



Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais

Síntese/Fabricação e caracterização de micro e nanoestruturas para aplicação na
fotônica e plasmônica.

Jamil Saade

Recife
2013



Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais

Síntese/Fabricação e caracterização de micro e nanoestruturas para aplicação na
fotônica e plasmônica.

Jamil Saade*

Tese de doutorado apresentada
ao Programa de Pós Graduação em
Ciência de Materiais da UFPE como
parte dos requisitos necessários para
a obtenção do título de doutor em
Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

*Bolsista CNPq

Recife
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Saade, Jamil.

Síntese / Fabricação e caracterização de micro e nanoestruturas para aplicação na fotônica e plasmônica / Jamil Saade. – Recife: O Autor, 2013.

133 f.: fig., tab.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araujo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2013.

Inclui referências bibliográficas.

1. Nanomateriais. 2. Colóides. 3. Plasmônica.
4. Anisotropia. I. Araujo, Cid Bartolomeu de (orientador).
II. Título.

620.5

(22. ed.)

FQ 2013-42



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

JAMIL SAADE

**“SÍNTESE/FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICRO E NANOESTRUTURAS
PARA APLICAÇÃO NA FOTÔNICA E PLASMÔNICA”**

A Banca Examinadora composta pelos Professores: CID BARTOLOMEU DE ARAÚJO, do Departamento de Física da UFPE; FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO, do Departamento de Física da UFPE; EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ, do Departamento de Física da UFPE; PAULO HENRIQUE MENEZES DA SILVA, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; e JANAÍNA VERSIANI DOS ANJOS, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; considera a Tese do candidato:

APROVADA

REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 14 de agosto de 2013.

PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAÚJO
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO
2º EXAMINADOR

PROF. EDUARDO PADRÓN HERNÁNDEZ
3º EXAMINADOR

PROFA. PAULO HENRIQUE MENEZES DA SILVA
4ª EXAMINADORA

PROF. JANAÍNA VERSIANI DOS ANJOS
5º EXAMINADOR

“Os camaradas não disseram que havia uma guerra e era necessário trazer fogo e alimento. Sinto-me disperso, anterior a fronteiras, humildemente vos peço que me perdoeis.”

(do poema “Sentimento do mundo”)

Carlos Drummond de Andrade

*Aos meus pais, Nazir Saade (in memóiriam)
e Solange do Carmo Pimenta Saade*

Agradecimentos

À Deus, sempre.

À todas as Instituições de Ensino que contribuíram para minha formação intelectual: Escola Estadual Olavo Bilac em Recreio-MG (1987-1995), CEFET em Leopoldina-MG (1996-1999), UFJF em Juiz de Fora-MG (2001-2005), Univap em São José dos Campos-SP (2006-2008) e UFPE em Recife-PE (2008-2013).

Ao meu orientador professor Cid, pela orientação, confiança e o respeito.

Ao CNPq, ao INCT de fotônica e ao PPGMT da UFPE pelo fomento à pesquisa e auxílio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Óptica Não Linear do departamento de Física e aos técnicos dