações e a alteração na acidez do meio pela adição de um ácido graxo. Como resultado, obtivemos um sistema bastante estável, com um método síntese bem controlado e consolidado. E através dele podemos obter partículas com diferentes tamanhos e morfologia, podendo produzir nanoesferas com 10 nm e nanoestrelas com 200 nm de diâmetro. E ainda verificamos que esses sistemas apresentam atividade óptica não-linear e as nanoestrelas levam ao aumento do sinal do espectro Raman pelo Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS).

ABSTRACT

In this work was accomplished a systematic study of the physical and chemical properties of a system containing gold nanoparticles dispersed in organic and biocompatible medium (castor oil), applicable in catalysis, optics, spectroscopy, and biotechnology. Its properties are controlled by inductor nucleation agent, its concentrations and acidity of the medium changes. As a result, we obtained a fairly stable system, controlled and consolidated synthesis method. Thus, we can obtain particles with different sizes and morphology, can produce nanospheres with 10 nm and nanostars with 200 nm. Has been found that these systems exhibit activity in nonlinear optics and the intensification signal in the Raman spectrum by Surface Enhanced Raman Scattering (SERS).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	Histórico e aspectos gerais.....	10
1.2	Objetivo geral.....	11
1.2.1	Objetivos específicos.....	12
1.3	Efeitos da redução do tamanho.....	12
1.3.1	Propriedades ópticas.....	13
1.4	Efeito SERS.....	19
1.5	Métodos de preparação de nanopartículas.....	23
1.6	Síntese de nanopartículas de ouro.....	26
1.7	Síntese de nanoestrelas de ouro.....	31
1.8	Síntese de nanopartículas em óleos vegetais.....	34
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
2.1	Considerações iniciais.....	42
2.2	Materiais e reagentes.....	42
2.3	Preparo das soluções reagentes.....	43
2.4	Síntese de nanopartículas de ouro na presença KOH.....	44
2.5	Síntese de nanopartículas de ouro reduzidas na presença KOH e ácido mirístico.....	45
2.6	Síntese de nanopartículas de ouro reduzidas por citrato.....	46

2.7	Imobilização das nanopartículas em óleo de mamona hidrogenado (OMH).....	46
2.7.1	Preparação da sonda para análise de espectroscopia raman (estudo do efeito SERS).....	47
2.8	Técnicas de caracterização.....	47
2.8.1	Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis).....	47
2.8.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	48
2.9.3	Espectroscopia raman.....	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
3.1	Considerações iniciais.....	49
3.2	Síntese de nanopartículas de ouro na presença de KOH.....	49
3.3	Síntese de nanopartículas de ouro na presença de KOH e ácido mirístico.....	63
3.4	Síntese de nanopartículas e nanoestrelas reduzidas por citrato.....	68
3.5	Síntese de nanopartículas em ácido ricinoleico em presença de citrato.....	73
3.6	Aplicação em SERS.....	74
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	77
4.1	Considerações Finais.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico e aspectos gerais

A partir do século XX, com o extraordinário desenvolvimento da tecnologia e o aparecimento de equipamentos como os microscópios eletrônicos de transmissão (TEM), de varredura (SEM), de tunelamento (STM) e de força atômica (AFM), tornou-se possível visualizar e, até mesmo, manipular a matéria em escala atômica e molecular, como em 1981, quando foi criado o microscópio de varredura por tunelamento (STM), pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Röhrer, que o utilizaram para escrever com átomos de Xenônio a logomarca da empresa.^{1,2}

Assim, com tecnologias e equipamentos adequados disponíveis, cientistas passaram a estudar a matéria em escala nanométrica, tirando proveito das diferentes características que um determinado material apresenta nessa escala (dimensão crítica, intermediárias às condições atômico-moleculares e mássicas).

Comumente, as características de um determinado material estão baseadas no tipo de elementos que o constituem e arranjo entre eles. Contudo, outras características podem ser observadas em um determinado material a depender de seu tamanho, morfologia e do meio onde se encontra, mas isso é verdadeiro se pelo menos uma das dimensões do material se encontrar na escala nanométrica. Isso, como consequência, permite, de fato, moldar as características de um determinado material apenas alterando esses fatores.^{3,4,5}

Por esse motivo, os estudos em nanociência se tornaram recorrentes em todo o mundo, gerando resultados importantes nesses últimos 30 anos e, conseqüentemente, uma indústria e um mercado baseados em produtos nanotecnológicos; com conhecimentos que englobam áreas que vão da química, física e biologia, como também da medicina e engenharias.^{6,7,8}

A faixa de escala que abrange as atividades científico-tecnológicas consideradas do campo da nanociência e de nanotecnologia está entre 1 e 100 nm,⁹ entretanto é importante ressaltar que essa faixa não é absoluta, pois para que um material seja considerado um nanomaterial, não é necessário que suas três

dimensões encontrem-se na escala nanométrica, a exemplo de nanofilmes e nanofios. Com base nisso, podemos definir melhor um nanomaterial, levando em consideração apenas a mudança de propriedades que este apresenta quando se encontra em sua dimensão crítica, que seria a dimensão onde o material passa a apresentar propriedades diferentes das que ele exibe em dimensões atômicas ou macroscópicas.¹⁰

O número e área das aplicações de nanomateriais são das mais diversas, como por exemplo, em energias renováveis,^{11,12} tratamento de diversas doenças^{13,14,15,16,17,18,19}, no aumento de espalhamento Raman^{20,21,22,23,24}, na confecção de biomarcadores e biossensores^{25,26}, em diversos processos catalíticos de interesse industrial^{27,28,29,30,31}, etc. Porém para desenvolver esses nanomateriais e aplicá-los, de fato, se faz necessário entender as causas desses desvios de comportamento e como moldar essas propriedades.

Dentro desse contexto, se buscou realizar nesse trabalho uma série de estudos para aperfeiçoar os métodos de síntese de nanopartículas em meios orgânicos biocompatíveis. Recentemente, foi desenvolvido um método de síntese que levou a geração de soluções coloidais com base em nanopartículas esféricas de ouro dispersas e estabilizadas com óleo de mamona. A partir desse resultado, buscou-se elaborar sistemas coloidais contendo nanopartículas anisotrópicas de ouro, tal como na forma de estrelas, empregando também óleos vegetais com agentes de dispersão. Assim, um material com essas características poderia ser aplicado com substrato SERS para detecção de substâncias orgânicas, visto que nanoestrelas de ouro já demonstraram apresentar elevado efeito SERS. De forma que os objetivos gerais e específicos serão descritos no item 1.2 e subitem 1.2.1.

1.2 Objetivo geral

Aperfeiçoar os métodos de síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) e tornar possível a síntese de nanopartículas com diferentes formas e tamanhos de maneira controlada e reprodutível, utilizando óleo de mamona como solvente para o processo de síntese e dispersão dessas partículas, gerando uma solução coloidal estável. Além disso, avaliar o uso dos materiais obtidos como substrato para

Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS, do inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*).

1.2.1 Objetivos específicos

- Aperfeiçoar a metodologia de síntese de nanoesferas e nanoestrelas de ouro em um meio estabilizante orgânico e biocompatível como óleo de mamona;
- Caracterizar o sistema obtido por Espectroscopia no Ultravioleta Visível, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia Raman;
- Avaliar o grau de estabilidade dos coloides obtidos;
- A partir das características dos coloides obtidos, propor mecanismo de formação e estabilização das nanopartículas formadas;
- Desenvolver um sistema coloidal sólido, a partir dos coloides obtidos com óleo de mamona, utilizando óleo de mamona hidrogenado;
- Avaliar a existência do efeito SERS dos coloides sólidos gerados, utilizando piridina como molécula sonda.

1.2 Efeitos da redução do tamanho

Como exposto, ao se diminuir a dimensão de um material até uma dimensão crítica, geralmente em escala nanométrica, suas propriedades físicas e químicas podem ser significativamente alteradas.³² Além disso, variações de tamanho em nanopartículas de um determinado material podem alterar drasticamente as propriedades que esses sistemas exibirão, como exemplo, cor, que para nanopartículas de ouro pode variar normalmente entre azul, roxo e vermelho, podendo se apresentar em outras colorações a depender do meio, tamanho e forma das nanopartículas³³, magnetismo, no caso de nanopartículas ferromagnéticas, que em tamanho macroscópico não apresentam magnetismo, mas quando em tamanho nanométrico apresentam supermagnetismo³⁴, reatividade³⁵, dentre outras.

A diminuição do tamanho de um material, por exemplo, aumenta sua área superficial relativa de forma muito significativa, elevando seu potencial de superfície

e, conseqüentemente, sua reatividade^{36,37} e quando em dimensões nanométricas, pequenas variações de tamanho podem tornar um sistema ativo ou não na catálise de uma reação genérica. Por outro lado, em sistemas biológicos a dimensão é crucial para a construção de sistemas de *drug delivery*. Por exemplo, no uso de nanocápsulas poliméricas para o transporte de fármacos, o tamanho do sistema determinará se o sistema será ou não ativo, se passará sem ser percebido pela corrente sanguínea até chegar ao alvo ou se será reconhecido e eliminado pelo organismo; ou ainda, podemos, dependendo do sistema, controlar o local de ação de uma nanocápsula pelo seu tamanho.³⁸

Neste capítulo será discutido como o diâmetro e morfologia alteram as propriedades de nanomateriais e como controlar essas características para desenhar sistemas de acordo com nossas necessidades.

1.2.1 Propriedades ópticas

Um dos efeitos mais instigantes de estruturas nanoparticuladas são os fenômenos ópticos que podem ser observados. Nanopartículas metálicas, em especial, podem apresentar diversas colorações, a depender de seu tamanho, forma e ambiente onde se encontram e são totalmente distintas das apresentadas em sua forma mássica.

O uso dessas propriedades já era empregado pela humanidade a centenas de anos. Um exemplo dessa afirmação são os vitrais característicos das igrejas europeias da Idade Média, que eram feitos de vidro dopados com metais como o ouro e prata. O ouro pode apresentar várias colorações, como amarelo, vermelho, azul, roxo ou verde, de acordo com o tamanho da nanopartículas dispersas no vidro, responsáveis por sua coloração.³⁹

A Taça de Licurgo é outro exemplo dos efeitos ópticos de nanopartículas metálicas. Ela data do século IV e ilustra a Lenda do Rei Licurgo, entretanto o que a diferencia de outras taças é o fato de que ao ser vista por reflexão de luz apresenta uma coloração esverdeada e ao ser vista por luz transmitida apresenta coloração avermelhada. Este fato curioso se deve a presença de nanopartículas de ouro e

prata incorporadas na matriz vítrea da taça. A nanotecnologia já era praticada a milhares de anos. Entretanto, só pôde ser estudada a fundo e ter seus fenômenos explicados com o aprimoramento da tecnologia e instrumentação adequadas.^{33,40}

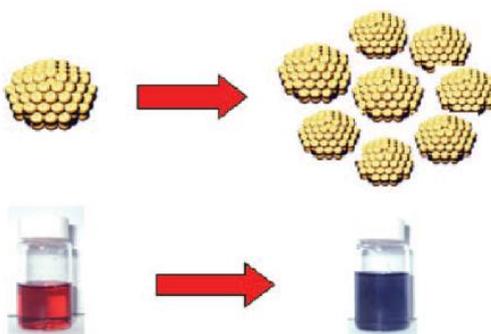
Figura 1 – Taça de Licurgo, vista por luz transmitida e refletida, respectivamente.



Fonte: Referência 36.

Tomando, ainda, o ouro como exemplo, sabemos que o ouro metálico mássico é dourado e as soluções de $[\text{AuCl}_4]^-$ são amarelas. Entretanto soluções de nanopartículas de ouro com diâmetro próximo a 15 nm são avermelhadas e com diâmetro acima de 30 nm, apresentam coloração roxa ou azul, onde essa coloração depende também do meio, do formato e do estado de agregação dessas nanopartículas. Na Figura 2 podemos observar a mudança de coloração de duas soluções coloidais contendo nanopartículas de ouro em diferentes estados de agregação.

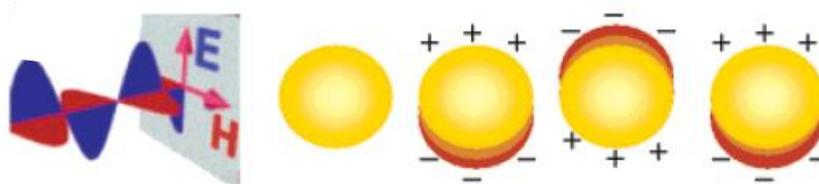
Figura 2 – Mudança na cor de uma suspensão de nanopartículas de ouro em água, devido ao processo de agregação, na presença de 4-mercaptopiridina.



Fonte: Referência 41.

A explicação física para esse fenômeno é dada pelo modelo de ressonância de plásmon de superfície, que consiste na oscilação coletiva dos elétrons na superfície da partícula por meio da incidência de radiação eletromagnética na mesma. Sabemos que a luz possui um campo elétrico (E) associado, que oscila com uma frequência ω ; logo, quando a luz incide sobre essas partículas o campo elétrico da luz, $E(\omega)$, promoverá a oscilação coletiva dos elétrons de superfície da partícula, e essa oscilação cria um dipolo elétrico induzido, que é contrabalanceado por uma força elétrica restauradora, levando a outro dipolo elétrico (oposto ao anterior), e essa oscilação eletrônica ocasiona o plásmon superficial (Figura 3).

Figura 3 – Ilustração do dipolo elétrico induzido em uma nanopartícula esférica.



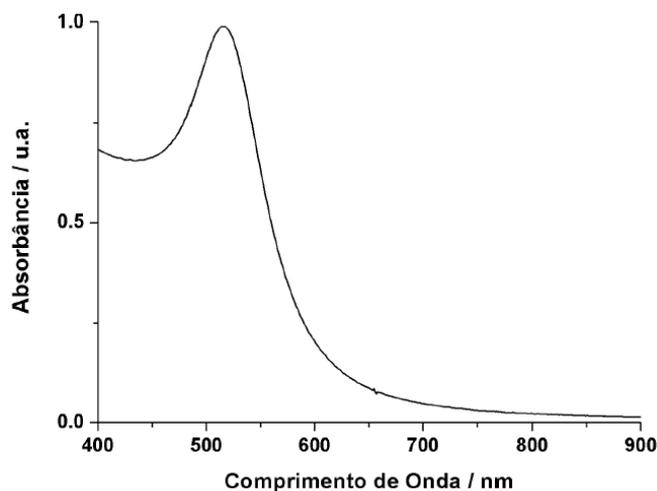
Fonte: Referência 45.

Sendo que, para nanopartículas, o comprimento de onda da luz incidente está na mesma escala do diâmetro da nanopartícula e a energia necessária para causar a oscilação coletiva desses elétrons depende do tamanho da partícula. Assim, quando o comprimento de onda da luz incidente apresenta a mesma energia que a necessária para polarizar esses elétrons observamos uma forte absorção nesse comprimento de onda.

Como para metais nobres essa absorção encontra-se na região do espectro visível, será possível observar uma coloração intensa nessas dispersões coloidais, de forma que a cor observada será complementar ao comprimento de onda absorvido da radiação incidente. E a coloração apresentada pela dispersão coloidal dependerá diretamente do tamanho da partícula pois como a energia necessária para polarizar esses elétrons depende do seu tamanho, conseqüentemente o comprimento de onda absorvido também dependerá, logo nanopartículas com diâmetros diferentes apresentarão coloração diferente. Quando analisadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível essas nanopartículas

apresentarão um espectro de absorção referente à ressonância de plásmon (Figura 4).^{41,42}

Figura 4 – Espectro de absorção característico de uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro com partículas em torno de 10-20 nm.

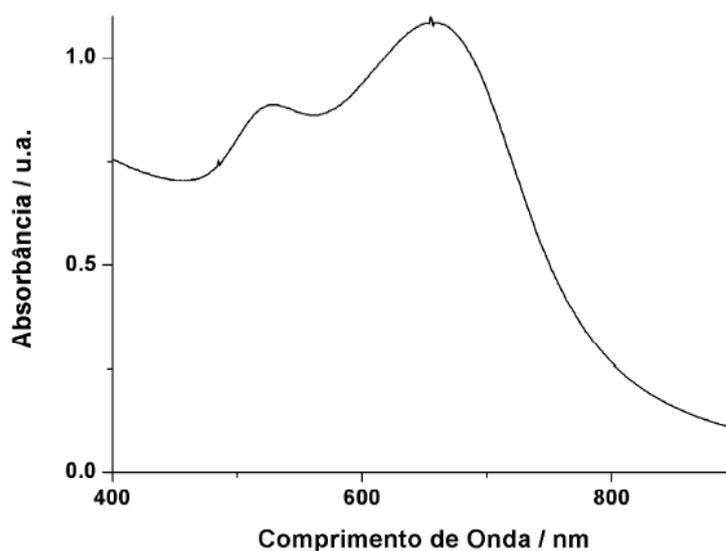


Fonte: Referência 42.

O espectro de absorção de plásmon de superfície é característico para cada solução coloidal e depende diretamente do tamanho, da morfologia, do meio dispersante e dos átomos constituintes da nanopartícula. Assim, nanopartículas com diâmetro e morfologias diferentes absorverão em regiões distintas do espectro visível, por isso apresentam várias colorações.^{33,43,44,45,46,47,48}

Outro fator que pode influenciar no espectro de absorção no ultravioleta visível é a interação entre as partículas em solução, sem que ocorra necessariamente sua aglomeração, para formação de uma partícula maior. Já é conhecido que há uma distância mínima entre nanopartículas, na qual elas interagem entre si, mas não aglomeram, e essa interação causa uma interferência no campo elétrico superficial dessas partículas. Logo, uma partícula interfere na polarização dos elétrons da outra, o que geralmente leva a observação de uma nova banda de absorção. Num espectro em questão, uma absorção em aproximadamente 530 nm é típica das partículas esféricas com tamanho médio entre 10-20 nm e uma absorção em cerca de 680 nm se deve a interação entre as nanopartículas de ouro na solução (Figura 5).⁴¹

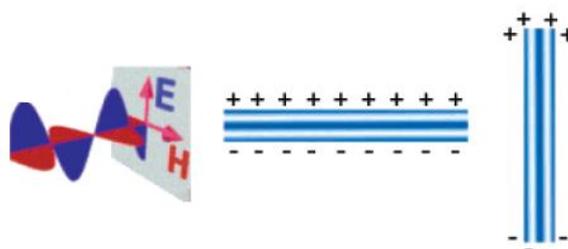
Figura 5 – Espectro de absorção característico de uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro que interagem entre si.



Fonte: Referência 42.

A existência de morfologias diferentes da esférica, também implica em alterações no plasmon de superfície dessas partículas. Um exemplo do que morfologias diferentes (nanopartículas anisotrópicas) podem causar no espectro de absorção são aquelas observadas para nanobastões de ouro. Que devido a sua geometria, os elétrons da banda de condução na vertical e horizontal são polarizados de duas formas distintas e por isso apresentam duas bandas de absorção, características para esse tipo de partícula (Figura 6 e 7).^{33,43,44,45,46,47,49}

Figura 6 – Modelo de interação de nanobastões com a luz e a formação de um dipolo elétrico induzido nas partículas.

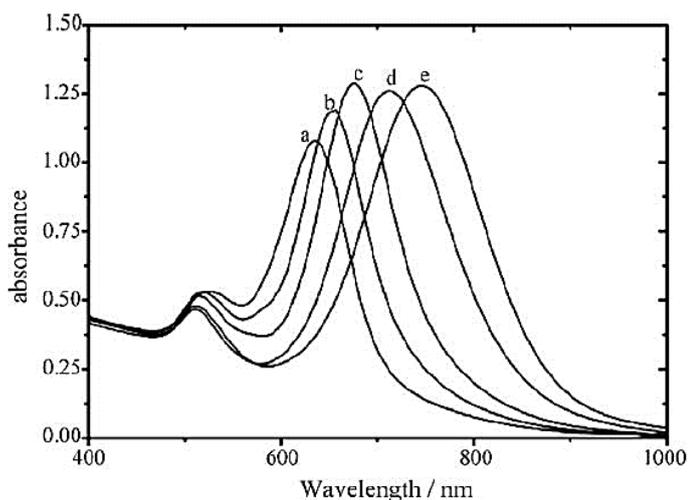


Fonte: Referência 45.

Na Figura 7 podemos observar uma variação no espectro de absorção de nanobastões de acordo com a razão comprimento/largura do nanobastão, de forma

que maiores razões comprimento/largura levam ao deslocamento para maiores comprimentos de onda do segundo pico de absorção. Assim, variando de **a** para **e** no espectro, temos um aumento dessa razão.

Figura 7 – Espectro de UV-vis de nanobastões de ouro. Os espectros apresentados se diferenciam em função da relação comprimento/largura.

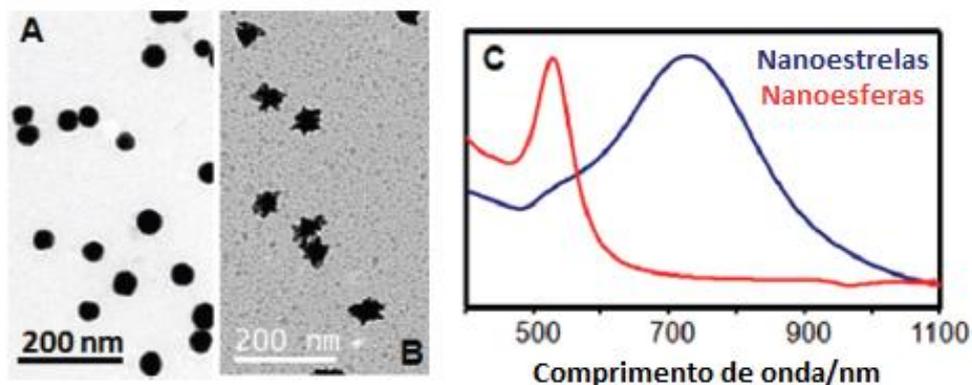


Fonte: Referência 50.

Nanoestrelas também podem apresentar um espectro de absorção dissimétrico, com características que dependem do tamanho do núcleo central e do número, tamanho e espessura das pontas das nanoestrelas. Assim, o espectro de absorção de nanoestrelas pode constar apenas uma banda bem larga a partir de 630 nm, que ocorre quando as pontas das nanoestrelas são pouco salientes, causando apenas o alargamento da banda. Ou o espectro pode apresentar duas bandas de absorção se as nanoestrelas contarem com pontas relativamente mais bem pronunciadas.

Mas dependendo do tamanho dessas "pontas" a segunda banda de absorção pode aparecer como um "ombro" discreto, no espectro de absorção de UV-vis, onde a banda de maior intensidade aparece deslocada para a região do vermelho e está relacionada as pontas da nanopartícula anisotrópica e o "ombro" deslocado para a região azul do espectro está relacionado ao núcleo esférico da nanopartícula.^{51,52,53,54,55,56,57} Na Figura 8 podemos observar essa característica do espectro.

Figura 8 – Imagens de MET de nanopartículas (A) esféricas, (B) estreladas e (C) espectro de UV-vis das nanopartículas.



Fonte: Adaptado da referência 57.

1.4 Efeito SERS

A sigla SERS vem da expressão em inglês *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, em português significa Espalhamento Raman Intensificado por Superfície. Tal efeito foi descoberto em 1970, entretanto nos últimos 30 anos tem sido exaustivamente estudado por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo. O efeito SERS ocorre quando ao analisar o espalhamento Raman de uma molécula em uma superfície metálica rugosa o espalhamento Raman é amplificado e a intensidade dessa amplificação está diretamente relacionada à ressonância de plasmon de superfície, pois quando a nanopartícula absorver essa radiação, produzirá um campo elétrico superficial de curto e longo alcance que irá polarizar as moléculas adsorvidas na nanopartícula e também espalhará a radiação levando a intensificação de sinal. Portanto, o efeito SERS dependerá do metal utilizado, da geometria da superfície e da interação entre o metal e o substrato estudado. ^{58,59,60,61}

Os metais que mostram efeito SERS mais pronunciado são metais nobres como o ouro, prata e cobre, que geram ressonância de plasmon na região do visível e regiões vicinais. ^{51,52,53,54,55,56,58,59,60,61} Sondas compostas por nanopartículas de metais nobres têm sido muito utilizadas para a obtenção de superfícies adequadas para se observar efeito SERS de compostos aderidos ou próximos à superfície dessas partículas. Além disso, quanto maior a interação do substrato com o metal,

maior será a polarização da molécula adsorvida, logo haverá um aumento do efeito SERS. A partir desse efeito, soluções contendo substâncias orgânicas ou biológicas de baixíssima concentração podem ser detectadas a partir de seus sinais de Raman devidamente amplificados. Com base nisso, substratos SERS ativos tem sido desenvolvidos para o estudo e criação de sensores e detectores de substâncias de interesse biomédico, ambiental, entre outros.^{62,63,64}

Existem duas teorias amplamente aceitas para descrever o efeito SERS:

- 1) O modelo eletromagnético: o qual considera que quando uma superfície metálica rugosa é irradiada por um laser, com frequência adequada, os elétrons de superfície entrarão em ressonância, característica de metais nobres, que leva a formação de um plasmon ressonante, esse plasmon produz um campo eletromagnético de curto e longo alcance que espalha ainda mais a radiação Raman, intensificando o sinal no espectro. Para que esse efeito seja observado se faz necessário que as partículas tenham dimensões muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente, ou seja, nanopartículas.^{58,60};
- 2) O modelo molecular: que considera que a mudança na polarizabilidade α é intensificada quando a molécula é adsorvida em uma superfície metálica rugosa ou contendo nanopartículas, devido a interação entre o metal e a molécula que permite transferência de densidade de carga entre as espécies levando alterações na polarizabilidade da molécula, neste modelo se faz necessário que a molécula esteja em contato com a superfície metálica, pois a intensificação na polarizabilidade se dará pela interação da molécula com a superfície, neste caso o espectro pode aparecer diferente do espectro original, podendo ocorrer alargamento ou deslocamento das bandas ou ainda aparecer novas bandas.^{58,60}

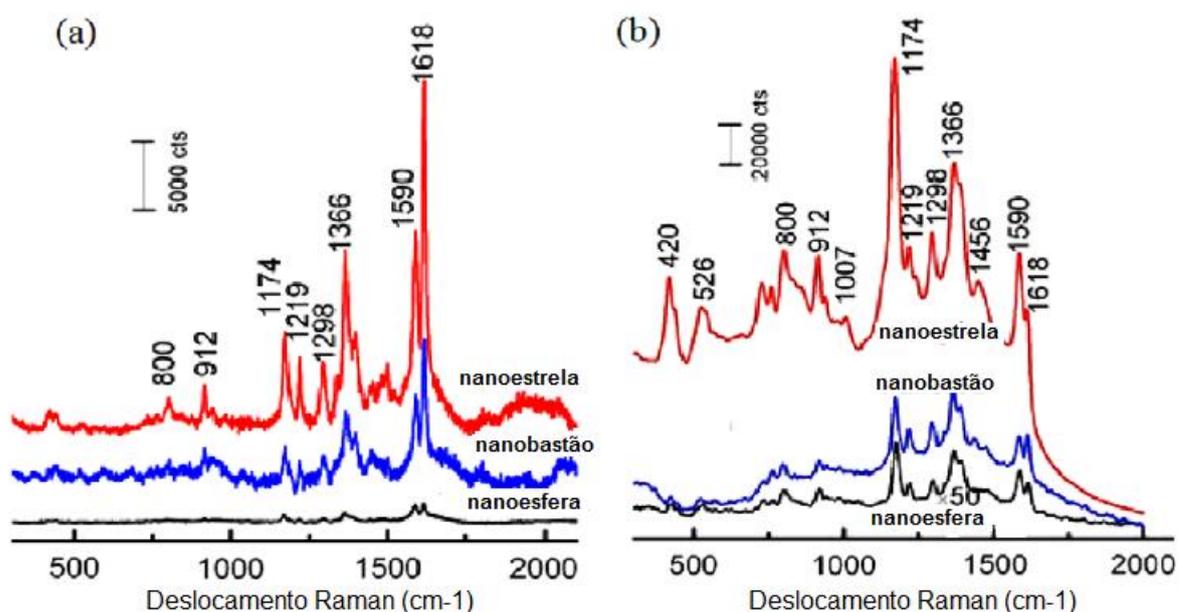
Entretanto, normalmente se utilizam os dois modelos como complementares para explicar o efeito SERS.

A intensidade do espalhamento Raman irá depender de fatores como o diâmetro e morfologia das nanopartículas, bem como da natureza do metal e do meio.^{58,59,60,61} Estas características estão sendo bastante exploradas e levando à

publicação de diversos trabalhos relatando o desenvolvimento de nanopartículas com metal, tamanho e morfologias adequados para aumentar ao máximo o efeito SERS. Já foi observado que nanopartículas anisotrópicas, em especial nanoestrelas, apresentam efeito SERS intensificado em relação às nanopartículas esféricas; pois a sua morfologia cheia de pontas permite a concentração do campo elétrico nas pontas, formando os chamados *hot-spots*, que possibilitam maior espalhamento Raman.

No trabalho de Li e colaboradores⁶⁵, eles comparam o efeito SERS entre nanoesferas, nanobastões e nanoestrelas. O espectro na Figura 9 mostra a dependência da intensidade do espectro Raman com a mudança da morfologia e do tamanho das nanopartículas, tendo em vista que as nanopartículas utilizadas no estudo, além de morfologia, também apresentam diâmetros diferentes. E como podemos observar, as nanoestrelas mostraram espalhamento Raman intensificado em relação às outras morfologias.

Figura 9 – Espectro Raman de uma solução aquosa de Isotiocianato de Malaquita Verde contendo nanoesferas (linha preta), nanobastões (linha azul) ou nanoestrelas de ouro (linha vermelha), utilizando um laser com comprimento de onda de (a) 532 nm (50 mW de potência e 10 s de tempo de integração) e (b) 785 nm (120 mW de potência e 10 s de tempo de integração).



Fonte: Adaptado da referência 65.

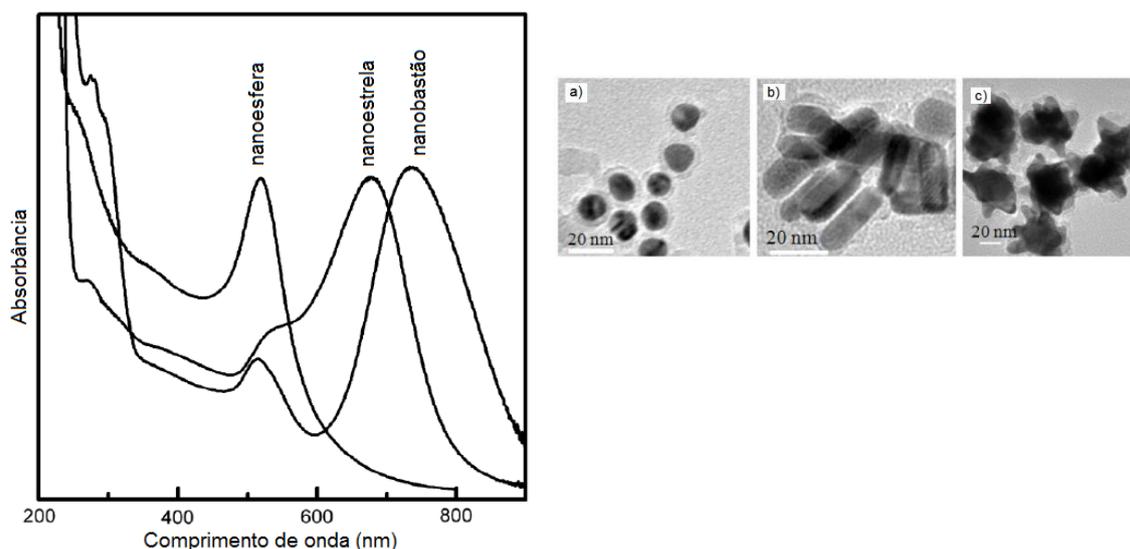
Na Tabela 1 podemos observar o quanto o espalhamento Raman foi intensificado pelas nanopartículas, pelos fatores de aumento SERS. Pela análise dos valores, fica claro a sua dependência com o tamanho e morfologia da nanopartícula.

Tabela 1 – Fator de amplificação do sinal Raman experimental do trabalho de Li e colaboradores⁶⁵

Amostra	Laser de 532nm	Laser de 785 nm
Nanoesfera	$5,1 \times 10^2$	$3,8 \times 10^2$
Nanobastão	$1,6 \times 10^3$	$5,1 \times 10^4$
Nanoestrela	$3,9 \times 10^3$	$1,0 \times 10^5$

Além disso, os dados mostram que para nanoesferas houve maior aumento de SERS para o laser de 532 nm, por outro lado, para os nanobastões e nanoestrelas foi observado maior efeito SERS com o laser de 785 nm. Isso ocorre porque a nanoesfera utilizada absorve na faixa de 520 nm e as nanopartículas anisotrópicas apresentam duas faixas de absorção, uma próxima a 530 nm e uma segunda banda de maior intensidade próxima a 700 nm, como pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Espectro de UV-vis comparativo das nanopartículas utilizadas no trabalho de Li e colaboradores e imagens de MET das amostras (a) nanoesferas, (b) nanobastões e (c) nanoestrelas.



Fonte: Adaptação da referência 65.

Como já foi comentado, a nanopartícula quando absorve radiação em uma determinada faixa característica, produz um dipolo elétrico que leva a formação de um campo elétrico, que provocará um aumento no espalhamento Raman, por isso as nanopartículas anisotrópicas tem seu poder de intensificação aumentado no laser de 785 nm. Para nanoestrelas o aumento do campo elétrico é ainda maior que o nanobastão devido a sua morfologia que permite a concentração do campo elétrico nas pontas da nanoestrela, levando a maior efeito SERS.

1.5 Métodos de preparação de nanopartículas

Como discutido, as propriedades apresentadas por nanomateriais dependem diretamente do tamanho, da forma, da dispersão e de outras características dos materiais, em que as mesmas são determinadas pela forma com a qual esses nanomateriais são sintetizados, pois dependendo do método de síntese podemos alterar tais características drasticamente; até mesmo uma pequena mudança na temperatura de reação pode alterar o diâmetro médio das partículas e também sua morfologia⁶⁶. Logo, para controlar as propriedades desses sistemas, devemos controlar o método de síntese de forma a moldar as propriedades que deseja-se obter para atender as nossas necessidades.

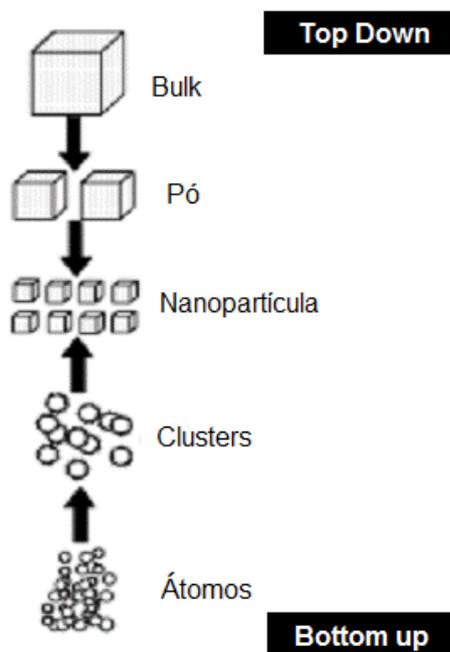
De fato, há uma infinidade de métodos de síntese de nanopartículas à base de metais, não-metais, óxidos metálicos e sais com elevado grau de controle de tamanho e forma já descritos na literatura.^{14,15,17,23,24,25,27,28}

Existem dois métodos básicos de produção de nanopartículas. Os métodos *top-down* (de cima para baixo), que são geralmente físicos e têm como foco processos de miniaturização, partindo-se de materiais massivos que são divididos em diminutos pedaços até que eles se tornem nanométricos. Um exemplo disso, são as técnicas de produção de nanopartículas através de *sputtering*^{67,68,69}, ablação a laser^{70,71,72} etc.

Há também os métodos do tipo *bottom-up* (de baixo para cima), que são geralmente baseados em processos químicos e têm como estratégia a aglomeração

de estruturas atômicas e/ou moleculares até que se forme a nanopartícula, um exemplo típico é a redução química de íons metálicos solúveis.

Figura 11 – Ilustração dos métodos de síntese do tipo Bottom-Up e Top-Down.



Fonte: Adaptado da referência 73.

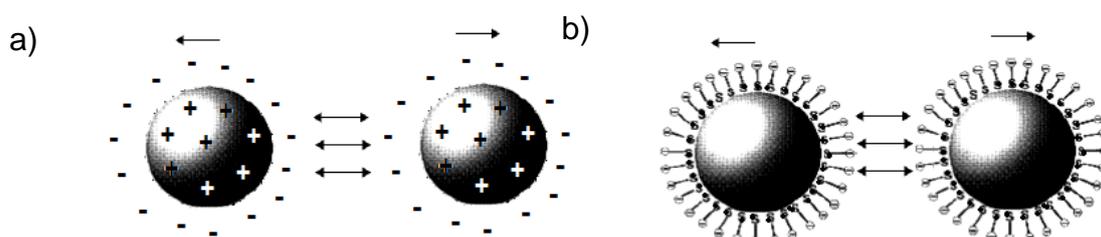
Um dos grandes problemas de sistemas coloidais é que eles são naturalmente instáveis, devido ao alto potencial de superfície das partículas, que, por questões termodinâmicas, podem se aglomerar, formando partículas maiores, diminuindo conseqüentemente a energia potencial de superfície. Por isso, um dos desafios dos pesquisadores reside em sintetizar nanopartículas de forma controlada e que gere um sistema estável para futura aplicação.

A forma encontrada para estabilizar essas nanopartículas foi sintetizá-las na presença de um agente estabilizante. Esse meio estabilizante tem como função formar uma camada protetora ao redor da nanopartícula, mantendo-a afastada das demais, evitando a aglomeração e conseqüente precipitação. Esses agentes estabilizantes podem ser solventes orgânicos, polímeros, surfactantes de cadeia longa, espécies carregadas, dentre outras espécies.^{74,75,76} Além de dispersas no meio, as nanopartículas também podem apresentar-se ancoradas no sistema

estabilizante, por exemplo, nanopartículas suportadas em óxidos de silício, titânio, zinco, alumínio e outros^{77,78}.

A natureza da estabilização promovida pelos agentes estabilizantes contra a aglomeração de nanopartículas pode-se dar de várias formas. Uma espécie carregada, por exemplo, formará uma dupla camada elétrica ao redor de cada nanopartícula (Figura 12 a), que causará forte repulsão eletrostática entre as nanopartículas, evitando sua aproximação e consequente aglomeração. Outra forma de manter as partículas afastadas é adicionar um estabilizante orgânico de cadeia longa (Figura 12 b), que apresente uma extremidade que contenha um grupo que interaja com a nanopartícula, podendo ser um grupo carregado ou não. Exemplos dessa abordagem pode ser realizada através do uso de alcanotióis de cadeia longa. A cadeia carbônica longa levará a um impedimento estérico muito grande, evitando assim a aglomeração. Dentre os agentes passivantes conhecidos estão os surfactantes, moléculas orgânicas polares de cadeia longa, polímeros etc. Outro ponto positivo do uso de passivantes de cadeia longa é que ele permite a precipitação e redispersão das nanopartículas, pois formam uma espécie de capa protetora ao redor da nanopartícula e a impede de se aglomerar, mesmo quando não está dispersa em um solvente.

Figura 12 – Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização de partículas por carga e (b) estabilização por efeito estérico.



Fonte: Referência 79.

Embora os sistemas coloidais em solução sejam mais estáveis, também é possível precipitar e redispersar nanopartículas sem que elas percam suas características. Isso só é possível quando a nanopartícula é sintetizada em um meio passivante que cria uma camada protetora ao redor da nanopartícula, que não é retirada durante a precipitação, fazendo com que a nanopartícula se mantenha

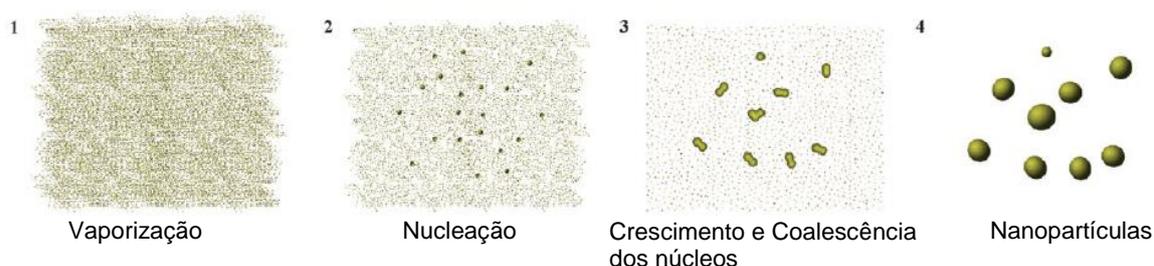
estável mesmo não estando em solução. Outra característica desses agentes passivantes é que eles podem interagir de tal forma com as nanopartículas, a ponto de influenciar em seu tamanho, forma, solubilidade etc.^{80,81}

Uma revisão sobre todas as técnicas de síntese de nanopartículas não é o foco dessa dissertação, porém aqui serão apresentados, a seguir, alguns métodos de síntese de nanopartículas de ouro, bem como, exemplos de preparação de nanopartículas, empregando óleos vegetais e derivados como solvente.

1.6 Síntese de nanopartículas de ouro

Uma técnica de síntese muito utilizada é a ablação a laser, que é um método de síntese do tipo *top-down* que consiste em direcionar um laser pulsado sobre um material sólido próximo ou submerso em meio líquido capaz de estabilizar as nanopartículas formadas. A energia absorvida pela superfície do material leva ao aquecimento e a fotoionização da área irradiada e pode levar a saída de material da placa sólida na forma de vapor, gotas de líquido, material sólido, fragmentos ou ainda pela formação de uma pluma de plasma de alta temperatura, onde a fase e a quantidade de material ablacionado depende da energia absorvida, ou seja, depende da potência do laser e do tempo de duração da exposição da placa à irradiação.⁸²

Figura 13 – Ilustração das etapas de formação de uma nanopartículas por ablação a laser.

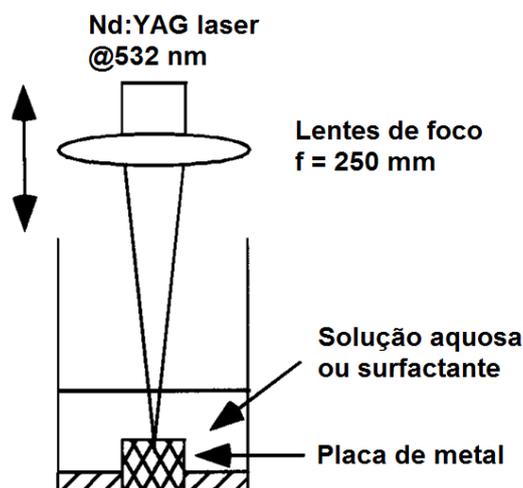


Fonte: Adaptado da Referência 82.

Muitos autores informam que uma taxa satisfatória de ablação ocorre quando há energia necessária para se formar uma pluma de plasma de alta temperatura. Quando realizamos ablação por laser em um meio passivante líquido, como líquidos iônicos^{70,83}, solução aquosa⁸⁴ ou óleos vegetais⁷¹, podem ocorrer vários outros processos simultaneamente à formação da pluma de plasma, como mencionado

anteriormente, mas esses processos podem não conduzir ao mesmo tipo de nanopartícula, interferindo na reprodutibilidade e na distribuição homogênea de tamanho e morfologia das partículas obtidas.⁸²

Figura 14 – Ilustração do processo de síntese de nanopartículas por ablação.

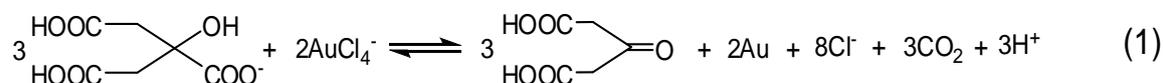


Fonte: Adaptação da referência 85.

Uma metodologia de síntese de nanopartículas que se destaca é a redução de ouro por via úmida. Esse processo de síntese consiste na redução de íons do metal que se deseja trabalhar ao seu estado de oxidação zero pelo uso de um agente redutor, em solução e na presença de um agente estabilizante das nanopartículas formadas. Esse método já era empregado na antiguidade para a produção de nanopartículas de ouro e prata para confecção de vidros, artefatos para decoração, como bactericida (no das AgNPs) etc. Mas o primeiro método de síntese controlada de nanopartículas de ouro foi descrito por Michael Faraday⁸⁶ e, anos depois, J. Turkevich⁶⁶ e colaboradores aprimoraram o método de síntese de nanopartículas de ouro reduzidas e estabilizadas por citrato de sódio.

O método de Turkevich consiste na mistura das soluções aquosas, uma de ácido tetracloaurato (III) e de uma de citrato de trissódio, sob aquecimento e agitação, levando a uma dispersão coloidal de coloração vermelha muito intensa e com partículas com tamanho próximo a 20 nm. Neste método, o citrato atua não só na redução de Au(III) para Au(0) a partir de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ (equação 1), mas também na estabilização das partículas formadas, devido ao grande potencial de carga

negativa que os íons citrato apresentam, fazendo com que haja forte repulsão entre as partículas, dificultando processos de agregação.



Ainda hoje este método é bastante utilizado para obtenção de coloides de ouro em água devido à facilidade no preparo, além de boa reprodutibilidade e relativa estabilidade das partículas. Se pode, ainda, controlar o diâmetro médio das partículas alterando a razão $[\text{AuCl}_4^-]/\text{citrato}$, o que é de grande interesse.³³

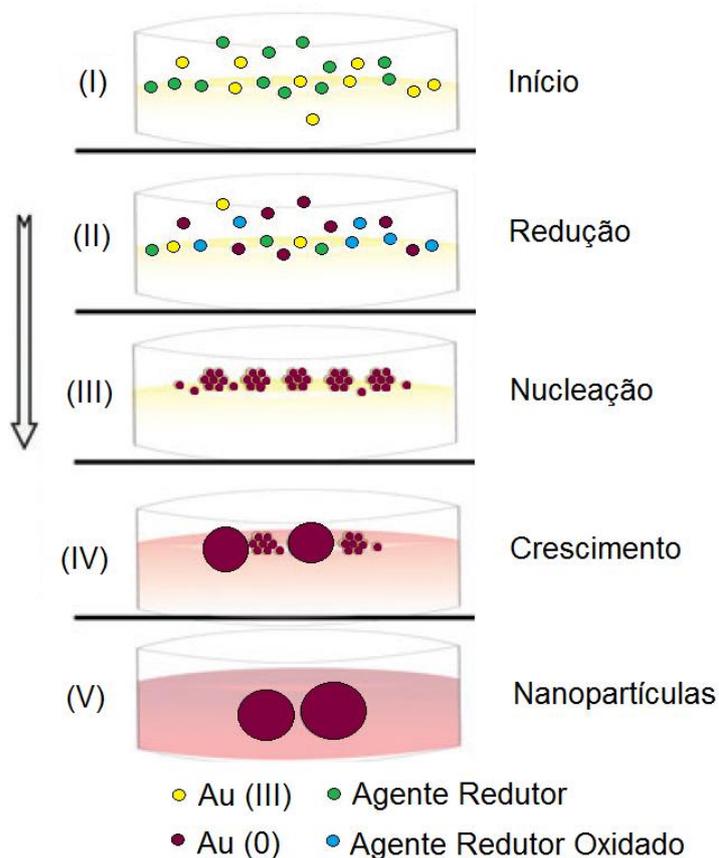
Depois de Turkevich⁶⁶ diversos grupos passaram a elaborar novos métodos de síntese de nanopartículas, um deles foi Brust e colaboradores⁸⁷, que obtiveram nanopartículas de ouro bastante estáveis, utilizando alcanotióis de cadeia longa para dispersar e estabilizar as nanopartículas, onde esse sistema se mostrou tão estável que permitiu inclusive a retirada do solvente, sem que as nanopartículas perdessem suas características, fazendo com que elas pudessem, posteriormente, ser redispersas em outro solvente.

Um dos principais pontos positivos da síntese por via úmida é a maior flexibilidade em termos do controle de diâmetro e morfologia das nanopartículas a serem obtidas, além de maior controle da homogeneidade do sistema, nos permitindo idealizar os mais diversos tipos de sistemas, como exemplo as nanopartículas anisotrópicas^{43,45,51,52}, além de sistemas construídos por automontagem⁸⁸ que também vêm despertando grande interesse de pesquisadores nessa área. Na Figura 15 podemos observar um esquema ilustrativo das etapas de formação de uma nanopartícula por via úmida, neste caso usamos como exemplo nanopartículas de ouro.

Neste esquema a reação tem início com a mistura entre as soluções do precursor de ouro e de agente redutor, logo em seguida, na etapa II do processo, haverá a redução do íons de ouro. Posteriormente os átomos de ouro reduzidos estado de oxidação zero se aglomeram numa tentativa de diminuir a energia superficial do sistema e se dá início a etapa III do processo que é a nucleação. Depois de formados os núcleos, haverá um processo de crescimento ao redor desse

núcleo, que pode ser esferossimétrico ou não, dependendo das condições de síntese, e finalmente a nanopartícula é formada.

Figura 15 – Imagem ilustrativa das etapas de formação de nanopartículas de ouro por via úmida.



Fonte: Adaptação da referência 67.

Como foi dito, através dessa metodologia é possível levar a produção de nanopartículas anisotrópicas como nanobastões e nanoestrelas. E a etapa crucial para a formação de morfologias diferentes de esferas é a etapa de crescimento. Para tal, devemos controlar as condições de síntese de forma a fazer com que as nanopartículas não cresçam de forma esférica (esta, com menor potencial de superfície em relação às outras). Uma das formas mais utilizadas para este controle é através da utilização de moléculas que promovam um crescimento dissimétrico da nanopartícula.

Um grande avanço na área de síntese de nanopartículas anisotrópicas foi em relação à formação de nanobastões, pois, como já discutido, morfologias diferentes acarretam em propriedades diferentes, que por sua vez são de grande interesse.

De fato, a síntese de nanobastões se faz necessário adicionar um direcionador de crescimento a solução para que as partículas cresçam de forma bastonada. Para sintetizar nanobastões, um método bastante utilizado é a síntese por via úmida mediada por semente^{89,90,91,92,93}. Neste caso, destacam-se os trabalhos dos grupos de Murphy⁴⁴ e El-Sayed^{40,43}. Essa metodologia adotada por eles envolve três etapas: 1) a formação do *seed* (partículas semente), 2) a formação da solução de crescimento e 3) adição da solução de crescimento ao *seed*.

Descrevendo esses três processos, temos: 1) na formação do *seed* o ouro é reduzido por borohidreto de sódio e estabilizado por um tensoativo, o brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB. 2) na formação da solução de crescimento, o ouro é novamente estabilizado pelo CTAB, mas nessa etapa utiliza-se um agente redutor mais fraco, o ácido ascórbico, capaz de reduzir o ouro III apenas a ouro I. Dependendo da síntese também é adicionado nitrato de prata a solução, entretanto não se sabe muito bem o mecanismo de ação deste sal em solução. 3) com as duas soluções prontas, adiciona-se a solução de crescimento à solução de partículas semente sob agitação e após 10 segundo deixa-se o sistema em repouso.

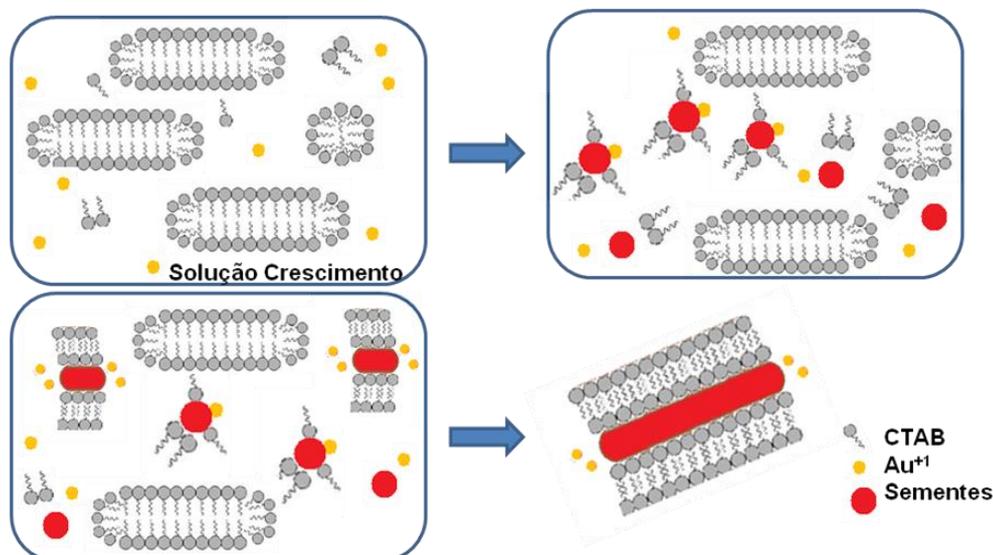
Neste método, o CTAB irá atuar tanto como estabilizante das nanopartículas, como o direcionador de crescimento dos nanobastões. Isso ocorre, pois quando a solução de crescimento é adicionada às partículas semente, o ouro I, será lentamente reduzido em solução e irá procurar núcleos de ouro para se depositar, levando ao crescimento da partícula, entretanto o CTAB não interage de forma homogênea na superfície do ouro, ele apresenta maior afinidade por uma das duas faces do ouro, que é a face lateral do bastão, logo, à medida que os átomos de ouro são depositados no núcleo o crescimento não é homogêneo, mas longitudinal, pois o CTAB vai interagindo com as laterais do bastão e deixando as pontas livres e então o ouro se depositará nessas pontas, promovendo o crescimento dos bastões. No esquema da Figura 16 é possível observar como ocorre esse processo.

Além de surfactantes como o CTAB, outros sistemas têm sido utilizados para o controle do crescimento e organização de nanobastões. Um exemplo são os trabalhos de Yee e colaboradores que estudaram o efeito da adição de compostos aromáticos no processo de formação de nanobastões⁹⁴ e também a influência da

mistura de surfactantes onde obtiveram nanobastões com alto grau de organização.

95

Figura 16 – Ilustração do processo de formação dos nanobastões.



Fonte: Referência 79.

Pensando nisso nosso grupo passou a desenvolver uma série de pesquisas nessa área a fim entender o processo de formação de nanopartículas anisotrópicas, em especial nanoestrelas de ouro com o objetivo de desenhar sistemas inteligentes e por uma rota verde, ou seja uma rota que utilize reagentes menos poluentes, de fácil descarte e de baixo custo relativo as rotas tradicionais. No presente trabalho nos dedicamos a estudar a síntese de nanoestrelas de ouro devido a sua característica de ampliar o espalhamento Raman e por ser promissor na área de biomarcadores e biossensores. Mas se faz necessário discutir os processos que levaram a produção de nanobastões para podermos entender melhor a síntese de nanoestrelas.

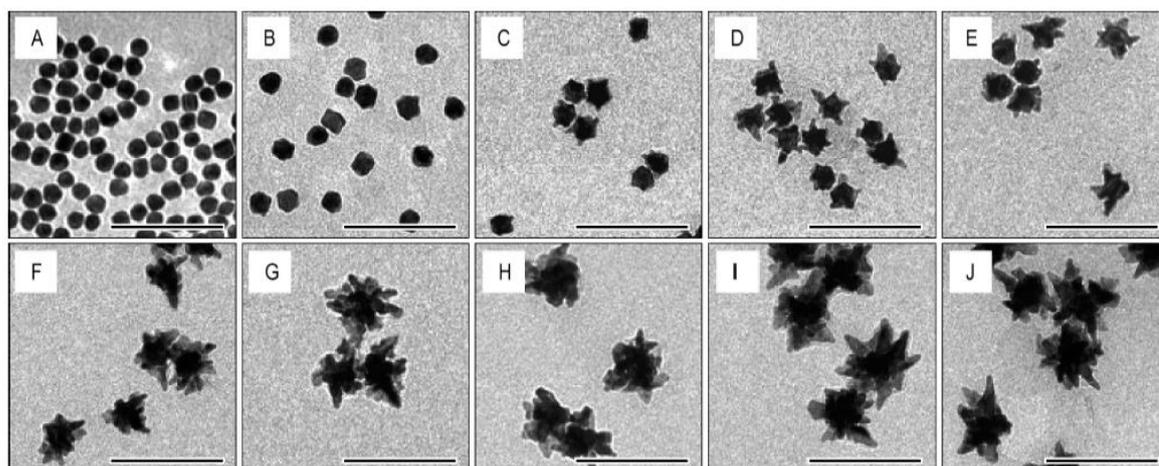
1.7 Síntese de Nanoestrelas de Ouro

Neste tópico discutiremos alguns processos de formação de nanoestrelas de ouro, que será o grande objeto de pesquisa dessa dissertação. O primeiro método de síntese de nanoestrelas, bem definido, foi o de Liz-Marzan⁵² e colaboradores. Este método consiste em uma síntese por via úmida e mediada por semente, e se

dá em três etapas: (1) síntese das partículas semente, com aproximadamente 15 nm, revestidas por polivinilpirrolidona (PVP) e dispersas em etanol; (2) mistura-se duas soluções aquosas uma de $[\text{AuCl}_4]^-$ e a outra de PVP em dimetilformamida (DMF), sendo esta a solução de crescimento. Por fim na terceira etapa, adiciona-se rapidamente a solução de partículas semente a esta solução recém preparada de $[\text{AuCl}_4]^-$ e PVP em DMF. Logo após a adição das partículas semente a solução passa de vermelho para transparente e, em seguida, torna-se azul, cor característica da formação de nanoestrelas.

Khoury⁵¹ e colaboradores se basearam no método utilizado por Liz-Marzan para síntese de nanoestrelas, no qual uma solução de crescimento é adicionada a uma solução “semente” para induzir o crescimento das nanoestrelas, entretanto ele fez estudos cinéticos do processo de formação das nanoestrelas com o tempo e com a adição de diferentes concentrações de solução de crescimento, levando a formação de nanoestrelas com diâmetros entre 45 e 116 nm. O crescimento dessas nanoestrelas foi acompanhado por UV-vis e MET como mostrado nas Figuras 17 e 18.

Figura 17 – Imagens de MET de nanoestrelas de ouro a diferentes intervalos de tempo desde o início de seu processo de formação; A (t=0), B (t=2), C (t=4), D (t=6), E (t=8), F (t=12), G (t=16), H (t=20), I (t=24), J (t=28) min.

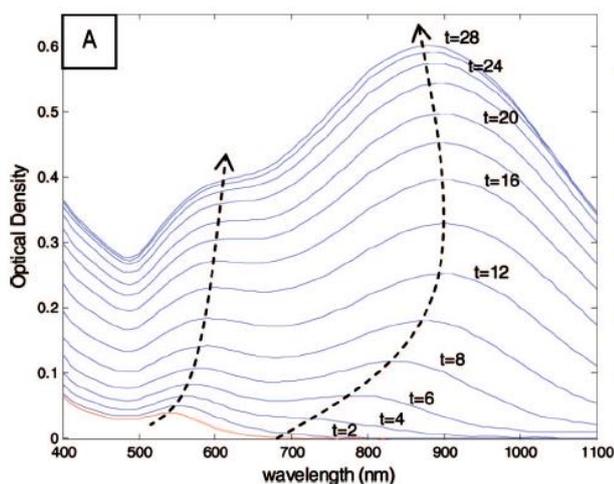


Fonte: Referência 51.

No espectro de UV-vis podemos observar a evolução do comprimento máximo de absorção com o crescimento do núcleo e pontas das estrelas com o

tempo, após a adição da solução de crescimento à solução “semente”, onde podemos ver que a medida que as pontas crescem uma espécie de “ombro” aparece no espectro e que se torna maior com o aumento das pontas da nanoestrela.

Figura 18 – Espectro de absorção das nanoestrelas da Figura 17, acompanhadas pelo tempo.

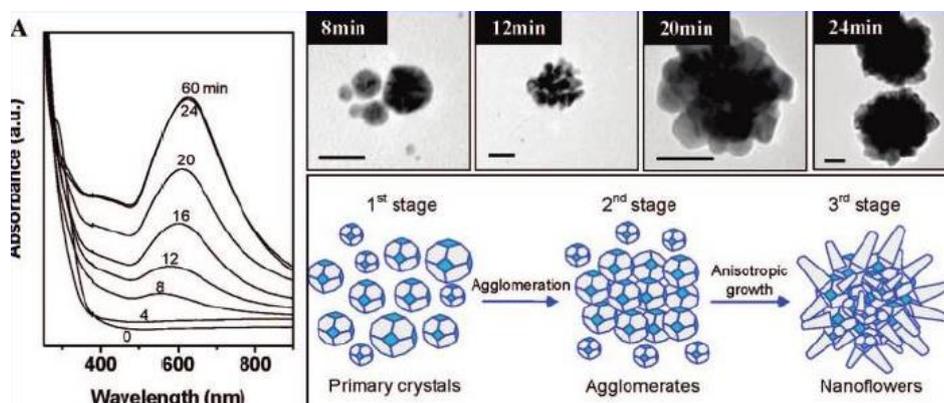


Fonte: Referência 51.

Uma ilustração do processo de crescimento mediado por semente está descrita na Figura 19, onde é possível observar como se dá a formação das nanoestrelas ou nanoflores por UV-vis e por MET. Onde os autores propõem que após a formação do núcleo das nanoestrelas ou nanoflores o ouro, ou outro metal que constitua a nanopartícula, presente na solução de crescimento se depositam em alguns pontos do núcleo esférico, que com o tempo continuam se depositando por cima desses pontos iniciais e crescem formando pontas.

Além de Liz-Marzan e Khoury, a grande maioria dos pesquisadores também utilizam o método por via úmida e mediado por semente para a síntese de nanoestrelas, método consolidado para a formação de nanopartículas anisotrópicas e que normalmente conta com um surfactante atuando como direcionador do crescimento.^{51,53,54,55,96} Entretanto, no trabalho de Hrelescu e colaboradores⁶² o CTAB é utilizado como controlador do crescimento de nanoestrelas de ouro em apenas uma etapa de síntese, o que diminui o desperdício de reagentes e etapas desnecessárias de síntese, diminuindo o custo, tempo e impactos ambientais dessa rota de síntese.

Figura 19 – Ilustração do crescimento de nanoestrelas ou nanoflores pelo método mediado por semente.



Fonte: Referência 56.

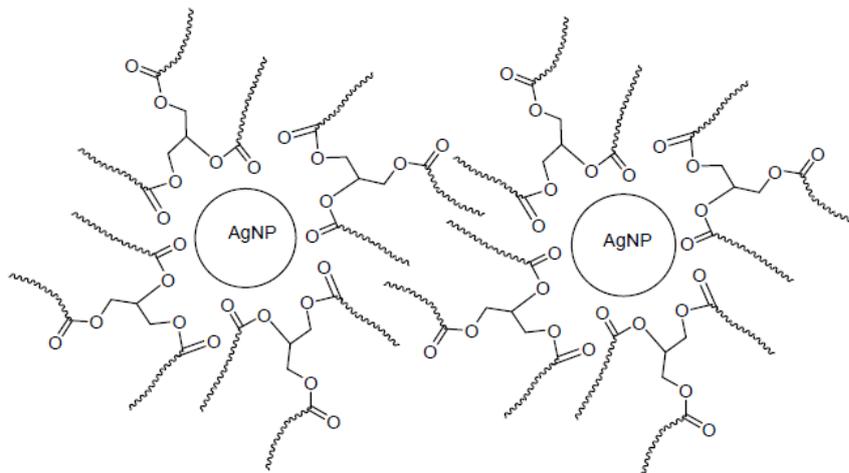
1.8 Síntese de nanopartículas em óleos vegetais

Diversos grupos vêm buscando desenvolver novos sistemas coloidais biocompatíveis que possam ser aplicados em biologia, biomedicina, cosmetologia, indústria de tintas e vernizes etc.⁶⁷. Assim, nesse contexto, óleo vegetais vem ganhando bastante destaque como solventes e agentes passivantes por sua biocompatibilidade e baixo custo na produção de nanopartículas coloidais.

Na área de biomedicina e biologia uma das nanopartículas mais estudadas e com aplicação já consagrada são aquelas à base de prata, pois apresentam propriedades antimicrobianas bastante pronunciadas.^{97,98} Um dos grupos que passaram a estudar a produção de nanopartículas metálicas em óleos vegetais foi o de Zamiri e colaboradores⁷¹ que sintetizaram nanopartículas de prata (AgNP) em óleo de palma por ablação a laser e obtiveram nanopartículas bem dispersas com diâmetro entre 2,0 e 2,5 nm, como foi discutido no item 1.3.

Neste trabalho os autores sintetizaram nanopartículas de prata e utilizaram óleo de palma como dispersante e estabilizante das nanopartículas, podemos verificar o modelo de estabilização das nanopartículas pelo óleo de palma, proposto pelos autores na Figura 20.

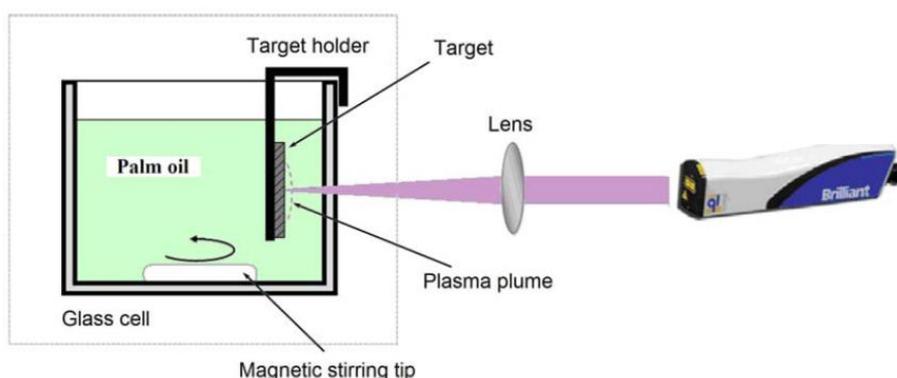
Figura 20 – Representação esquemática da estabilização estérea das AgNPs



Fonte: Referência 71.

Para essa síntese eles utilizaram um laser com potência de 360,0 mJ/pulso e variou os tempos de radiação (5, 10, 15 e 30 min). Com essa metodologia, Zamiri e colaboradores obtiveram um coloide estável, contendo nanopartículas de prata com diâmetro médio entre 2,5 e 2,0 nm em tempos de irradiação de 15 e 30 min, respectivamente e dispersas em uma matriz orgânica não tóxica. Na figura 21 podemos ver um exemplo ilustrativo do processo de ablação a laser utilizado pelos autores.

Figura 21 – Imagem ilustrativa do processo de ablação por laser no trabalho de Zamiri.

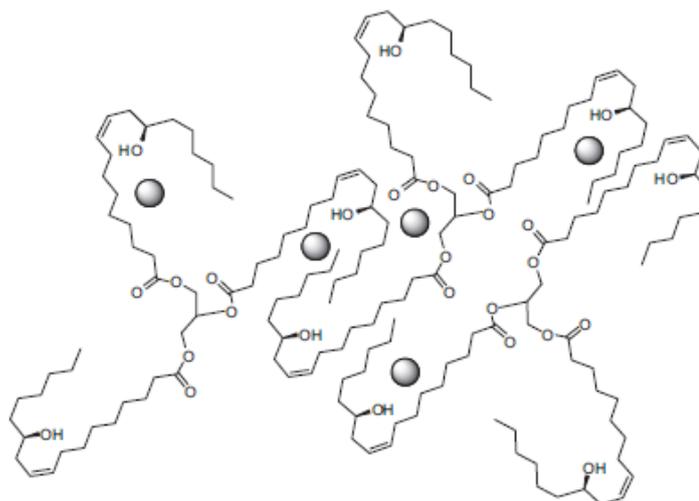


Fonte: Referência 71.

Em trabalhos posteriores esse grupo sintetizou nanopartículas de prata em óleo de mamona⁷², também por redução a laser e obtiveram nanopartículas bem dispersas com diâmetro de aproximadamente 5,0 nm e que se mostraram bem estáveis por um longo período de tempo. Na Figura 22 está a proposta de

estabilização das AgNPs pelo óleo de mamona. Nesta representação as AgNPs interagem com o óleo de mamona pelas hidroxilas do ácido ricinoleico e são mantidas afastadas pela forte interação repulsiva causada pelo impedimento estérico devido à grande cadeia carbônica do óleo de mamona.

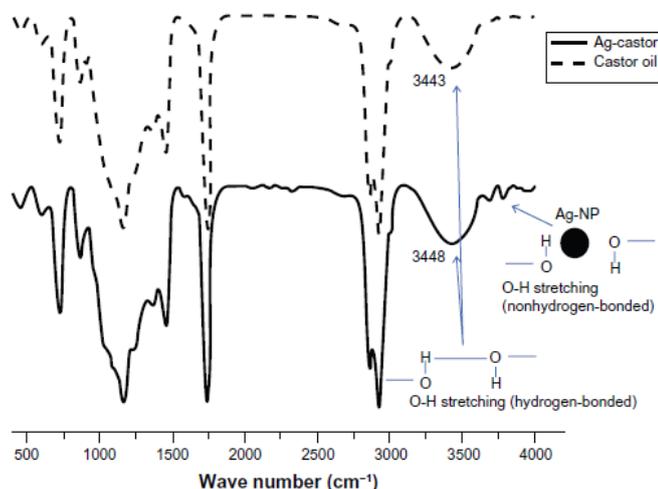
Figura 22 – Representação da estabilização das AgNPs em óleo de mamona.



Fonte: Referência 72.

Para evidenciar a interação entre o óleo de mamona e as nanopartículas de prata os autores fizeram FT-IR do óleo de mamona puro e do coloide contendo as AgNPs (Figura 23) e observaram o aparecimento de dois picos na região de 3780 cm^{-1} . Os autores acreditam que este estiramento se refere a uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila do óleo de mamona com a nanopartícula, que explicaria a estabilização das AgNPs por esse óleo.

Figura 23 – Espectro de Infravermelho do óleo de mamona puro e com AgNPs.



Fonte: Referência 72.

Kumar e colaboradores¹⁷ desenvolveram um sistema muito interessante de tintas a base de óleos vegetais contendo AgNPs e AuNPs. A síntese consistiu apenas de misturar uma tinta comercial a base de óleo vegetal com o precursor de prata ou ouro e então distribuem esse material em uma superfície e a deixam em contato com o ar, o óleo será oxidado dando início a polimerização oxidativa da tinta (processo de secagem natural da tinta) e os radicais livres produzidos pela oxidação irão reduzir os íons prata *in situ*, sendo este, considerado um método de síntese verde. O sistema final apresentou excelentes propriedades antimicrobianas matando ambos os patógenos, gram-positivos e gram-negativos.

Vários outros metais como ouro, paládio, platina, níquel, cobre, ferro, dentre outros, também estão sendo reduzidos a *bulks* nanométricos e estabilizados em óleos vegetais para aplicação nos mais diversos fins.

Um exemplo são os trabalhos de Raj e Viswanathan onde eles sintetizaram nanopartículas de Níquel⁹⁹ e Cobre¹⁰⁰ estabilizadas em óleos vegetais e foram reduzidas pela sacarose, usando o etanol como solvente. Como resultado eles obtiveram nanopartículas estáveis e bem dispersas com diâmetro médio entre 5 e 58 nm para as nanopartículas de níquel e 5,8 e 32 nm para nanopartículas de cobre. Consistindo em um método de síntese limpo fazendo uso de reagente não tóxicos em substituição aos usados normalmente para síntese de nanopartículas estabilizadas por passivantes orgânicos, que são tóxicos ao meio ambiente e organismos vivos, como por exemplo, o brometo de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetil-amônio (normalmente usado para estabilizar nanopartículas), o borohidreto de sódio (normalmente usado para reduzir os íons metálicos ao estado de oxidação zero) e solventes tóxicos como o DMF e o tolueno (normalmente usado para esse tipo de síntese).

Nanocristais de CdSe também tem sido estabilizados em óleos vegetais. Sun e colaboradores¹⁰¹ sintetizaram nanocristais de CdSe com formas diferentes (*quantum dots*, *quantum rods*, *multirods*, estrutura em arco etc) com alta estabilidade térmica e bem dispersos, estabilizados em óleo de soja, óleo de amendoim e uma mistura de óleos. Onde vários fatores influenciaram no tamanho e morfologia dos nanocristais, como o tipo e a proporção de precursor de selênio no meio e o tamanho das cadeias carbônicas dos ácidos graxos constituintes do óleo vegetal.

Outro óleo usado para a síntese de nanocristais de CdSe foi o óleo de oliva, usado por Sapra e colaboradores¹⁰² em substituição as fosfinas, que são tóxicas. Os nanocristais obtidos apresentaram diâmetros entre 2,8 e 6,0 nm com boa dispersão e se mostrou bastante eficiente em termos de fluorescência.

Nosso Grupo buscou desenvolver um método novo de formação de nanopartículas metálicas que pudessem, posteriormente, ser aplicadas em óptica, catálise, biomedicina, biologia, dentre outras áreas.

Neste caso, escolhemos o ouro como metal de estudo devido a suas características, como por exemplo, ser ativo em catálise, quando em dimensão nanométrica, ser inerte no organismo etc. Assim, buscamos encontrar um método para obtenção de AuNPs dispersas em óleos vegetais. Para tanto, desenvolvemos então três métodos de síntese de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona¹⁰³, onde discutiremos dois deles aqui.

Um dos métodos utiliza hidróxido de potássio como agente para induzir a redução do ouro. Nesse método, há a mistura, do óleo de mamona com etanol, onde o etanol deve funcionar como agente de transferência de fase. A redução do ouro nesse método se dá pela equação da equação 2.¹⁰⁴



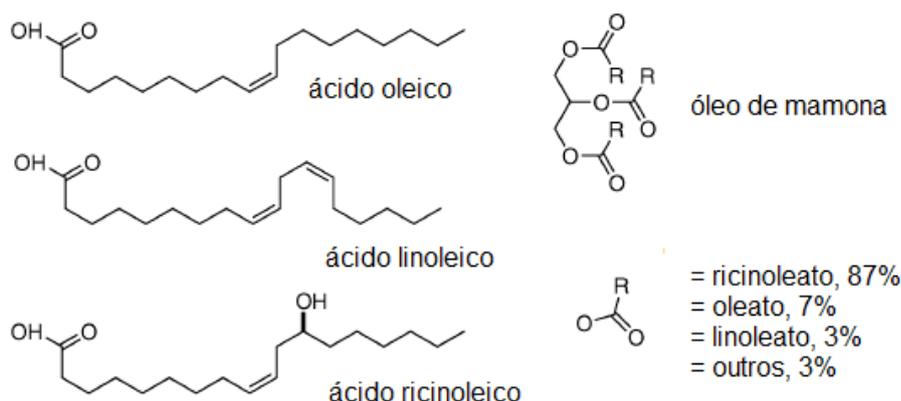
O outro método de síntese utiliza citrato trissódico como agente redutor e também agente passivante. Nesse caso, primeiro as nanopartículas de ouro foram sintetizadas em água pelo método de Turkevich⁶⁶, em seguida a solução coloidal vermelha de nanopartículas de ouro foi adicionada a mistura de óleo de mamona e etanol, formando-se uma dispersão coloidal azul.

Nesse trabalho realizamos alterações nessas duas metodologias de síntese para sintetizar nanopartículas e nanoestrelas de ouro, também estabilizadas em óleo de mamona.

A escolha pelo óleo de mamona como agente passivante não foi ao acaso. Foi feita uma seleção de óleos vegetais, onde testamos desde o óleo de soja até o óleo de amendoim e, nas condições testadas, o único que se mostrou eficiente na estabilização das nanopartículas foi o óleo de mamona.

O óleo de mamona é um triglicerídeo composto por uma mistura de vários ácidos graxos (AGs) onde 87% é do ácido ricinoleico. Esse óleo é retirado das sementes de mamoneira (*Ricinus communis*) que é uma planta tropical, resistente à seca e exigente em calor e luminosidade, por essa razão é muito comum no nordeste brasileiro, tornando ainda mais viável seu uso em nossos estudos.^{67, 105}

Figura 24 – Estrutura geral dos ácidos oleico, linoleico e ricinoleico, e porcentagem dos ácidos graxos mais importantes na composição do óleo de mamona.



Fonte: Referência 67.

A presença de uma hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoleico confere ao óleo de mamona propriedades físicas e químicas muito interessantes em relação aos demais óleos vegetais, como alta viscosidade e polaridade, possibilitando que ele se torne relativamente solúvel em solventes como o etanol, por exemplo. Além disso, devido à assimetria no carbono 12 da cadeia graxa do ácido ricinoleico, esse óleo apresenta propriedades ópticas muito interessantes, como a óptica não-linear¹⁰⁶, que é intensificada pela presença de nanopartículas de ouro¹⁰⁷.

O ácido ricinoleico apresenta ainda propriedades antimicrobianas, que também é de grande interesse para aplicação em biotecnologia.^{105,108,109} Como a hidroxila presente no ácido ricinoleico pode sofrer uma série de reações, o óleo de mamona se torna um óleo muito versátil, podendo ser aplicado em inúmeros tipos de reações na área industrial, sendo utilizado na fabricação de tintas, vernizes, óleos lubrificantes, germicidas, corantes, anilinas, colas e aderentes, náilon, biopolímeros, antissépticos, desinfetantes, detergentes, cosméticos, biodiesel, purgantes etc.^{110,111,112,113}

O óleo de mamona também pode ter sua dupla ligação hidrogenada, levando a produção do óleo de mamona hidrogenado, que é sólido a temperatura ambiente, apresentando ponto de fusão entre 85-88°C, característica interessante para formação de nanopartículas em um sistema sólido.^{105,108,109}

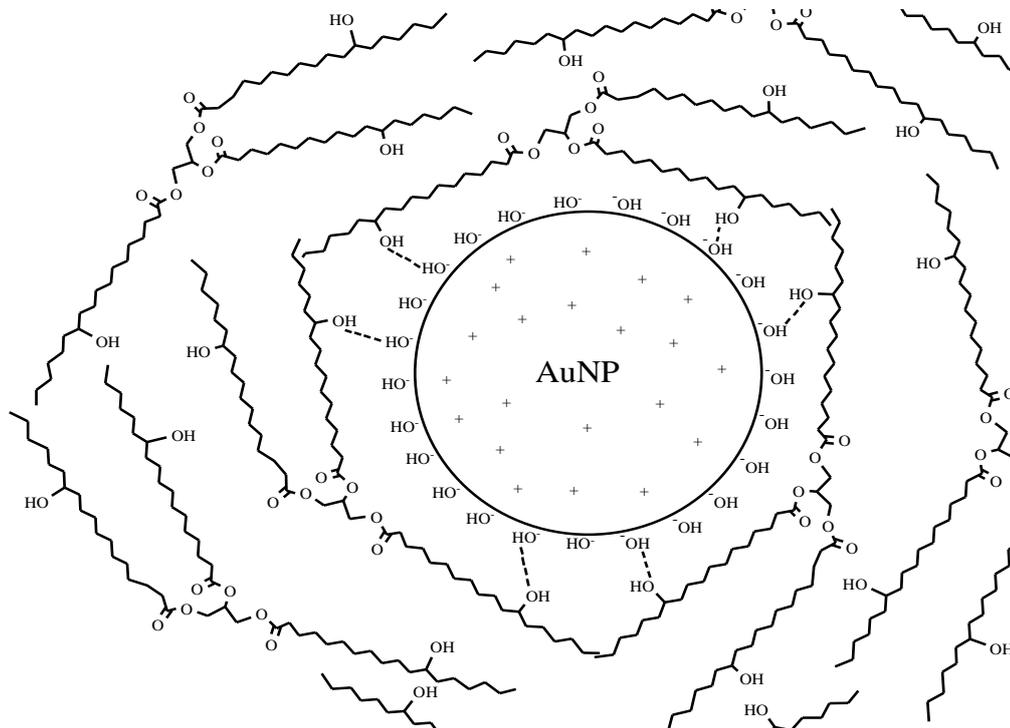
Neste trabalho testamos ainda o uso de um ácido graxo que apresentasse um número de átomos de carbono na cadeia carbônica próximo ao do ácido ricinoleico, mas que não apresentasse o grupo hidroxila em sua estrutura, para tal, escolhemos o ácido mirístico com 14 átomos de carbono em sua cadeia. Buscamos utilizar este ácido graxo para verificar a influência do seu grupo carboxilato e sua acidez, sem a interferência do grupo hidroxila, nas propriedades apresentadas pelas nanopartículas sintetizadas e com isso verificar como esse tipo de sistema participa no processo de nucleação e crescimento das nanopartículas, averiguando ainda, se adição de um ácido graxo ao meio reacional poderia levar a um maior controle de tamanho e morfologia das nanopartículas obtidas, como um direcionador de crescimento.

A estabilização das nanopartículas, apenas pelo óleo de mamona, pode ser explicada pela existência da hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoleico, e que não está presente em outros óleos, por dois motivos.

1) A presença da hidroxila faz com que a polaridade do óleo seja maior, tornando-o relativamente solúvel em etanol, podendo também interagir com a fase aquosa, onde se encontra as nanopartículas inicialmente. Assim formamos um sistema bifásico, onde sob agitação, o etanol solubiliza o óleo e a água, promovendo a passagem das nanopartículas da água para a fase orgânica, o que não seria possível com outros óleos nas nossas condições de síntese.

2) Essa hidroxila confere ao óleo a capacidade de interagir com a camada de íons OH^- ou citrato que encapsula a nanopartícula, depois da redução do ouro e com a própria superfície de ouro, formando uma segunda camada ao redor da AuNP, estabilizando-a por efeito estereo-eletrônico. Na Figura 25 pode ser observada a proposta do grupo para essa interação.

Figura 25 – Representação esquemática da estabilização das AuNPs pelo óleo de mamona através da interação com os grupos OH^- que circundam a nanopartícula.



Fonte: Referência 103 e 114.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Considerações iniciais

Todas as sínteses dispostas nesse trabalho foram realizadas junto ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Preliminarmente foram realizados alguns testes usando triglicerídeos como o óleo de mamona (OM), o óleo de soja e outros óleos comerciais e também alguns ácidos graxos como o ácido ricinoleico e o ácido linoleico como agentes estabilizantes. As sínteses foram divididas em três grupos e todas as reações foram realizadas em duplicata (quando necessário, foram repetidas mais vezes). O critério para separação dos grupos foi o uso o agente redutor diferente e a adição de um ácido graxo ao meio reacional, o ácido mirístico.

Neste caso, o primeiro grupo de reações foi: (i) utilizando hidróxido de potássio como agente redutor; o (ii) hidróxido de potássio como agente redutor com adição de ácido mirístico ao meio reacional e (iii) utilizando citrato trissódico como agente redutor. As caracterizações das amostras foram realizadas com um Espectrofotômetro de Ultravioleta Visível, modelo VARIAN Cary 50 e num Espectrofotômetro Raman, modelo inVia Raman da Renishaw, com microscópio acoplado localizados nos laboratórios do GCaR/IQB-UFAL. As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Virologia do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da Universidade de Brasília (UnB) onde foi utilizado um Microscópio JEOL 100CXII. E no Centro de Tecnologia do Nordeste (CETENE, Recife, PE) onde foram utilizados dois Microscópios Eletrônicos de Transmissão FEI, um modelo Tecnai 20 e o um modelo Morgani 268D.

2.2 Materiais e reagentes

Para a realização das sínteses utilizou-se os seguintes reagentes e solventes com os respectivos graus de pureza e procedência, descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes e Solventes utilizados durante a elaboração do trabalho.

<i>Reagente/Solvente</i>	<i>Grau de pureza</i>	<i>Procedência</i>
HAuCl ₄ .3H ₂ O	99,9%	Acros Organics
Ácido mirístico	99,5%	Acros Organics
Hidróxido de potássio	85,0%	Vetec
Citrato trissódico di-hidratado	99,0%	Merck
Etanol	99,8%	Dinâmica
Óleo de mamona	FCC	Sigma-Aldrich
Ácido ricinoleico	>99%	Sigma-Aldrich
Óleo de mamona hidrogenado	>90%	Bom Brasil Óleo de Mamona
Piridina	P.A.	Reagen
Hexano	99%	Dinâmica
Água desionizada	DI ~15,0 mΩ	Deionizador Direct – Q3

Todas as vidrarias utilizadas para as sínteses foram previamente tratadas com água régia, lavadas com água e detergente, posteriormente enxaguadas com etanol hidratado e então secas em estufa a 80 °C.

2.3 Preparo das soluções reagentes

A solução do precursor de ouro foi preparada pela dissolução de 1,0 g de HAuCl₄.3H₂O, ácido tetracloroáurico(III) tri-hidratado, em 100 mL de água desionizada, gerando uma solução de HAuCl₄.3H₂O 1% (25,0 mmol.L⁻¹). A solução é borbulhada com argônio por cerca de 10 min. em um frasco Schlenck e então é devidamente fechada e guardada ao abrigo da luz.

Foram usadas duas soluções de agente redutor para o desenvolvimento do trabalho, uma solução de hidróxido de potássio (0,1 mol.L⁻¹) e uma solução de citrato trissódico 1%. A solução de hidróxido de potássio é preparada pela dissolução de 0,561 g de hidróxido em 100 mL de água desionizada e estocada em um frasco de vidro ao abrigo da luz. E a solução de citrato trissódico é preparada

pela dissolução de 0,1 g de citrato em 10 mL de água desionizada e utilizada imediatamente na síntese.

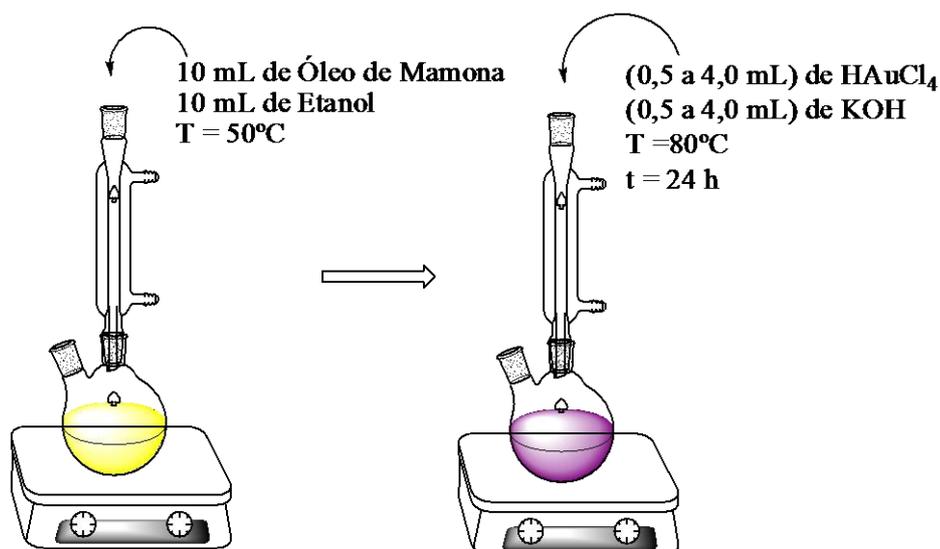
Os demais reagentes são utilizados sem diluição, tomando-se os devidos cuidados para evitar qualquer tipo de contaminação durante o manuseio.

2.4 Síntese de nanopartículas de ouro na presença KOH

As sínteses das nanopartículas de ouro promovidas na presença de KOH foram realizadas em um balão de vidro de 100 mL, acoplado a um condensador, onde foram adicionados 10,0 mL de óleo de mamona e 10,0 mL etanol. Sob agitação magnética e temperatura de 50 °C, foram adicionadas quantidades específicas para cada experimento das soluções aquosas de H_{AuCl}₄ 1,0% (de 1,0 a 4,0 mL) e de KOH 0,1 mol.L⁻¹ (de 0,5 a 4,0 mL). O sistema reacional teve sua temperatura elevada a 80 °C e mantido nessa condição por 24 horas.

A fase orgânica foi lavada com água desionizada, centrifugada e submetida ao alto vácuo por aproximadamente 7 horas.

Figura 25 – Ilustração esquemática do processo de síntese das nanopartículas reduzidas por KOH.



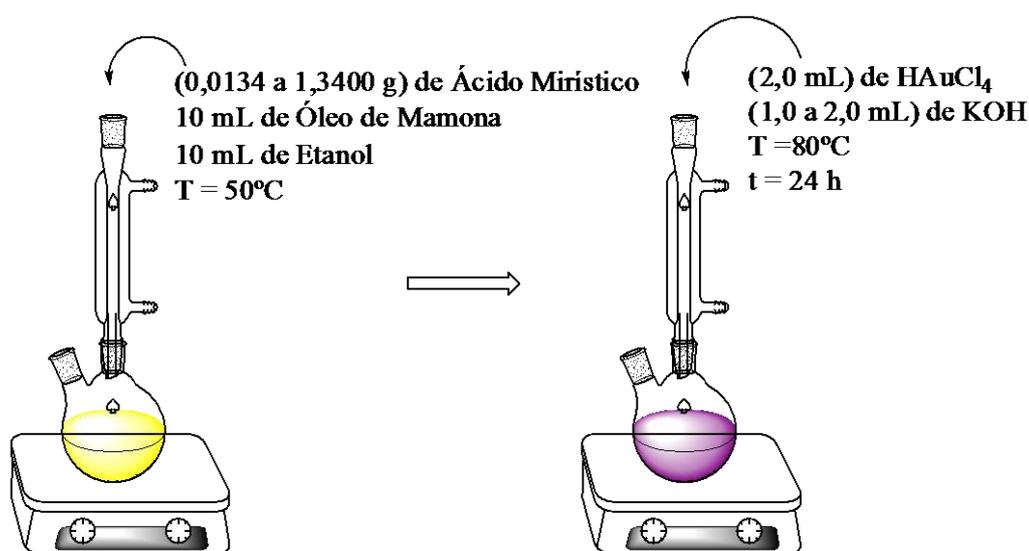
Fonte: Próprio autor.

Dependendo das concentrações de HAuCl_4 , agente redutor e/ou ácido mirístico adicionados a reação, o material obtido pode levar a formação de coloides estáveis, sem formação macroscópica de precipitado, que podem apresentar colorações que variam entre vermelho (nanopartículas esféricas com diâmetro médio entre 10-25 nm e esféricas) e azul (nanopartículas anisotrópicas ou sem padrão de morfologia e/ou aglomeradas com diâmetro médio a partir de 55 nm), passando pelo roxo (nanopartículas de diâmetro médio e morfologia intermediários entre as anteriores). E também pode levar a formação de coloides instáveis, onde o material obtido apresenta a mesma coloração e aspecto do óleo de mamona com um precipitado de coloração preta no fundo do tubo, caracterizando total aglomeração das nanopartículas, levando ao colapso do sistema.

2.5 Síntese de nanopartículas de ouro reduzidas na presença KOH e ácido mirístico.

O procedimento utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro nessas condições foi exatamente o mesmo que o indicado no tópico anterior, diferindo apenas pela adição de ácido mirístico.

Figura 26 – Ilustração esquemática do processo de síntese das nanopartículas reduzidas por KOH com adição de ácido mirístico.

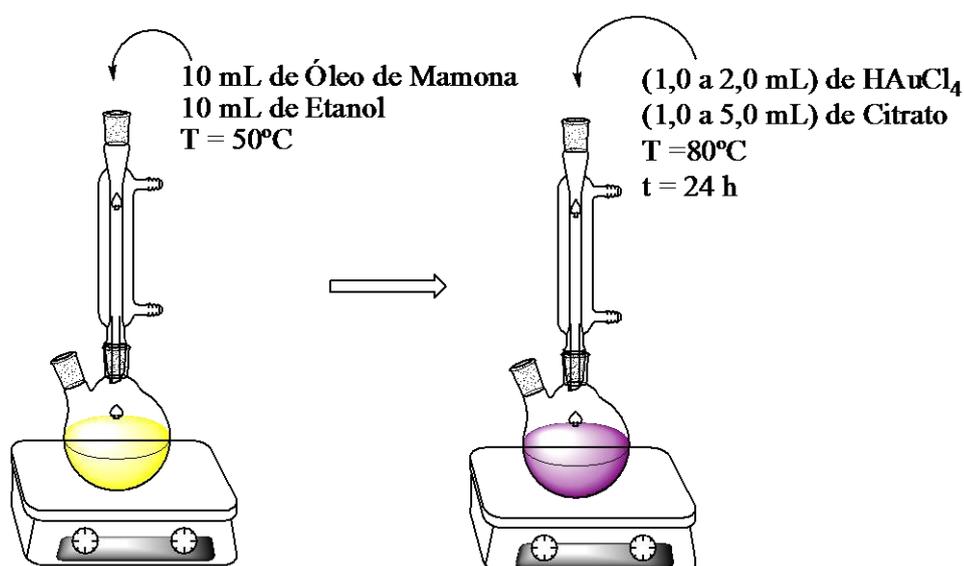


Fonte: Próprio autor.

2.6 Síntese de nanopartículas de ouro reduzidas por citrato

O procedimento utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro nessas condições foi idêntico ao indicado no tópico 4.4, porém o KOH, usado como agente redutor, foi substituído pelo citrato trissódico. As mesmas características macroscópicas observadas nos demais coloides também foram observadas na sínteses onde se utilizou citrato trissódico como agente redutor.

Figura 27 – Ilustração esquemática do processo de síntese das nanopartículas reduzidas por Citrato Trissódico.



Fonte: Próprio autor.

2.7 Imobilização das nanopartículas em óleo de mamona hydrogenado (OMH)

Para a preparação do sistema coloidal sólido, foram adicionados 5,0 g de óleo de mamona hydrogenado (OMH) em um balão de vidro de 100 mL, em seguida o material foi aquecido a 90 °C sob agitação magnética. Após fusão do material sólido, adicionou-se a mesma quantidade do respectivo coloide contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona (ou apenas óleo de mamona puro, para tratá-lo como “branco” de referência).

O sistema foi mantido a essa temperatura e sob agitação por cerca de 1 min e em seguida, com auxílio de uma micropipeta, foi despejado 250 μL da amostra sobre um molde cilíndrico com cerca de 0,4 cm de raio. No molde a mistura é deixada

esfriar e após cerca de 2-3 min e então observa-se a solidificação do coloide. O sistema obtido tem aparência de parafina, e com coloração idêntica ao coloide adicionado, ou seja, vermelho, roxo ou azul.

2.7.1 Preparação da Sonda para Análise de Espectroscopia Raman (Estudo do efeito SERS)

Para analisar o potencial do suporte SERS ativo AuNP/OM+OMH elaborado anteriormente, a molécula de piridina foi escolhida como padrão para uma primeira análise. Assim, preparou-se uma solução de piridina $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (50 mL) e três pastilhas do sistema AuNP/OM+OMH também foram preparadas conforme item 2.7, sendo que uma contendo AuNPs esféricas/OM+OMH, outra contendo AuNPs estreladas/OM+OMH e a terceira contendo apenas OM+OMH e cada pastilha foi imersa por 1 h na solução de piridina e após esse tempo foram retiradas da solução e deixadas em repouso a temperatura ambiente por 20 minutos. Após esse período as pastilhas foram analisadas por espectroscopia Raman para caracterização.

2.8 Técnicas de caracterização

As amostras de nanopartículas e nanoestrelas foram caracterizadas por espectroscopia de ultravioleta visível (Uv-vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e por Espectroscopia Raman.

2.8.1 Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta visível foram analisadas em um espectrofotômetro VARIAN Cary 50, para amostras líquidas o espectrofotômetro foi configurado para correção de *baseline* de óleo de mamona e a faixa de absorção foi escolhida de acordo com o tipo de amostra, amostras com partículas de até 70 nm de diâmetro, utilizamos uma faixa de 400 a 800 nm, pois nanopartículas com esse diâmetro absorvem em até 630 nm, para amostras com nanoestrelas de diâmetro maior que 70 nm utilizamos uma faixa maior do espectro

de 400 a 1000 nm, pois as nanoestrelas com diâmetros maiores absorvem na faixa de 700 nm algumas chegando perto da faixa de 800 nm, então aumentamos a faixa do espectro para não haver cortes no gráfico de absorção das amostras. Utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 mm.

2.8.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para as análises por microscopia eletrônica de transmissão foram utilizados três Microscópios Eletrônicos de Transmissão. Um 100 kV, modelo JEOL 100CXII do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Virologia do IB/UnB. Um microscópio de 100 kV, modelo Morgani 268D, com câmera CCD e resolução de ponto de 0.45 nm, resolução de linha de 0.34 nm e magnificação de até 180.000x. E um microscópio de 200 kV, modelo Tecnai 20, com emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, módulo de tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado, resolução de ponto de 0,2 nm e de linha de 0,1 nm, com magnificação de até 1 milhão de vezes, ambos do Centro de Microscopia do CETENE/Recife.

As amostras foram preparadas colocando-se uma película da dispersão coloidal em óleo de mamona, sem nenhuma diluição, em uma grade de cobre (200 mesh) recoberto com filme de carbono, com no mínimo 24 h de antecedência antes da análise, mantida no dessecador. Quando necessário, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram tratadas com o programa Sigma Scan Pro para a obtenção de um histograma de tamanho de partículas, com média de 300 contagens.

2.8.3 Espectroscopia raman

O espectrômetro RAMAN utilizado para as análises foi o Microscópio modelo inVia Raman da Renishaw, onde este é acoplado a um microscópio.

A configuração utilizada nas análises foi a seguinte, comprimento de onda do laser de 785 nm, potência de 0,5 %, tempo de exposição de 20 segundos, 3 acumulações, objetiva de 50x, abertura de fenda de 65 μ m e faixa de 800 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Considerações iniciais

Como exposto no capítulo de introdução, um grande número de grupos de pesquisa tem se dedicado ao desenvolvimento, estudo e aprimoramento de novos métodos de síntese de nanopartículas metálicas das mais diferentes formas, tamanhos e grau de dispersão. Além disso, preparar coloides com essas nanopartículas em diferentes meios dispersantes (água, solventes orgânicas, óleo, etc).^{14,15,16,19,23,24,25,27,94,95}

Neste trabalho buscou-se produzir nanopartículas de ouro esféricas e anisotrópicas em uma matriz orgânica, não tóxica e biocompatível. Para tal, o meio escolhido foi o óleo de mamona ou a mistura de óleo de mamona e óleo de mamona hidrogenado, bem como, o potencial de emprego desses coloides como substratos SERS ativos.¹¹⁵ Aqui serão discutidos os principais resultados do trabalho.^{51,52,116}

Os estudos relacionados à obtenção das nanopartículas seguiram duas metodologias: 1) a primeira induz a formação de AuNPs em presença de KOH; e 2) a segunda em presença de citrato trissódico.

3.2 Síntese de nanopartículas de ouro na presença de KOH

Através desse método, foram obtidas soluções coloidais coloridas que variaram entre vermelho, azul e violeta. Por esse motivo, todos os coloides foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta visível (Uv-vis), ver Figuras 28, 31, 34 e 37 sendo o comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e a largura da banda de absorção os fatores mais importantes na avaliação da análise. Além disso, as nanopartículas produzidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), ver Figuras 30, 33, 36 e 38.

Na Tabela 3 estão compilados os principais resultados das sínteses em que foram alteradas as quantidades de matéria de ouro e íons OH^- adicionados a cada

reação e seus respectivos picos máximos de absorção de ressonância de plásmon para facilitar a discussão dos dados.

Tabela 3 – Quantidade de matéria de ouro e OH⁻ (em 10⁻⁵ mol), $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção e diâmetro médio das nanopartículas.

Amostra	n_{Ouro}	n_{KOH}	$n_{\text{Ouro}}/n_{\text{KOH}}$	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diâmetro (nm)
1Au@0,5KOH	2,5	5,0	0,500	537	34±4
1Au@1,0KOH	2,5	10,0	0,250	537	24±7
1Au@2,0KOH	2,5	20,0	0,125	551	16±5
1Au@3,0KOH	2,5	30,0	0,083	558	14±4*
1Au@4,0KOH	2,5	40,0	0,062	564	15±3*
2Au@0,5KOH	5,0	5,0	1,000	545	43±6
2Au@1,0KOH	5,0	10,0	0,500	533	26±4
2Au@2,0KOH	5,0	20,0	0,250	533	23±4
2Au@3,0KOH	5,0	30,0	0,166	554	15±5*
2Au@4,0KOH	5,0	40,0	0,125	-	12±2*
3Au@0,5KOH	7,5	5,0	1,500	572	55±9*
3Au@1,0KOH	7,5	10,0	0,750	536	36±4
3Au@2,0KOH	7,5	20,0	0,375	531	19±4
3Au@3,0KOH	7,5	30,0	0,250	529	10±4*
3Au@4,0KOH	7,5	40,0	0,187	531	10±4*
4Au@0,5KOH	10,0	5,0	2,000	~600**	89±18
4Au@1,0KOH	10,0	10,0	1,000	557	77±15
4Au@2,0KOH	10,0	20,0	0,500	~640**	82±26
4Au@3,0KOH	10,0	30,0	0,333	~660**	82±23
4Au@4,0KOH	10,0	40,0	0,250	536	18±3*

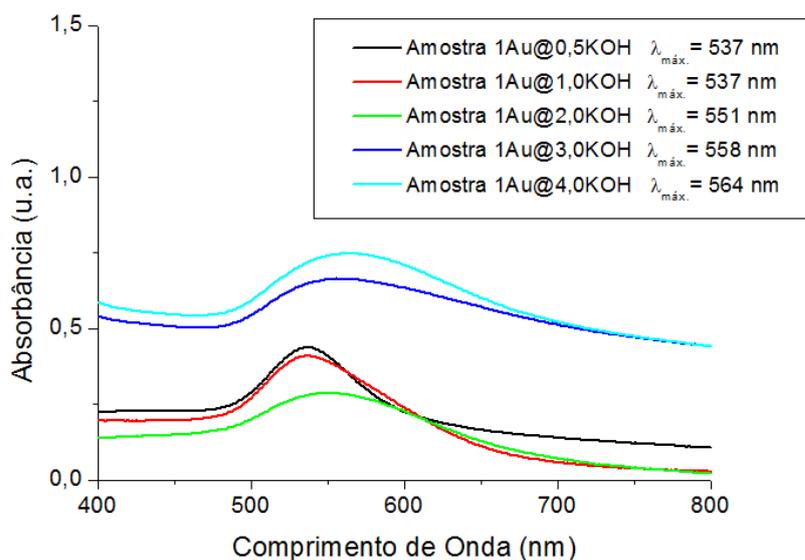
*Esse é o diâmetro médio das partículas que estavam isoladas, entretanto a maior parte das nanopartículas se encontrava na forma de grandes aglomerados de partículas.

**Como a banda de ressonância de plásmon dessas amostras é muito larga, estes valores são apenas uma estimativa.

Com base nesses dados, foram construídos gráficos para analisar a evolução do tamanho das nanopartículas pela variação da concentração de ouro, bem como de OH^- no meio, relacionando os resultados com o $\lambda_{\text{máx}}$. Essa análise é possível, pois podemos considerar de forma qualitativa que o valor do $\lambda_{\text{máx}}$ é proporcional ao tamanho das partículas obtidas e/ou à formação de aglomerados. Além disso, as amostras também foram analisadas e correlacionadas através de suas imagens obtidas por MET para corroborar os resultados obtidos a partir dos espectros de absorção na região do UV-vis.

Para facilitar a análise dos resultados, eles foram separados em quatro blocos de reações com diferentes concentrações de ouro. A Figura 28 mostra o espectro comparativo de UV-vis das amostras de 1Au@0,5KOH à 1Au@4,0KOH com concentração de ouro constante (igual $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e diferentes concentrações de OH^- .

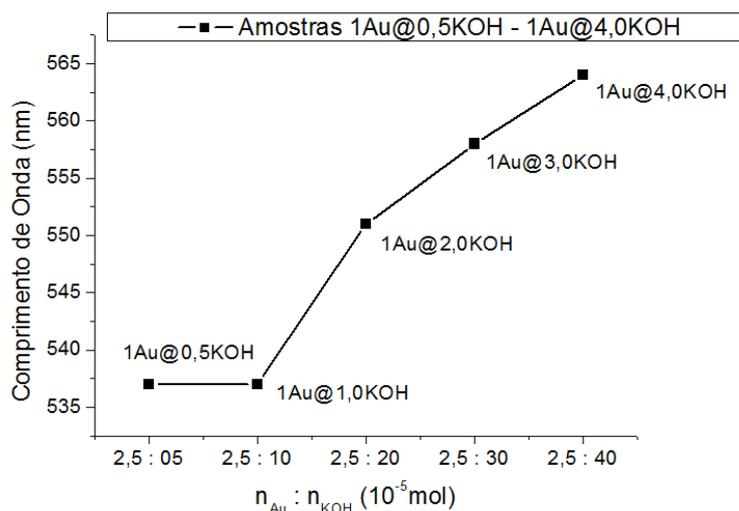
Figura 28 – Espectro comparativos de UV-vis das amostras de 1Au@0,5KOH a 1Au@4,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

Nessas condições pode-se observar o deslocamento da banda de absorção de UV-vis para a direita à medida que aumentamos a concentração de íons OH^- . Esses dados sugerem um aumento no tamanho das nanopartículas ou aumento da aglomeração das mesmas com o aumento da concentração de KOH no meio reacional (Figura 29).

Figura 29 – Relação entre concentração de base e comprimento de onda máximo absorvido das amostras de 1Au@0,5KOH – 1Au@4,0KOH.

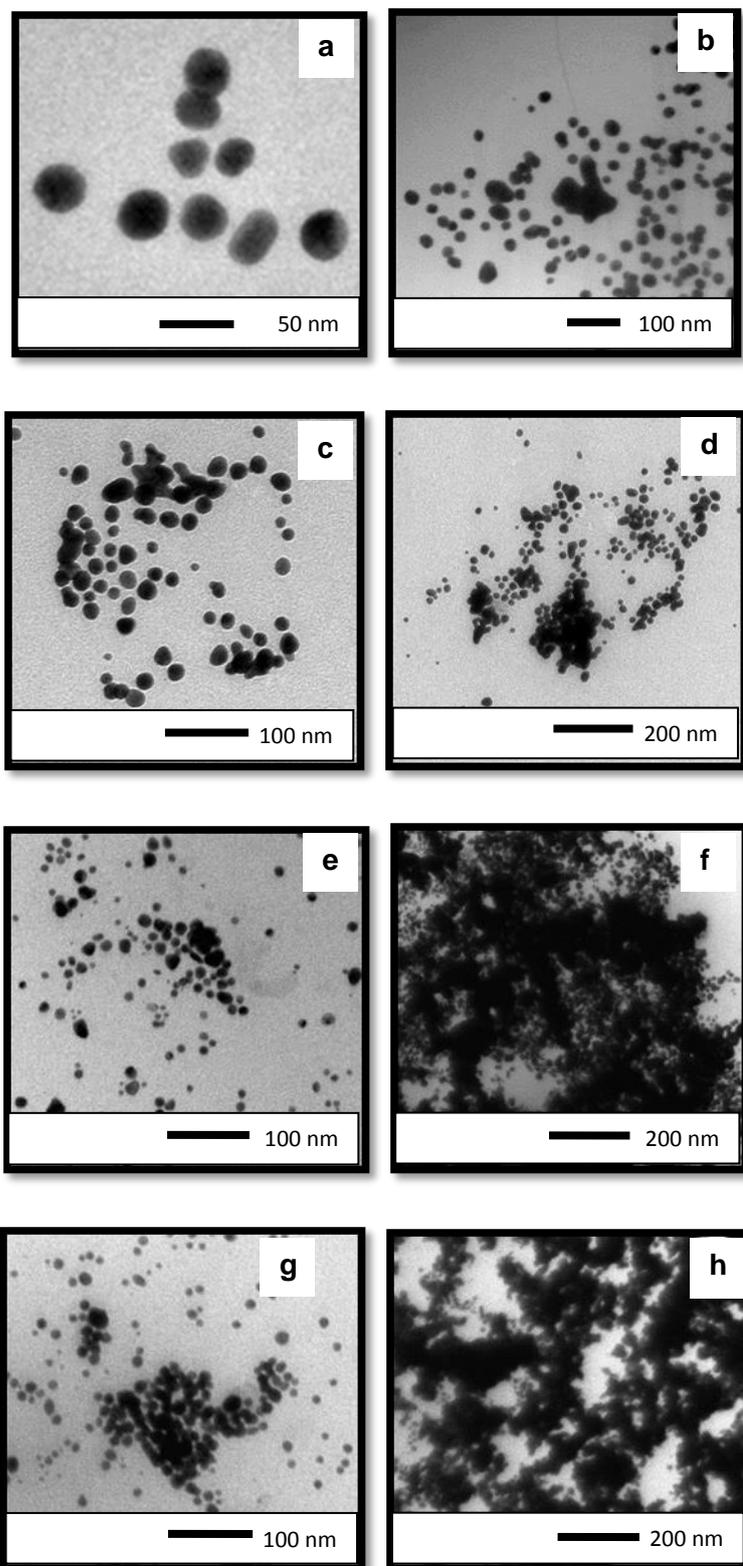


Fonte: Próprio autor.

Após a análise das imagens de MET (Figura 30), foi constatado que o diâmetro médio das nanopartículas diminuiu com o aumento da concentração de íons OH^- no meio. Entretanto, fica claro que embora existam partículas pequenas com diâmetro médio entre 14 nm para a amostra 1Au@3,0KOH e 15 nm para a amostra 1Au@4,0KOH, a maior parte das nanopartículas está na forma de grandes aglomerados e esses aglomerados são os responsáveis pelo deslocamento e alargamento das bandas de absorção dos espectros de UV-vis das amostras com maior concentração de hidróxido.

Outro resultado importante é que as amostras com bandas de absorção com comprimentos de onda maiores (1Au@3,0KOH e 1Au@4,0KOH), são mais instáveis e geralmente formam precipitados e colapsam após algumas semanas de síntese (5-20 semanas).

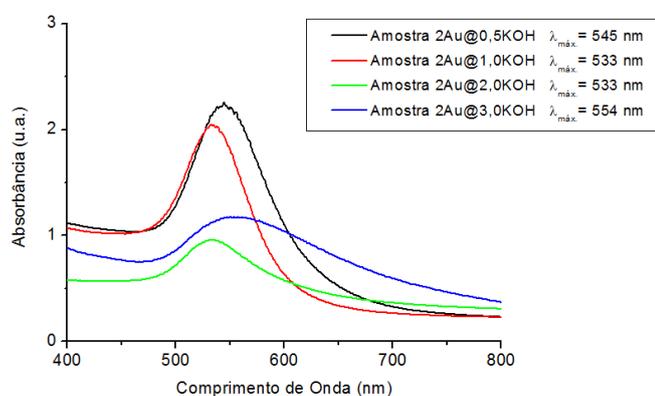
Figura 30 – Imagens de MET das amostras (a) 1Au@0,5KOH, (b) 1Au@1,0KOH, (c/d) 1Au@2,0KOH, (e/f) 1Au@3,0KOH, (g/h) 1Au@4,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

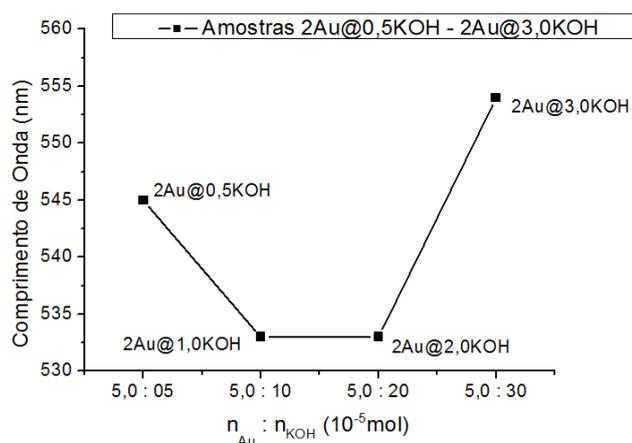
Para a síntese das amostras de 2Au@0,5KOH a 2Au@4,0KOH dobramos a concentração de ouro no meio e realizamos as mesmas mudanças de concentração de íons OH^- que foram feitas nas amostras anteriores. A partir das análises dos seus espectros de UV-vis (Figura 31) notou-se o oposto das amostras anteriores. Os picos de absorção máxima se deslocam para a esquerda, quando aumentamos a concentração de OH^- no meio reacional, o que indica diminuição de tamanho ou menor grau de aglomeração, tendência que pode ser observada no gráfico da Figura 32, que relaciona comprimento de onda e razão molar entre ouro e hidróxido.

Figura 31 – Espectro comparativos de UV-vis das amostras de 2Au@0,5KOH a 2Au@3,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

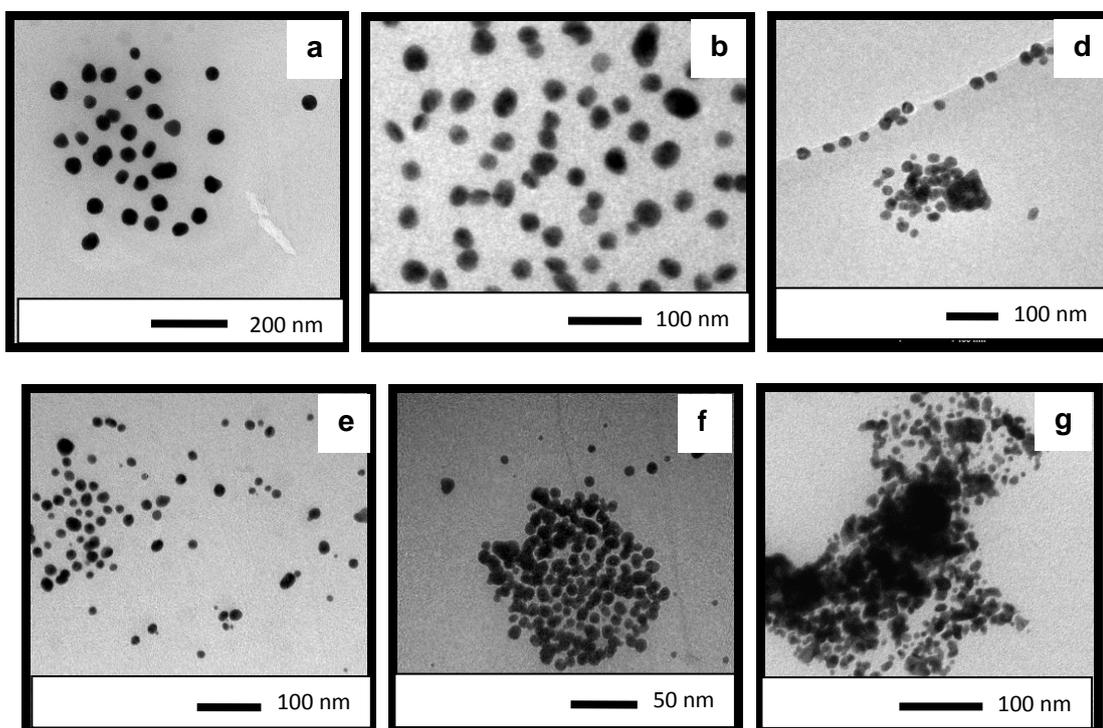
Figura 32 – Relação entre concentração de OH^- e comprimento de onda máximo absorvido das amostras de 2Au@0,5KOH a 2Au@3,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

Para confirmar os resultados apontados pelos espectros de absorção da região do UV-vis analisamos as imagens de MET das amostras (Figura 33).

Figura 33 – Imagens de MET das amostras (a) 2Au@0,5KOH, (b) 2Au@1,0KOH, (c) 2Au@2,0KOH, (d) 2Au@3,0KOH e (e/f) 2Au@4,0KOH.



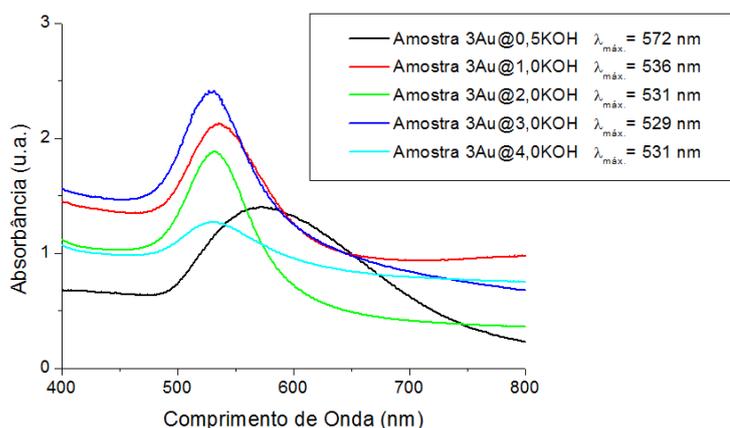
Fonte: Próprio autor.

Após a análise das imagens de MET das amostras foi observado inicialmente que o diâmetro médio das nanopartículas de fato diminuiu com o aumento da concentração de hidróxido da reação, resultado que corrobora os resultados dos espectros de UV-vis. Além disso, embora as amostras 2Au@1,0KOH e 2Au@2,0KOH apresentem o mesmo $\lambda_{\text{máx}}$, as nanopartículas da amostra 2Au@1,0KOH são um pouco maiores. Contudo as nanopartículas da amostra 2Au@2,0KOH, embora menores, se apresentam mais aglomeradas, o que leva ao deslocamento e alargamento da banda de absorção, o que pode explicar os espectros de UV-vis parecidos para amostras com diâmetros médios distintos.

No caso da amostra 2Au@4,0KOH, se observou a formação de aglomerados ainda maiores, entretanto com grande número de partículas com diâmetro médio de 12 nm. Essa característica tem se repetido quando aumentamos muito a concentração de hidróxido de potássio em relação a de ouro. Onde são formados muitos núcleos pequenos, que ficam próximos entre si e acabam se aglomerando, buscando estabilização.

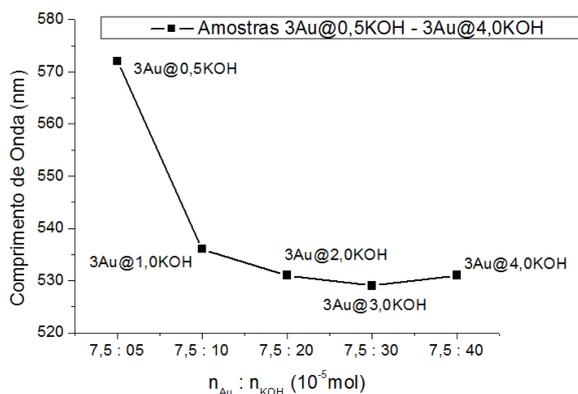
Para a síntese das amostras de 3Au@0,5KOH à 3Au@4,0KOH, a concentração de ouro foi aumentada em 50% em relação às amostras de 2Au@0,5KOH a 2Au@4,0KOH e a concentração de OH⁻ foi aumentada de forma gradativa novamente. Após a análise dos espectros de UV-vis dessas amostras (Figura 34), foi observado inicialmente um forte deslocamento do $\lambda_{m\acute{a}x.}$ de absorção para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de íons OH⁻ no meio, até atingir relativo equilíbrio. Isso mostra que há uma quantidade determinada de OH⁻ necessária no meio para a obtenção partículas coloidais pequenas e estáveis e desvios neste valor levam a desestabilização do sistema.

Figura 34 – Espectro comparativos de UV-vis das amostras de 3Au@0,5KOH a 3Au@4,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

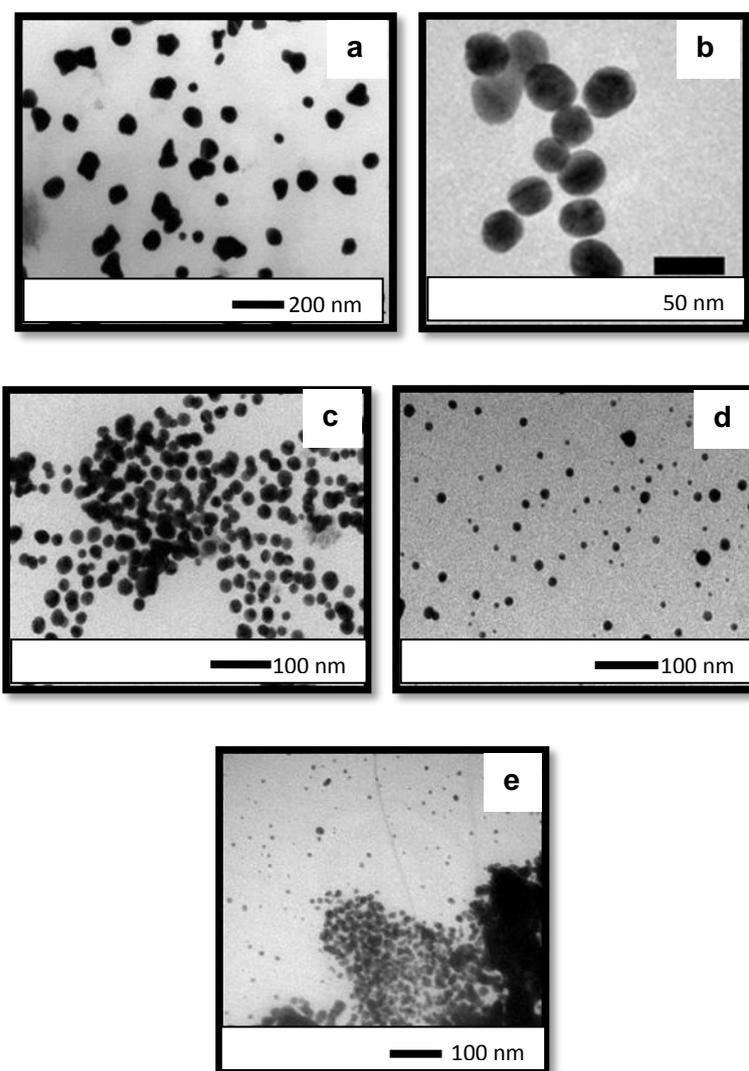
Figura 35 – Relação entre concentração de base e comprimento de onda máximo absorvido das amostras de 3Au@0,5KOH a 3Au@4,0KOH.



Fonte: Próprio autor.

A partir das imagens de microscopia das amostras 3Au@0,5KOH - 3Au@4,0KOH (Figura 36) se pode constatar, que o diâmetro das nanopartículas está diminuindo com o aumento da concentração de OH⁻ no meio reacional, como apontaram os resultados dos espectros de UV-vis. Entretanto notou-se que na amostra 3Au@2,0KOH as nanopartículas estão ficando mais próximas e na amostra 3Au@4,0KOH começam a aparecer grandes aglomerados de nanopartículas. Novamente mostrando que altas concentrações de KOH instabilizam o sistema.

Figura 36 Imagens de MET das amostras (a) 3Au@0,5KOH, (b) 3Au@1,0KOH, (c) 3Au@2,0KOH, (d) 3Au@3,0KOH e (e) 3Au@4,0KOH.

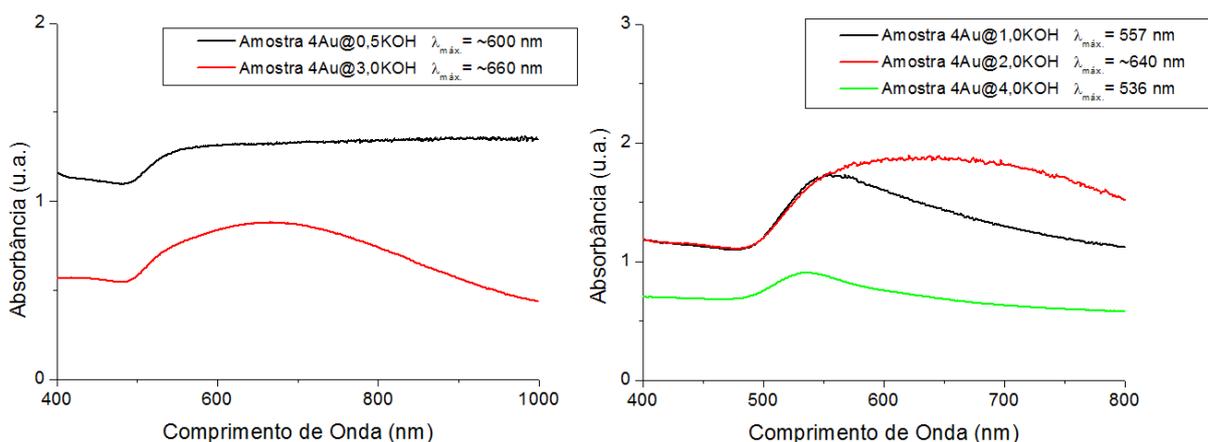


Fonte: Próprio autor.

Por fim, através da análise dos espectros de UV-vis das amostras de 4Au@0,5KOH a 4Au@4,0KOH (Figura 37) observa-se uma forte tendência à

aglomeração, espectros de absorção bastante alargados, mostrando que a elevadas concentrações existe uma forte tendência à aglomeração ou à formação de partículas pouco homogêneas em termos de tamanho e forma. Neste caso há dois grupos de espectros de UV-vis pois as escaladas de comprimento de onda máximo absorvido são diferentes, como pode ser observado.

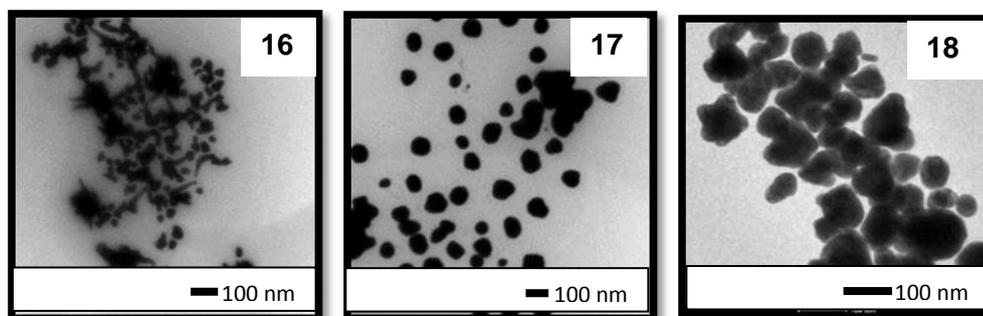
Figura 37 – Espectro de UV-vis das amostras 4Au@0,5KOH a 4Au@4,0KOH.

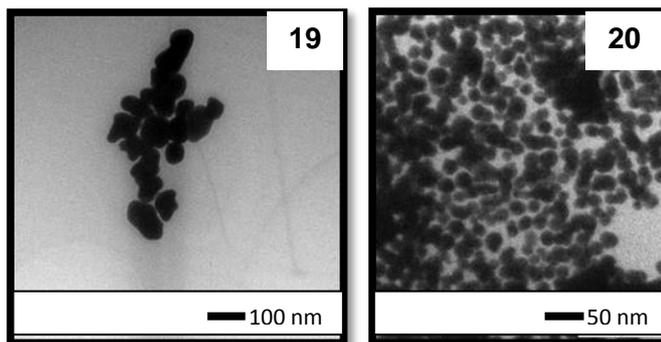


Fonte: Próprio autor.

Através das imagens de microscopia das amostras de 4Au@0,5KOH a 4Au@4,0KOH (Figura 38) verificou-se que a morfologia das nanopartículas está diferente das demais, apresentando nanopartículas grandes, não-esféricas e com tendência a aglomeração. Além disso, as tendências das alterações em tamanho e morfologia não se mostraram lineares com as alterações das concentrações de OH⁻.

Figura 38 – Imagens de MET das amostras (a) 4Au@0,5KOH, (b) 4Au@1,0KOH, (c) 4Au@2,0KOH, (d) 4Au@3,0KOH e (e) 4Au@4,0KOH.



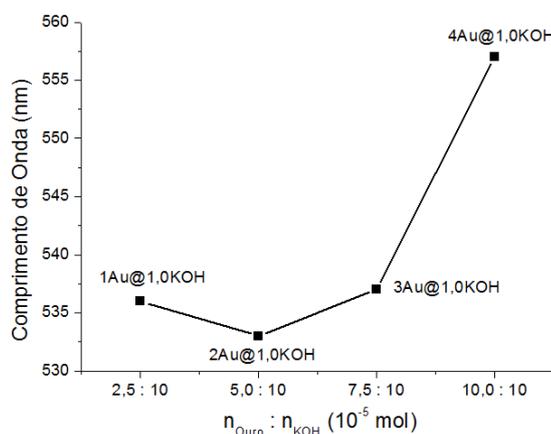


Fonte: Próprio autor.

Embora não haja um padrão de morfologia, essas nanopartículas, em grande parte, se assemelham as nanoestrelas. Inclusive, no espectro de UV-vis da amostra 4Au@3,0KOH há um leve alargamento para mais maiores comprimentos de onda, o que denota presença de morfologia anisotrópica. Na amostra 4Au@4,0KOH, onde a concentração de KOH é mais alta, as nanopartículas apresentam diâmetros menores e morfologia quase esférica, entretanto há formação de grandes aglomerados.

Com base nessas observações, tornou-se evidente que a concentração de ouro na reação, além da concentração de OH^- , é crucial para a formação das nanopartículas, interferindo diretamente no tamanho, morfologia e estabilidade que elas apresentarão. Na Figura 39 há um gráfico que correlaciona o aumento da concentração de ouro, mas mantendo-se a concentração de íons OH^- no meio constante.

Figura 39 – Relação entre concentração de ouro e comprimento de onda máximo de absorvido das amostras 1Au@1,0KOH a 4Au@1,0KOH.

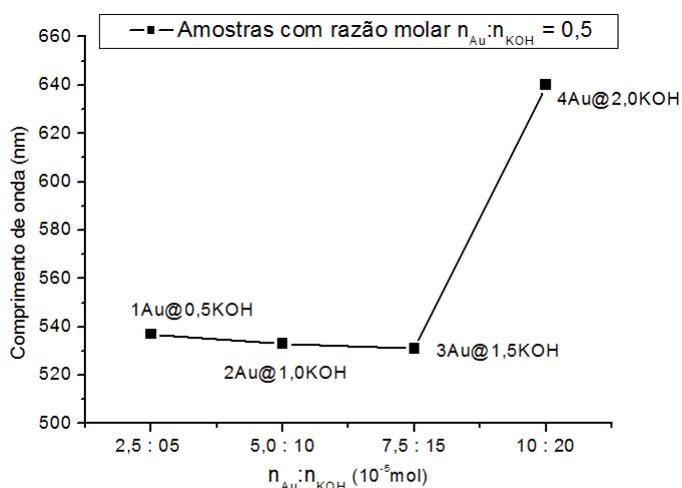


Fonte: Próprio autor.

Através do gráfico da Figura 39, é possível observar que com o aumento da concentração de ouro há, inicialmente, a diminuição do tamanho das nanopartículas e a partir de uma determinada concentração de ouro o diâmetro passa a aumentar. Essa tendência é mantida para todos os grupos de reações com exceção das reações em que a concentração de KOH é de $5,0 \times 10^{-5}$ mol, para qual o diâmetro médio das nanopartículas apenas aumenta com o aumento da concentração de ouro no meio reacional. De forma geral, com concentrações de KOH iguais ou inferiores a $1,0 \times 10^{-5}$ mol observa-se que com o aumento da concentração de ouro verifica-se um aumento no diâmetro médio da nanopartícula. Para concentrações de íons OH^- superiores a $1,0 \times 10^{-5}$ mol, não há uma tendência linear para as alterações no diâmetro médio das nanopartículas, todavia, para todas as amostras, concentrações de ouro iguais a $1,0 \times 10^{-5}$ mol, levam ao aumento do diâmetro médio da nanopartícula e também favorece a formação de aglomerados.

Finalmente, relacionamos a evolução do diâmetro das nanopartículas alterando as concentrações de ouro e íons OH^- , mas mantendo-se a razão $n_{\text{Au}}/n_{\text{KOH}}$ igual a 0,5 no meio (Figura 40). Com isso observamos que o tamanho das nanopartículas é proporcional a concentração das espécies ouro e hidróxido de potássio, até um determinado ponto, porém quando essas concentrações se tornam relativamente altas, observa-se aglomeração e/ou a formação de partículas pouco homogêneas em termos de forma e tamanho.

Figura 40 – Relação entre comprimento de onda absorvido e aumento das concentrações de ouro e KOH proporcionalmente.



Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados, elaborou-se uma interpretação para explicar as características das partículas obtidas em função das condições de síntese. De forma geral, pode-se observar que há concentrações de ouro e íons OH^- que são ditas ótimas para produção de nanopartículas estáveis, esféricas e de tamanho controlado nas nossas condições de síntese e desvios destas concentrações favorecem a aglomeração e colapso do sistema coloidal, ou seja, favorecem a coalescência das nanopartículas de ouro a precipitação das nanopartículas e a “quebra” da suspensão coloidal.

Há uma tendência para a diminuição do diâmetro médio das nanopartículas com o aumento da concentração de KOH no meio reacional, contudo esse aumento também leva a aglomeração das nanopartículas com possível precipitação (desestabilização do coloide). Durante a formação das partículas, mais precisamente, durante o processo de nucleação, que se dá ainda em meio aquoso, acreditamos que o aumento da concentração de íons OH^- no sistema provoca a redução de uma maior quantidade de ouro rapidamente ao mesmo tempo, formando núcleos menores de nanopartículas. Entretanto, uma concentração muito elevada de íons, aumenta muito a força iônica na solução coloidal, o que pode levar a desestabilização da dupla camada elétrica que estabiliza a nanopartícula formada ainda na fase aquosa. Além disso, na etapa de crescimento das nanopartículas, a sua alta energia superficial devido aos diâmetros menores, favorece a sua aglomeração. Também é possível que nessas condições de pH elevado, numa mistura água/óleo de mamona, pode ocorrer processos de hidrólise do óleo, gerando ácidos graxos livres que podem interagir com as nanopartículas provocando modificações que geram instabilidade no sistema coloidal a ser formado.

Por outro lado, quando diminuimos muito a concentração de OH^- em relação a de ouro, acaba não existindo íons OH^- suficiente para provocar o processo de indução da redução de íons de espécies Au(III) e de circundar as nanopartículas formadas ainda na fase aquosa. Assim, os núcleos de partículas formados irão se fundir formando nanopartículas com diâmetros maiores.

Quando a concentração de ouro é aumentada, a tendência é de que provoquemos o aumento do diâmetro das nanopartículas. O que de fato acontece em grande parte das reações. Mas a influência mais importante da concentração de

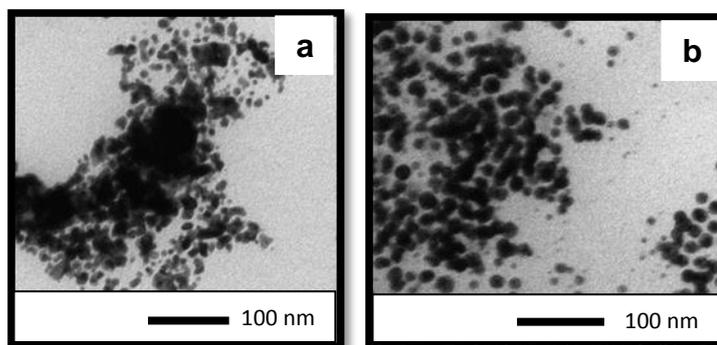
ouro está na morfologia. Quando há maior quantidade de ouro no meio, este ficará mais disponível para se depositar no núcleo da nanopartícula inicial em sua etapa de crescimento, fazendo com que as nanopartículas cresçam com morfologias diferentes.

Foram realizados testes para avaliar uma possível ação de ácidos graxos livres presentes (ou formados) no meio reacional. Os primeiros testes foram realizados substituindo o óleo de mamona inteiramente pelo ácido ricinoleico ou ácidos graxos oriundos do óleo de soja. Neste caso, observamos que nenhuma reação levou a formação de nanopartículas estáveis. Acredita-se que os ácidos graxos interagem com a base no meio, consumindo os íons OH^- que seriam necessários para a formação das espécies que se desproporcionam e geram espécies de $\text{Au}(0)$. Em tópico a seguir, avaliaremos a presença parcial de ácidos graxos livres no meio reacional (item 3.3).

Ainda foi realizado outro teste para verificar a capacidade de redispersão das nanopartículas formadas. Para tanto, provocou-se a precipitação das partículas do coloide $2\text{Au}@4,0\text{KOH}$ através da adição de etanol em largo excesso. A amostra foi centrifugada, levando a precipitação das partículas, que foram isoladas e redispersas em etanol com auxílio de ultrassom. O novo sistema coloidal se mostrou parcialmente estável, em algumas horas (6 h) observa-se sua precipitação, porém com nova agitação o sistema é redisperso.

Fizemos análises de microscopia eletrônica de transmissão da amostra após a redispersão para observar se houve conservação da morfologia das nanopartículas após tratamento com etanol (Figura 41). Como é possível observar, as nanopartículas mantiveram a morfologia e o diâmetro. Assim, podemos facilmente precipitar e redispersar as nossas nanopartículas e nanoestrelas sem que elas percam suas propriedades originais. Isso é possível, pois, muito provavelmente, o óleo de mamona cria uma capa protetora ao redor das nanopartículas, então, mesmo quando são precipitadas e redispersas em outro solvente, as nanopartículas ainda apresentam uma capa de óleo de mamona que mantém sua estabilidade e morfologia. Esse é um resultado muito importante, pois aumenta nossas possibilidades de aplicação, quando o óleo de mamona não é o solvente mais adequado.

Figura 41 – Imagem de MET das amostras (a) 2Au@4,0KOH e (b) 2Au@4,0KOH em etanol, após redispersão.



Fonte: Próprio autor.

Com todos esses dados em mãos é possível agora fazer novas alterações nos métodos de síntese para buscarmos novas formas de controlar o tamanho e em especial a morfologia das nanopartículas.

3.3 Síntese de nanopartículas de ouro na presença de KOH e ácido mirístico.

A metodologia de síntese dos coloides utilizada para o desenvolvimento deste trabalho é a mesma que a demonstrada anteriormente,¹¹⁵ tendo-se apenas adicionado ácido graxo no meio reacional. O intuito desse estudo foi avaliar a influência que um óleo com certo nível de acidez exerce no processo de formação das nanopartículas e também observar se o ácido graxo interagiria com a superfície do ouro atuando como um direcionador de crescimento para formação de nanopartículas anisotrópicas.

Todas as sínteses foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-vis (Figuras 42 e 45), anotando-se os valores dos comprimentos de onda relativos à absorção máxima de ressonância de plasmon. Nas Tabelas 4 e 5 encontram-se os dados referentes a cada amostra, inclusive os valores de comprimento de onda máximo de absorção no espectro de absorção na região do ultravioleta visível e diâmetro das nanopartículas obtido através da análise de imagens de MET.

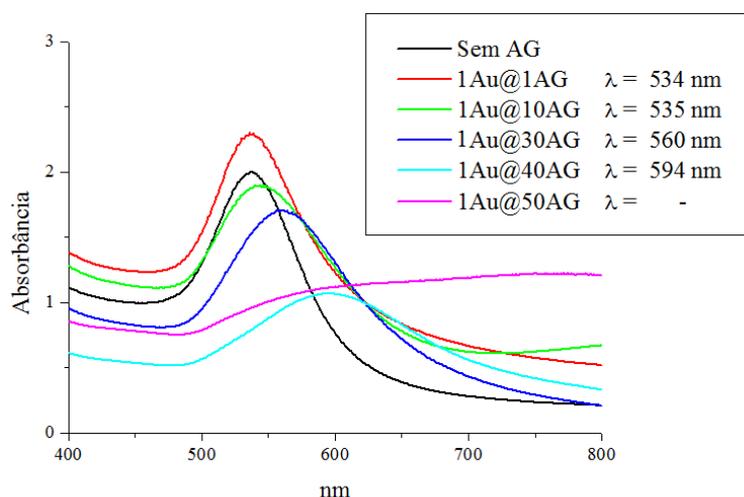
Tabela 4 – Quantidade de Ácido Graxo (AG), Ouro e KOH (10^{-5} mol) utilizados nas sínteses, $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorção e diâmetro médio das nanopartículas.

Amostra	n _{AG}	n _{KOH}	n _{AG} /n _{Au}	n _{AG} /n _{KOH}	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Diâmetro (nm)
Sem AG	-	10,0	0	-	534	23 ± 2
1Au@1AG	5	10,0	1	0,5	535	24 ± 3
1Au@10AG	50	10,0	10	5,0	543	44 ± 5
1Au@30AG	150	10,0	30	15	567	54 ± 8
1Au@40AG	200	10,0	40	20	594	58 ± 11
1Au@50AG	250	10,0	50	25	-	71±5,8
1Au@100AG	500	10,0	100	50	-	-

a) $n_{\text{Au}} = 5,0 \times 10^{-5}$ mol

Analisando os espectros de UV-vis (Figura 42) e comparando-os com as quantidades de ouro, agente redutor e ácido graxo adicionados no meio reacional (Tabela 4), observamos que à medida que aumentamos a razão molar entre ácido graxo e ouro ($n_{\text{AG}}/n_{\text{Ouro}}$) e/ou KOH ($n_{\text{AG}}/n_{\text{KOH}}$) no meio, ou seja, aumentamos a concentração de ácido graxo no meio reacional, houve um aumento no comprimento de onda de absorção máximo do coloide formado, deslocamento batocrômico, até chegar ao colapso total do sistema (precipitação das partículas) e, por consequência, não se observando mais absorção de ressonância de plasmon na região do Uv-vis. Ou seja, para maiores concentrações de ácido graxo, esta alteração no comprimento de onda de absorção máximo poderá estar relacionada ao aumento do tamanho médio das as nanopartículas formadas, ao sistema estar aglomerando e/ou mudando a morfologia, até que, em concentrações muito altas se dá o colapso do sistema. Para compreender melhor os efeitos mudança de concentração de ácidos graxos no meio reacional nas características morfológicas dessas nanopartículas, esses sistemas coloidais também foram caracterizados por MET. As imagens de microscopia são amostras na Figura 43.

Figura 42 – Espectro de Absorção de Ultravioleta Visível Comparativo das amostras Sem AG e de 1Au@1AG a 1Au@50AG.

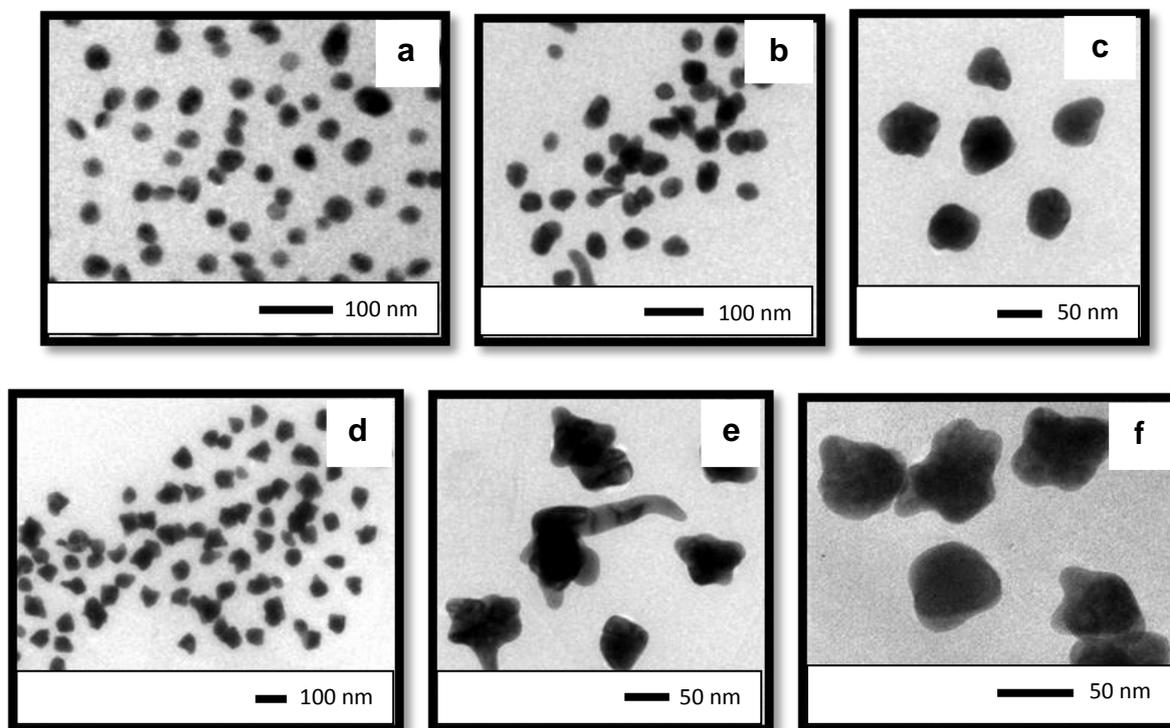


Fonte: Próprio autor.

A partir das análises das imagens de MET na Figura 43, verificamos que quando aumentamos a razão molar entre ácido graxo e KOH (n_{AG}/n_{KOH}), levamos ao aumento gradativo do diâmetro médio das nanopartículas. As nanopartículas preparadas sem a adição de ácido graxo apresentavam diâmetro médio de 23 nm, com pequena adição do ácido mirístico o diâmetro médio passou para 44 nm (amostra 1Au@10AG). Quando aumentamos ainda mais a quantidade de ácido mirístico na reação, observamos não só o aumento da nanopartícula para um diâmetro médio de 71 nm (amostra 1Au@50AG, maior nanopartícula sintetizada). Além disso, a adição de AG promoveu a formação de “nanoestrelas” de ouro, entretanto as nanoestrelas obtidas por essa metodologia não apresentaram homogeneidade. Comprovando que a adição de um ácido graxo não só ocasionou o aumento do tamanho das nanopartículas, mas também influenciou em sua morfologia.

Com base em nossos estudos, acreditamos que, de fato, o ácido mirístico adicionado na reação consome parte do KOH necessário para a formação das espécies de Au(0) na reação (Tabela 4). Como consequência, a síntese levará a formação de nanopartículas com tamanhos médios maiores, como se utilizássemos menos base no meio.^{66,117}

Figura 43 Imagens de MET das amostras (a) sem AG, (b) 1Au@10AG, (c) 1Au@30AG, (d/e) 1Au@40AG e (f) 1Au@50AG.



Fonte: Próprio autor.

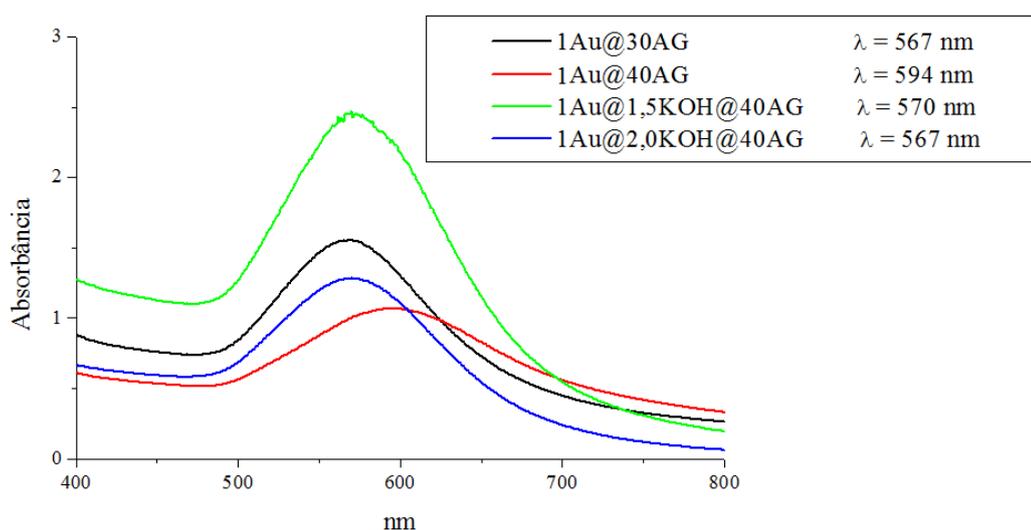
Também houve especulações sobre uma possível ação estabilizadora do ácido graxo através da função carboxila que poderia interagir com o ouro estabilizando a nanopartícula. Além disso, íons carboxilato poderiam interagir com a superfície da partícula, bloqueando certas facetas, o que leva a formação de estruturas anisotrópicas, porém não de forma homogênea. Para verificar isso, realizamos uma série de testes, em que o primeiro deles mantemos a concentração de ácido graxo e ouro constantes e aumentamos a concentração de KOH (Tabela 5).

Tabela 5 – Relação entre quantidade de matéria de KOH no meio, Razão molar n_{AG}/n_{Ouro} , Razão molar n_{AG}/n_{Ouro} em (10^{-5} mol) e ressonância de plásmon (nm).

Amostra	n_{KOH}	n_{AG}/n_{Au}	n_{AG}/n_{KOH}	λ (nm)
1Au@30AG	10	30	15	567
1Au@40AG	10	40	20	594
1Au@1,5KOH@40AG	15	40	14	570
1Au@2,0KOH@40AG	20	40	10	567

Para tanto, tomamos como ponto de partida de comparação os coloides 1Au@30AG, que contem nanopartículas quase esféricas, e o coloide 1Au@140AG, que possui nanopartículas na forma de estrelas (Figura 43). Repetimos então a reação 1Au@40AG, porém aumentando a concentração de KOH, gerando os coloides 1Au@1,5KOH@40AG e 1Au@2,0KOH@40AG de coloração e espectro de absorção no UV-vis semelhantes ao 1Au@30AG (Figura 45), e sua morfologia se mostrou irregular, entretanto, com pequenas pontas irregulares em relação a amostra 1Au@40AG (Figura 46).

Figura 45 – Espectro de Absorção de Ultravioleta Visível comparativo entre as amostras 1Au@30AG, 1Au@40AG, 1Au@1,5KOH@40AG e 1Au@2,0KOH@40AG.

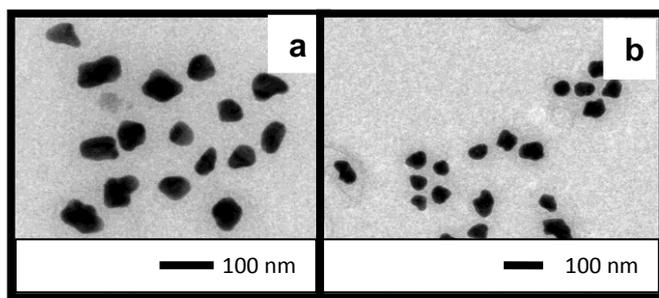


Fonte: Próprio autor.

Para terminar nosso estudo comparamos as imagens de MET das amostras 1Au@1,5KOH@40AG e 1Au@2,5KOH@40AG (Figura 46) e confirmamos que a morfologia é muito semelhante a da amostra 1Au@40AG, com pequenas pontas irregulares, como pode ser observado comparando as imagens. Isso nos mostra que embora o tamanho da nanopartícula seja diretamente influenciado pelo pH do meio, a morfologia é mais influenciada pela interação direta com o ácido graxo, levando ao bloqueio de alguns pontos favorecendo o crescimento anisotrópico das nanopartículas. Acreditamos que, de certa forma, o ácido graxo atua tanto no

controle do pH do meio quanto na formação das nanopartícula, interagindo diretamente com sua superfície até mesmo durante o processo de crescimento.

Figura 46 – Imagem de MET das amostras (a) 1Au@1,5KOH@40AG e (b) 1Au@2,0KOH@40AG.



Fonte: Próprio autor.

Com esse estudo podemos ver que a quantidade de base disponível no meio é fundamental para o processo de nucleação, crescimento e estabilização das nanopartículas. Óleos com elevada acidez, podem interferir no processo de síntese e nas características do coloide obtido.

Essa nova metodologia de síntese permite-nos controlar a morfologia das nanopartículas sem a necessidade de fazer uso de uma solução “semente” e outra de crescimento para misturá-las a fim de controlar o crescimento, como descrito por Khoury e Vo-Dinh~~Erro! Indicador não definido.~~, dentre outros trabalhos^{118,54,55,56}. Fazendo uso deste método, podemos sintetizar nanopartículas esféricas e estreladas em uma única etapa, tornando possível o controle das características do coloide formado apenas controlando a concentração e relação entre o ácido graxo e o KOH. Contudo, este método ainda apresenta algumas limitações quanto ao diâmetro e homogeneidade das nanopartículas e nanoestrelas formadas.

3.4 Síntese de nanopartículas e nanoestrelas reduzidas por citrato

Neste tópico, o citrato trissódico foi empregado como agente redutor, mas não realizamos estudos sobre a influência da acidez do óleo, como feito no item anterior, mas fizemos testes substituindo o óleo de mamona como agente dispersante pelo seu respectivo ácido graxo, o ácido ricinoleico.

Para a análise desse estudo, dividiremos os resultados em dois grupos:

1) **Grupo I**, sínteses contendo $2,55 \times 10^{-5}$ mol de Au no meio reacional (com exceção da amostra 2Au@3,5Citrat., na qual foi adicionado $5,08 \times 10^{-5}$ mol de Au) e que apresentam comprimento de onda máximo de absorção entre 400 e 800 nm (dados na Tabela 6 e na Figura 47, respectivamente);

2) **Grupo II**, sínteses contendo $5,10 \times 10^{-5}$ mol de Au e que apresentam comprimento de onda máximo de absorção entre 400 e 1000 nm (dados na Tabela 7 e na Figura 48, respectivamente).

Tabela 6 – Relação entre quantidade de ouro e citrato ($\times 10^{-5}$ mol) e comprimento de onda máximo de absorção de plásmon das amostras de 1Au@0,5Citrat a 1Au@10,0Citrat e 2Au@3,5Citrat.

Amostra	$n_{\text{(citrato)}}$	$n_{\text{(citrato)}/n_{\text{Au}}}$	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	Diâmetro (nm)
1Au@0,5Citrat ^a	1,70	0,67	-	629	54±12*
1Au@1,0Citrat ^a	3,40	1,33	-	583	59±9
1Au@3,5Citrat ^a	11,9	4,67	-	532	12±4
1Au@5,0Citrat ^a	17,0	6,67	-	531	14±4
1Au@10,0Citrat ^a	34,0	13,33	-	531	-
2Au@3,5Citrat ^b	11,9	2,33	-	627	60±14*

^a $n_{\text{Au}} = 2,55 \times 10^{-5}$ mol ^b $n_{\text{Au}} = 5,1 \times 10^{-5}$

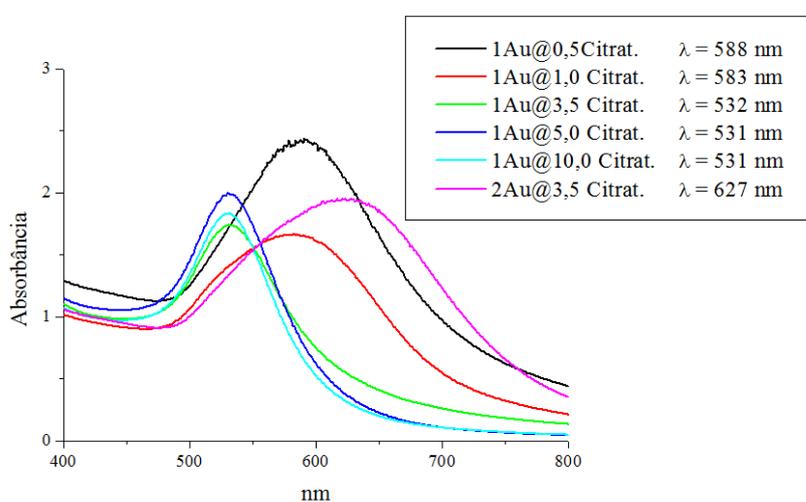
Tabela 7 – Relação entre quantidade de ouro e citrato ($\times 10^{-5}$ mol) e ressonância comprimento de onda máximo de absorção de plásmon das amostras de 2Au@1,0Citrat a 2Au@2,5Citrat.

Amostra	$n_{\text{(citrato)}}$	$n_{\text{(citrato)}/n_{\text{Au}}}$	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	Diâmetro (nm)
2Au@1,0Citrat.	3,4	0,67	518	750	200±45
2Au@1,5Citrat.	5,1	1,00	520	724	117±27
2Au@2,0Citrat.	6,8	1,33	526	800	124±25
2Au@2,5Citrat.	8,5	1,67	526	700	98±25
2Au@3,0Citrat.	10,2	2,00	528	718	96±14

^a $n_{\text{Au}} = 5,1 \times 10^{-5}$ mol

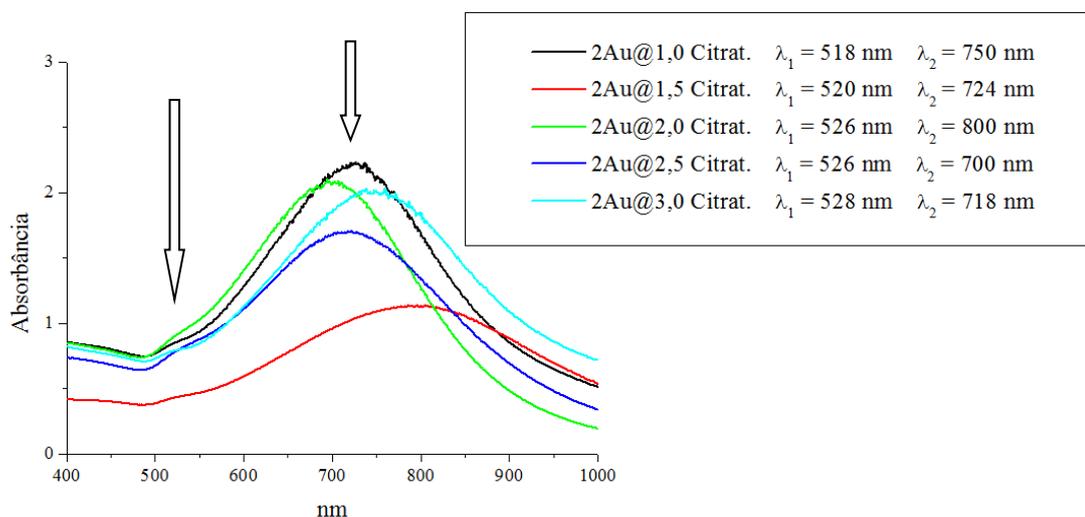
Para o Grupo I, a partir dos deslocamentos do pico máximo de absorção de ressonância de plásmo das amostras (Figura 47), notamos que, em ambos os grupos, à medida que a concentração de agente redutor no meio aumenta, o $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção foi deslocado para a esquerda, configurando a diminuição do diâmetro médio das nanopartículas. Assim como aconteceu para a maior parte das reações onde utilizamos KOH como agente redutor.

Figura 47 – Espectro de Absorção de Ultravioleta Visível comparativo das amostras de 1Au@0,5Citrat a 1Au@10,0Citrat e 2Au@3,5Citrat.



Fonte: Próprio autor.

Figura 48 – Espectro de Absorção de Ultravioleta Visível comparativo das amostras de 2Au@1,0Citrat a 2Au@2,5Citrat.

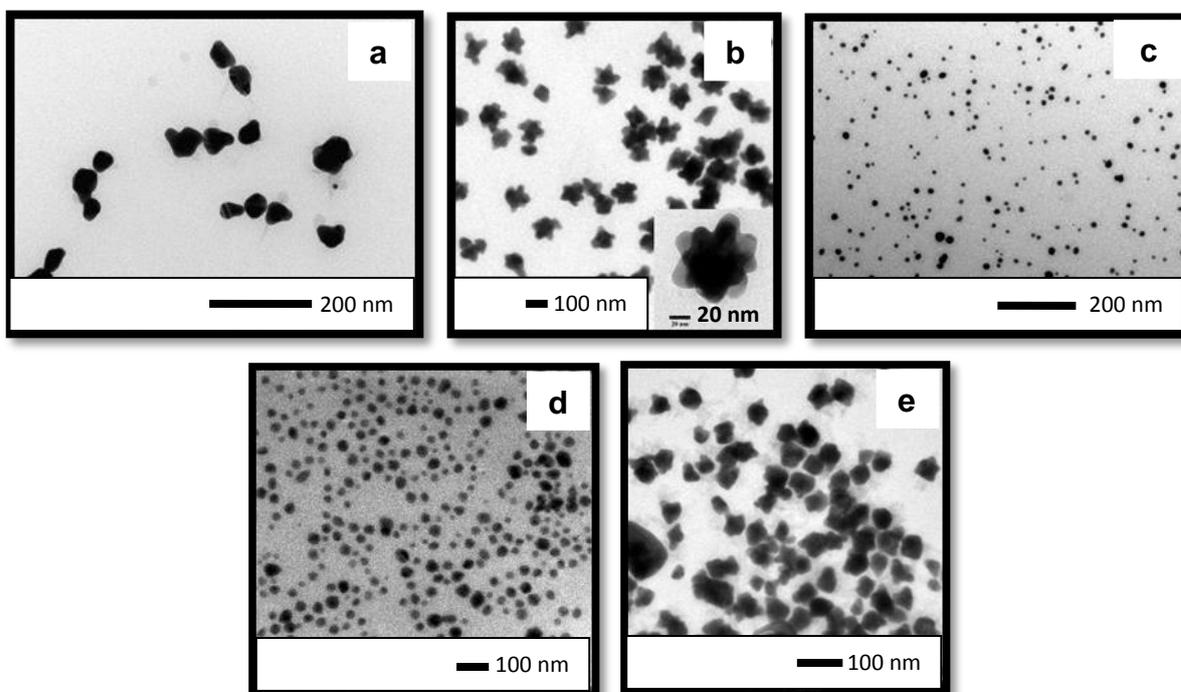


Fonte: Próprio autor.

Entretanto, no Grupo II (Figura 48), foi observado o aparecimento de uma segunda banda no espectro de ressonância de plásmon das nanopartículas, bem discreta, porém constante, em todas as análises. Essa segunda banda pode configurar morfologias anisotrópicas, como bastões e nanoestrelas ou uma distribuição bimodal de nanopartículas esferoidais.

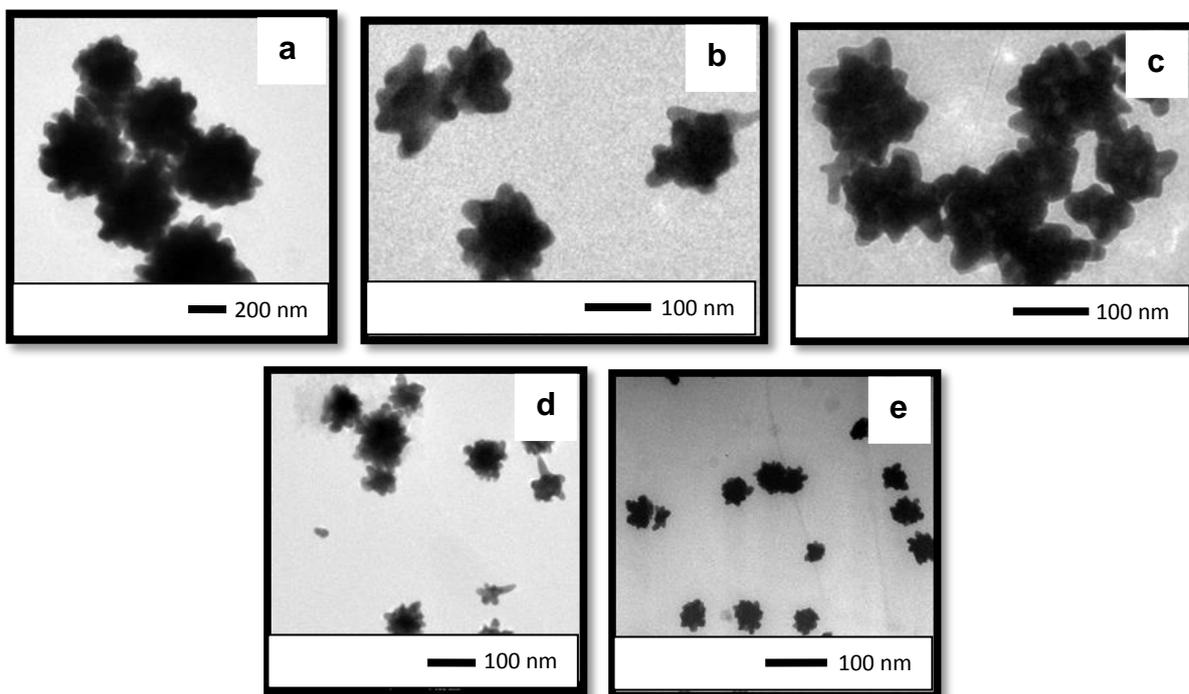
Imagens de MET (Figuras 49 e 50) auxiliaram na avaliação das alterações no tamanho e morfologia das nanopartículas obtidas, constatando-se a diminuição do seu diâmetro médio com o aumento da concentração de citrato no meio. Onde o diâmetro médio variou entre 12 a 200 nm. Em concentrações muito baixas de citrato foi observado ainda, que além de diâmetros maiores, as nanopartículas tiveram sua morfologia alterada de nanoesferas para nanoestrelas. Contudo, diferente da metodologia anterior, as nanoestrelas formadas apresentaram diâmetros muito maiores, em alguns casos, chegando a 200 nm, além de apresentarem “pontas” maiores, em maior número e mais homogêneas, o que é um resultado muito interessante para aplicações, uma delas, por exemplo, para produção de substratos SERS ativos.

Figura 49 – Imagens de MET das amostras (a) 1Au@0,5Citr., (b) 1Au@1,0Citr., (c) 1Au@3,5Citr., (d) 1Au@5,0Citr. e (e) 2Au@3,5Citr.



Fonte: Próprio autor.

Figura 50 Imagens de MET das amostras (a) 2Au@1,0Citrat., (b) 2Au@1,5Citrat., (c) 2Au@2,0Citrat., (d) 2Au@2,5Citrat. e (e) 2Au@3,0Citrat.



Fonte: Próprio autor.

Comparando os Grupos I e II é possível observar que no grupo I as nanopartículas são menores (Figura 49) e a amostra 1Au@1,0Citrat, em particular, possui forma estrelada (Figura 49b). Cabe ressaltar, que essa última, apesar do formato de estrela, não se observa a formação de uma segunda banda de absorção no espectro de absorção na região do Uv-vis (Figura 50). Isso pode ser explicado pelo fato das pontas serem muito pequenas e não se verifique diferenciação suficiente de ressonância para que apareça no espectro. Por outro lado, as amostras do Grupo II (Figura 48) apresentam duas bandas de absorção, característica de nanopartículas na forma de estrelas^{118,119}, mostrando que as pontas dessas estrelas já estão mais acentuadas, i.e. o suficiente para se observar a presença de uma absorção relativo a um plasmon ressonante específico na nanoestrela.

Neste método de síntese foi observado a mesma tendência de influência das concentrações de ouro e agente redutor no meio reacional no processo de nucleação e crescimento das nanopartículas, que nas reações onde se usou KOH com agente indutor de redução. No Grupo II, ao aumentarmos a concentração de

ouro no meio reacional, mesmo em proporções iguais de ouro/citrato, as nanopartículas formadas apresentaram diâmetros muito maiores que as do Grupo I, além disso foram formadas estrelas com pontas mais representativas.

Cabe destacar que independentemente do método empregado, a quantidade de óleo de mamona não foi alterada nas reações, então quando aumentamos as concentrações de ouro e agente redutor no meio, estamos diminuindo também a razão de óleo em relação a essas soluções. Ou seja, estamos restringindo o “espaço” de reação (concentrando). Isso faz com que os reagentes fiquem confinados em uma determinada região, o que pode levar ao aumento da força iônica, que desestabilizaria as nanopartículas. Que também é uma estratégia para se forçar o crescimento de nanopartículas nas etapas de nucleação e crescimento para formar nanopartículas com núcleos e pontas maiores.

O mecanismo de crescimento dessas nanoestrelas ainda não está bem elucidado, mas acredita-se que podemos estar diante de uma aglomeração de nanopartículas de forma controlada gerando nanopartículas maiores na forma de estrelas a partir de nanoesferas menores.

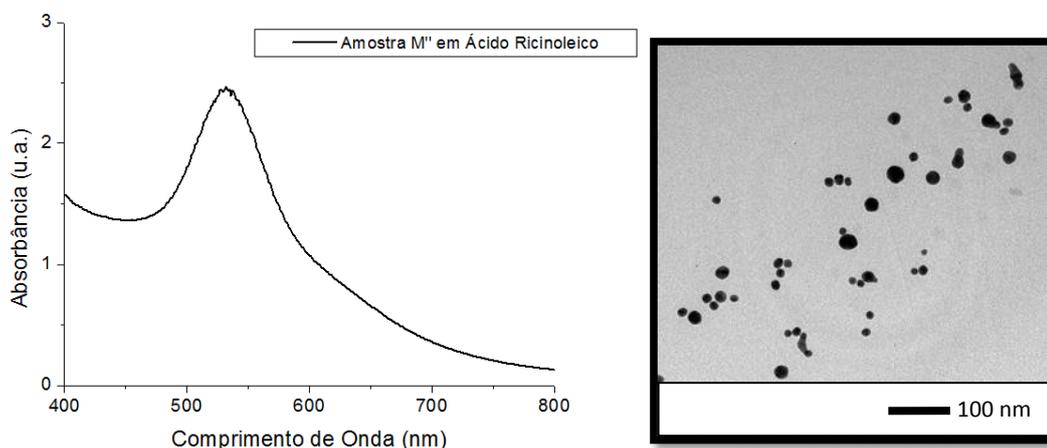
3.5 Síntese de nanopartículas em ácido ricinoleico em presença de citrato

A fim de estudar melhor o papel da estrutura molecular do óleo de mamona no processo de formação do coloide, fizemos o teste de substituição do óleo de mamona pelo ácido ricinoleico. O ácido se mostrou muito eficaz na estabilização das nanopartículas de ouro quando usamos o citrato como agente redutor. Foram formadas nanopartículas com comprimento máximo de absorção de 532 nm (Figura 51) e de coloração púrpura, o que indica nanopartículas esféricas e estáveis.

Para esse teste a reação foi realizada nas mesmas condições de síntese que a amostra 1Au@5,0Citrato. Os resultados apontam que o ácido ricinoleico se mostrou tão eficiente quanto o óleo de mamona na estabilização das nanopartículas. O que não ocorreu para ácidos graxos oriundos de outros óleos vegetais. Também realizamos um teste usando uma mistura de ácidos graxos do óleo de soja e não conseguimos sintetizar nanopartículas estáveis. Essa é mais uma evidência de que

o grupo OH presente no carbono-12 da cadeia do ácido ricinoleico tem papel importante na estabilização do coloide, i.e. das nanopartículas no meio.

Figura 51 – Espectro de UV-vis e imagem de MET da amostra estabilizada em ácido ricinoleico.



Fonte: Próprio autor.

3.6 Aplicação em SERS

Como discutido ao longo do manuscrito, o objetivo deste trabalho é desenvolver nanoestrelas de ouro e verificar a existência do efeito SERS em nosso sistema. Assim, após estabelecer a metodologia e comprovar a síntese de nanoestrelas de ouro através das devidas caracterizações, iremos verificar sua aplicabilidade.

Inicialmente fizemos apenas um teste preliminar com a amostra 1Au@1,0Citrat., uma das menores nanoestrelas que sintetizamos, pois caso esta amostra apresente efeito SERS, podemos inferir que as demais também apresentarão e seguindo a literatura¹¹⁸, o efeito será ainda mais intenso nas outras amostras devido ao maior diâmetro das pontas. Também utilizamos para os testes a amostra 2Au@2,5Citrat., que foi sintetizada pelo mesmo método que a amostra 1Au@5,0Citrat., entretanto é constituída de nanopartículas esféricas e ainda fizemos a análise usando apenas óleo de mamona, para nos servir de referência.

Com o objetivo de obter uma matriz sólida que possa dispersar nanopartículas de ouro, sendo passível de ser empregada como substrato SERS ativo, empregou-se óleo de mamona hidrogenado (OMH), que se mistura muito bem com o óleo de mamona (OM), quando fundido e, dentro de uma razão de combinação OM/OMH, a mistura pode solidificar a temperatura ambiente. Assim, os coloides de ouro dispersos em óleo de mamona foram misturados com óleo de mamona hidrogenado para a obtenção de coloides sólidos de nanopartículas de ouro dispersos numa mistura óleo de mamona/óleo de mamona hidrogenado e se apresenta no estado sólido a temperatura ambiente, com aspecto de uma parafina, na figura 52, há uma imagem ilustrativa da pastilha.

Figura 52 – Imagem de uma pastilha contendo OM/OMH e nanoestrelas de ouro.



Fonte: Próprio autor.

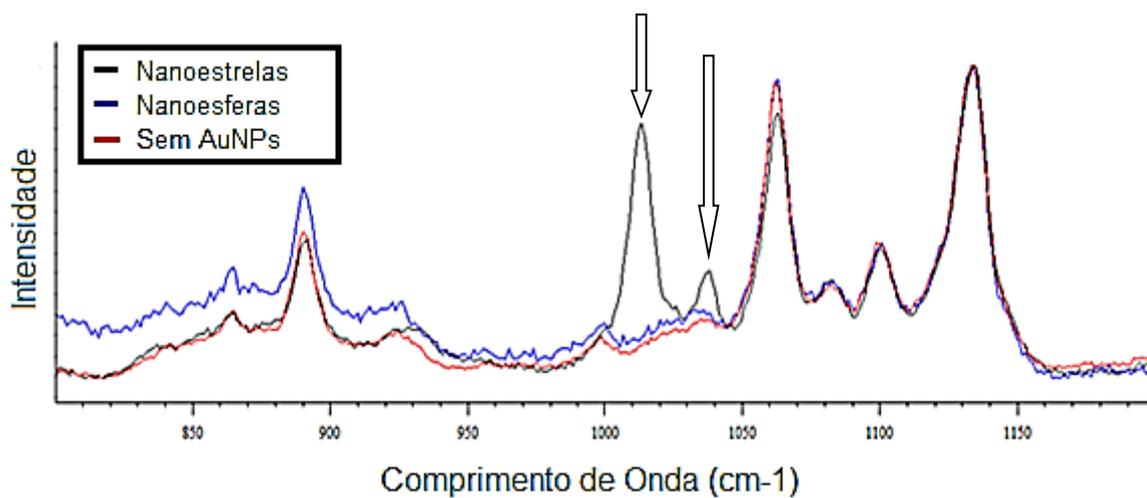
Ao analisarmos uma sonda de piridina adsorvida em uma pastilha produzida pela mistura do coloide sintetizado com óleo de mamona hidrogenado, verificamos que nem o óleo de mamona puro e nem as nanopartículas esféricas apresentaram os picos característicos da piridina (1014 cm^{-1} e 1038 cm^{-1}), lembrando que a concentração da piridina na solução utilizada para produzir a sonda foi de $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a potência do laser do espectrômetro Raman foi de 0,5%, para se assemelhar a uma solução de concentração muito baixa, que normalmente não pode ser analisada por espalhamento Raman, devido à baixa concentração.

Contudo ao analisarmos a sonda adsorvida na pastilha com nanoestrelas, o sinal referente à piridina apareceu no espectro e de forma muito expressiva, configurando o aumento do sinal Raman por interação com uma superfície, confirmando a existência do efeito SERS em nosso sistema (Figura 53).

Agora já estão sendo realizadas análises de Raman das demais amostras, onde serão avaliados outros parâmetros, como concentração, tempo, temperatura,

etc. A partir desse teste outros trabalhos foram e estão sendo realizados junto ao grupo para a avaliação do uso desse material como possível substrato SERS ativo.

Figura 53 – Espectro Raman comparativos de uma sonda de piridina adsorvida em uma pastilha de óleo de mamona hidrogenado contendo nanoestrelas de ouro (linha preta), nanopartículas de ouro (linha azul) e óleo de mamona puro (linha vermelha).



Fonte: Próprio autor.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 Considerações finais

O estudo de nanopartículas anisotrópicas tem ganho muito destaque no meio científico, em especial, a partir de 2008, com o desenvolvimento da síntese controlada de nanoestrelas e a constatação do aumento do efeito SERS e da possibilidade de seu uso em biomarcação, muitos pesquisadores voltaram seus olhos para esse tipo de morfologia, visando os grandes benefícios que estes sistemas podem acarretar, como por exemplo, aumentar a sensibilidade de espectrômetros Raman.

Neste trabalho procurou-se aperfeiçoar a síntese de nanopartículas de ouro em óleo de mamona, levando a síntese de nanoesferas e nanoestrelas de ouro e verificar a presença de efeitos SERS nos sistemas desenvolvidos. E além disso analisar os efeitos das concentrações de ouro e agente redutor no meio sobre o processo da nucleação e crescimento das nanopartículas, para a partir daí se procurar um melhor controle do método de síntese para obter nanopartículas com morfologias e tamanhos diferentes, possibilitando sua aplicação em diversas áreas, utilizando o mesmo método de reação.

Através desses estudos verificou-se que, para nanopartículas reduzidas por KOH, quando existem proporções ótimas entre ouro e agente redutor no meio para a produção de nanopartículas estáveis. Onde desvios das condições ideais levam à aglomeração das nanopartículas. Verificamos ainda que de forma geral, concentrações altas de agente redutor diminuem o diâmetro médio das nanopartículas, entretanto favorece a formação de grandes aglomerados, deslocando o pico máximo de absorção no UV-vis. E baixas concentrações de agente redutor favorecem o aumento do tamanho médio das nanopartículas. E que altas concentrações de ouro no meio levam a produção de nanopartículas anisotrópicas, mas dependendo das razões ouro/agente redutor também pode favorecer a formação de grandes aglomerados. Uma alternativa para se obter nanopartículas esféricas com diâmetro médio em torno de 10-15 nm através desta metodologia é centrifugar o coloide e retirar o sobrenadante, que conterá as nanopartículas esféricas de diâmetros inferiores, que não decantam por

apresentarem maior movimento browniano. E os aglomerados decantarão, formando precipitados depositados no fundo do tubo. Mas para a formação de nanoestrelas esse não é o melhor método. Obtivemos melhores resultados em termos de produção de nanoestrelas utilizando KOH como agente redutor quando adicionamos ácido mirístico à reação, em especial na proporção de 40:1 de AG: Au.

De forma geral as nanopartículas reduzidas por citrato apresentaram maior estabilidade e controle de tamanho e morfologia, em especial para nanoestrelas. Onde obtivemos nanoestrelas bem definidas e estáveis com diâmetros que variam entre 54 e 200 nm. Quanto a influência das variações na concentração de ouro e agente redutor, observamos que o aumento da concentração de agente redutor diminui o diâmetro médio das nanopartículas e que maiores concentrações de ouro aumentam o seu diâmetro e não foi observado formação de grandes aglomerados nas condições de síntese utilizadas.

O ácido ricinoleico também se mostrou um bom agente de dispersão e estabilização para as nanopartículas, embora as nanopartículas tenham apresentado alto índice de polidispersividade e formação de alguns aglomerados, o seu diâmetro médio foi de 12 nm se mostrou bem estável, com nanopartículas esféricas bem definidas. Outro fator importante foi a possibilidade de redispersão sem perda das propriedades das nanopartículas, o que é importante para aumentar as possibilidades de aplicação.

O modelo de crescimento de nanoestrelas apresentado é semelhante aos descritos na literatura, onde no modelo mediado por semente, são formados núcleos de ouro e ao ser adicionada a solução de crescimento as partículas de ouro serão reduzidas lentamente e depositadas na superfície do núcleo da nanopartículas. Em nosso modelo ocorre o mesmo fenômeno, entretanto a formação do núcleo e das partículas a serem depositadas se dá no meio reacional, em um único passo de síntese, apenas pelo controle da concentração de agente redutor no meio *in situ*, de forma direta ou por meio da adição de um agente que funcionará como regulador do pH do meio.

Foi desenvolvido ainda um método de imobilização dessas nanopartículas, de síntese também muito simples e de resultado muito satisfatório, possibilitando a

produção das sondas para análise de espalhamento Raman que realizamos, além de possibilitar outras aplicações.

Além disso, um dos principais objetivos do trabalho que era aplicar nosso sistema em espectroscopia Raman pelo efeito SERS foi alcançado e verificou-se que as nossas nanoestrelas apresentam efeito SERS bastante expressivo, tornando possível analisar moléculas com alto grau de diluição.

A metodologia de síntese descrita neste trabalho é uma rota verde, que pode produzir nanopartículas esféricas e nanoestrelas de ouro, realizada em apenas uma etapa, sendo mais simples que grande parte dos trabalhos descritos na literatura, até então. Utilizando um meio dispersante orgânico, biocompatível, o óleo de mamona, que lhe conferiu alto grau de estabilidade e propriedades bastante diferenciadas a esse sistema. Não havendo a necessidade de se adicionar soluções de crescimento ou soluções semente, utilizando poucos reagentes que não precisam de grandes cuidados para manuseio, descarte ou purificação, barateando e simplificando a síntese. Além de utilizarmos reagentes não tóxicos, como o óleo de mamona, por exemplo, que ainda oferece mais o diferencial de ser uma cultura típica na região nordeste, o que pode incentivar o desenvolvimento econômico do local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] TOMA, H. E.; *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século*, São Paulo: oficina de textos, 2004.
- [2] SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, TIMOTHY A.; *Princípios de análise Instrumental*, trad. Ignez Caracelli et al., 5ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [3] NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A.; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 26, 2005.
- [4] JAIN, P. K., LEE, K. S., EL-SAYED, I. H., EL-SAYED, M. A.; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 14, 2006.
- [5] THOMAS, P. J.; *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, 108, 493–506, 2012.
- [6] WANG, Y., HERRON, N.; *Journal of Physics Chemistry*, 91, 19, 5005-5008, 1987.
- [7] WANG, Y., GUNASEKARAN, S.; *J. Nanopart Res.*, 14:1200, 2012.
- [8] MARAMBIO-JONES, C., HOEK, E. M. V.; *J. Nanopart Res.*, 12:1531–1551, 2010.
- [9] 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.
- [10] ATKINS, P., OVERTON, T., ARMSTRONG, F., WELLER M., ROURKE, J.; *Química Inorgânica*, 4 Ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2008.
- [11] QU, Y., CHENG, R., SU, Q., DUAN, X.; *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 16730–16733, 2011.
- [12] INAYAT, S. B., HUSSAIN, M. M.; *Applied Nanoscience*, Publicado online em 8 de Julho de 2012.
- [13] YUAN, H. et al.; *Nanotechnology*, 23, 075102, 2012.
- [14] YUAN, H. et al.; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 8, 1355–1363, 2012.
- [15] BANERJEE, A., YADAV, A.; *Applied Nanoscience*, Publicado online em 11 de Setembro de 2012.
- [16] PISSUWAN, D., NIIDOME, T., CORTIE, M. B.; *Journal of Controlled Release*, 149, 65–71, 2011.
- [17] KUMAR, A. et al.; *Nature Materials*, 7, 236-241, 2008.

-
- [18] LIM, S., GUNASEKARAN, S., IMM, J.; *Journal of Food Science*, Vol. 77, Nº 9, 2012.
- [19] SHAMELI, K. et al.; *International Journal of Nanomedicine*, 5, 573–579, 2010.
- [20] MUELLER, M. et al.; *Langmuir*, 28, 9168–9173, 2012.
- [21] WHEELER, D. A. et al.; *Chemical Physics Letters*, 543, 127–132, 2012.
- [22] TRIGARI, S. et al.; *J. Mater. Chem.*, 21, 6531–6540, 2011.
- [23] GIORGETTI, E. et al.; *Phys. Status Solidi B*, 249, No. 6, 2012.
- [24] ALLGEYER, E. S., PONGAN, A., BROWNE, M., MASON, M. D.; *Nano Lett.*, Vol. 9, Nº. 11, 2009.
- [25] HU, J., WANG, Z., LI, J.; *Sensors*, 7, 3299-3311, 2007.
- [26] RODRÍGUEZ-OLIVEROS, R., SÁNCHEZ-GIL, J. A.; *Optics Express*, Vol. 20, No. 1, 621-626, 2012.
- [27] CUENYA, B. R.; *Thin Solid Films*, 518, 3127–3150, 2010.
- [28] HVOLBÆK, B. et al.; *Nanotoday*, Vol. 2, Nº. 4, 2007.
- [29] MOSHFEGH, A. Z.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 233001, 2009.
- [30] CORMA, A., GARCÍA, H.; *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2096–2126, 2008.
- [31] Hervés, P. et al.; *Chem. Soc. Rev*, 41, 5577–5587.,2012.
- [32] ZARBIN, A. J. G.; *Quim. Nova*, 30(6), 1469, 2007.
- [33] LIZ-MARZÁN, L. M.; *Materials Today*, 7, 26, 2004.
- [34] BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. J.; *Appl. Phys*, 30, 120.1959.
- [35] HASHMI, A. S. K., HUTCHINGS, G. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 7896 – 7936, 2006.
- [36] SILVA, E. C. da; *Síntese e Propriedades Ópticas de Sistemas Coloidais Contendo Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2008.
- [37] MORTIER, T.; *Doctoral Thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2006.
- [38] KUMAR, K. S.; KUMAR, V. B.; PAIK, P.; *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanoparticles*, 2013.
- [39] SILVA, E. Z. da; *Nanociência: A próxima grande ideia?*, Revista USP, São Paulo, n.76, p. 78-87, dezembro/fevereiro 2007-2008.
- [40] JAIN, P. K.; EL SAYED, I. H.; EL SAYED, M. A.; *Nano Today*, 2, 18, 2007.
- [41] TOMA, H. E., BONIFÁCIO, L. DA S.; *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 5, 897-900, 2005.

-
- [42] BONIFÁCIO, L. DA S; *Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro: Uma Abordagem Química*, Dissertação de Mestrado; São Paulo, Brasil, 2007.
- [43] BURDA, C., CHEN X., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M. A.; *Chemical Reviews*, Vol. 105, No. 4, 2005.
- [44] MURPHY, C. J. ET AL.; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 29, 2005.
- [45] LIZ-MARZÁN, L. M.; *Langmuir*, Vol. 22, No. 1, 33, 2006.
- [46] PÉREZ-JUSTE, J., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZÁN, L. M., MULVANEY, P.; *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1870–190, 2005.
- [47] JAIN, P. K., EL-SAYED, M. A., *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 12, 2008.
- [48] PILENI, MARIE-PAULE; *Nature Materials*, Vol. 2, 2003.
- [49] PILENI, MARIE-PAULE; *Nature Materials*, Vol. 2, 2003.
- [50] PÉREZ-JUSTE, J. et al.; *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1870–1901, 2005.
- [51] KHOURY, C. G.; VO-DINH; *J. Phys. Chem. C*, 112, 18849–18859, 2008.
- [52] KUMAR, S. P.; PASTORIZA-SANTOS, I.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, B.; ABAJO, G. F. J. DE; LIZ-MARZAN, L. M.; *Nanotechnology*, 015606, 19, 2008.
- [53] HYON-MIN, S.; WEI, Q.; ONG, Q. K.; WEI, A.; *ACS Nano*, Vol. 4, No. 9, 5163–5173, 2010.
- [54] DONDAPATI, S. K.; SAU, T. K.; HRELESCU, C.; KLAR, T. A.; STEFANI, F. D.; FELDMANN, J.; *ACS Nano*, Vol. 4, No. 11, 6318–6322, 2010.
- [55] HUANG, X.; QI, X.; HUANG Y.; LI, S.; XUE, C.; GAN, C. L.; BOEY, F.; ZHANG, H.; *ACS Nano*, Vol. 4, No. 10, 6196–6202, 2010.
- [56] XIE, J.; ZHANG Q.; LEE, J. Y.; WANG, D. I. C.; *ACS Nano*, Vol. 2, No. 12, 2473–2480, 2008.
- [57] RODRÍGUEZ-LORENZO, L.; LVAREZ-PUEBLA, R. A. A.; ABAJO, F. J. G. DE; LIZ-MARZÁN, L. M.; *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, No. 16, 7336–7340, 2010.
- [58] NGUYEN, T. B. et. al. ; *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 025016, 2012.
- [59] FARIA, D. L. A. DE, TEMPERINI, M. L. A., SALA, O.; *Quím. Nova*, vol.22, Nº. 4, 1999.
- [60] SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A.; *Quím. Nova*, vol.29, Nº. 4, 2006.

-
- [61] HAO, F.; NEHL, C. L.; HAFNER, J. H.; NORDLANDER, P.; *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 3, 2007.
- [62] HRELESCU, C., SAU, T. K., ROGACH, A. L., JÄCKEL, F., LAURENT, G., DOUILLARD, L., CHARRA, F.; *Nano Lett.*, 11, 402–407, 2011.
- [63] SU, Q., MA, X., DONG, J., JIANG, C., QIAN, W.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1873–1879, 2011.
- [64] SCHÜTZ, M., STEINIGEWEG, D., SALEHI, M., KÖMPEB, K., SCHLÜCKER, S.; *Chem. Commun.*, 47, 4216–4218, 2011.
- [65] LI, M. et. al.; *Nanotechnology*, 23, 115501, 2012.
- [66] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J.; *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55 – 75, 1951.
- [67] WENDER, H.; MIGOWSKI, P.; FEIL, A. F.; OLIVEIRA, L. F. DE; PRECHTL, M. H. G.; LEAL, R.; MACHADO, G.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 13552–13557, 2011.
- [68] VANECHT, E. ET. AL.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 5662–5671, 2012.
- [69] WENDER, H.; OLIVEIRA, L. F. DE; FEIL, A. F.; LISSNER, E.; MIGOWSKI, P.; MENEGHETTI, M. R.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J.; *Chem. Commun.*, 46, 7019–7021, 2010.
- [70] WENDER, H.; ANDREAZZA, M. L.; CORREIA, R. R. B.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J.; *Nanoscale*, 3, 1240–1245, 2011.
- [71] ZAMIRI, R., ZAKARIA, A.; AHANGAR, H. A.; SADROLHOSSEINI, A. R.; MAHDI, M. A.; *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 4764-4770, 2010.
- [72] ZAMIRI, R.; ZAKARIA, A.; ABBASTABAR, H.; DARROUDI, M.; HUSIN, M. S.; MAHDI, M. A.; *International Journal of Nanomedicine*, 6, 565–568, 2011.
- [73] Synthesis and Processing of Nano Powders. Disponível em <http://www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/synthesis_and_processing_of_nano.htm>. Acessado em 19 de julho de 2013.
- [74] LIZ-MARZÁN, L. M; LADO-TOURIÑO, I; *Langmuir*, 12, 3585, 1996.
- [75] DUPONT, J.; ET AL.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4228, 2002.
- [76] WILCOXON, J. P.; WILLIAMSON, R. L.; BAUGHMAN, R. L. R.; *J. Chem. Phys.*, 98(12), 9933, 1993.
- [77] LIZ-MARZÁN, L. M.; GIERSIG, M.; MULVANEY, P.; *Langmuir*, 12, 4329, 1996.
- [78] ZHENG, N.; STUCKY, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 14278-14280, 2006.

-
- [79] SILVA, M. G. A. da; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, 2008.
- [80] JACOB, D. G.; BISHNU, P. K.; EUGENE, R. J.; *Am. Chem. Soc*, 129, 11653, 2007.
- [81] GOULD, P.; *Mater. Today*, 7(2), 36, 2004.
- [82] AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3805–3821, 2009.
- [83] DUPONT, J.; MENEGHETTI, M. R.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18, 54–60, 2013.
- [84] MAFUNÉ, F.; KOHNO, J.; TAKEDA, Y.; KONDOW, T.; *J. Phys. Chem. B*, 106, 31, 7575-7577, 2002.
- [85] MAFUNÉ, F.; KOHNO, J.; TAKEDA, Y.; KONDOW, T.; *J. Phys. Chem. B*, 104, 9111-9117, 2000.
- [86] FARADAY, M.; *Philos. Trans. R. Soc.*, 145, 1857.
- [87] BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commum*, 801-802, 1994.
- [88] WHITESIDES, G. M. et al., *Science*, 295, 2418-2421, 2002.
- [89] CAO, L.Y.; ZHU, T.; LIU, Z.F.; *J.I of Colloid. and Interf. Scienc.*, 293, 69, 2006.
- [90] GOLE, A.; MURPHY, C.J.; *Chem. of Mater.*, 16, 3633, 2004.
- [91] JANA, N.R.; GEARHEART L.; MURPHY, C.J.; *Adv. Mater.*, 13, 1389, 2001.
- [92] JANA, N.R.; MURPHY, C.J.; *Adv. Mater*, 14, 80, 2002.
- [93] GOU, L.F.; MURPHY, C.J.; *Chem. of Mater.*, 17, 3668, 2005.
- [94] YE, X. et. al.; *ACS Nano*, Vol. 6, Nº. 3, 2804–2817, 2012.
- [95] YE, X. et. al.; *Nano Lett.*, Aceito em 01 de abril de 2013.
- [96] KRICHEVSKI, O.; MARKOVICH, G.; *Langmuir*, 23, 1496-1499, 2007.
- [97] MANDALA, A.; MEDA, V.; ZHANG, W.J.; FARHAN, K.M.; GNANAMANI, A.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 191– 196, 2012.
- [98] MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V.; *J. Nanopart. Res.*, 12, 1531–1551, 2010.
- [99] RAJ, K. J. A.; VISWANATHAN, B.; *Indian Journal of Chemistry*; Vol. 50A, 176-179, 2011.
- [100] RAJ, K. J. A.; VISWANATHAN, B.; *Bulletin of the Catalysis Sociey of Infias*, 9, 6-12, 2011.

-
- [101] SUN, M.; YU, H.; YANG, W.; QI, L.; YANG, F.; YANG, X.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 350, 91–100, 2009.
- [102] Sapra, S.; Rogach, A. L.; Feldmann, J.; *J. Mater. Chem.*, 16, 3391–3395, 2006.
- [103] SILVA, E.C. da; SILVA, M. G. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MACHADO, G.; ALENCAR, M. A. R. C.; HICKMANN, J. M.; MENEGHETTI, M. R.; *J. Nanopart.* Vol. 10, 201, 2008.
- [104] LEE, J. D.; *Química Inorgânica: Não Tão Concisa*, 5ª Ed., Editora Blucher, 1999.
- [105] TAKANO, E. H.; BUSSO, C.; GONÇALVES, E. A. L.; CHIERICE, G. O.; CATANZARO-GUIMARÃES, S. A.; CASTRO-PRADO, M. A. A. de; *Ciência Rural, Santa Maria*, v.37, n.5, 1235-1240, set-out, 2007.
- [106] SOUZA, R. F.; ALENCAR, M. A. R. C.; MENEGHETTI, M. R.; HICKMANN, J. M.; *Optical Materials*, 31, 1591–1594, 2009.
- [107] SOUZA, R. F.; ALENCAR, M. A. R. C.; SILVA, E. C. da; MENEGHETTI, M. R.; HICKMANN, J. M.; *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 201.902, 2008.
- [108] Shin, S. Y.; Kim, H. R.; Kang, S. C.; *Rev. Sul-Bras. Odontol.*, 7, 4, 445-449, 2010.
- [109] LEONARDO, M. R.; SILVA, L. A. B. da; FILHO, M. T.; BONIFACIO, K. C.; Ito, I. Y.; *Journal of Endodontics*, Vol. 27, No. 12, 2001.
- [110] Ricinoleic Acid. Disponível em <
<http://www.sreerayalaseemaalkalies.com/ricinoleic-acid.htm>>. Acessado em 19 de julho de 2013.
- [111] DIOSADY, L. L.; Processing and Industrial Uses of Castor beans and Oil; Castor Workshop Guelph, March 19, 2011. Disponível em <
<http://erieinnovation.com/downloads/diosady.pdf>>. Acessado em 19 de julho de 2013.
- [112] Production of Ricinoleic Acid. Disponível em <
http://www.niab.com/pages/id/179/Production_of_Ricinoleic_Acid>. Acessado em 19 de julho de 2013.
- [113] Caster Oil Product Applications. Disponível em <
http://mkrco.brinkster.net/castor_oil.asp>. Acessado em 19 de julho de 2013.

-
- [114] MORAIS, S. F. de A. ; SILVA, M. G. A. ; SILVA, E. C. ; MELO, A. M. F. ; PACHECO, L. H. ; MENEGHETTI, M. R.; *Revista Virtual de Química*, v. 5, p. 95-105, 2013.
- [115] SILVA, E. C. da; SILVA, M. G. A. da; MENEGHETTI, S. M. P.; MACHADO, G.; ALENCAR, M. A. R. C.; HICKMANN, J. M.; MENEGHETTI, M. R.; *J. Nanopart. Res*, 10, 201, 2008.
- [116] Scientist Live; eLab - Nanotechnology; *Gold nanostar shape of the future*. Disponível em: <http://www.scientistlive.com/European-Science-News/Nanotechnology/Gold_nanostar_shape_of_the_future/21256/>. Acesso em 29 de Julho de 2011.
- [117] SILVA, E. C. da; *Síntese e Propriedades Ópticas de Sistemas Coloidais Contendo Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2008.
- [118] SONG, H.; WEI, Q.; ONG, Q. K.; WEI, A.; *ACS Nano*; Vol. 4, No. 9, 5163–5173, 2010.
- [119] AVERITT, R. D.; SARKAR, D.; HALAS, N. J.; *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4217-4220, 1997.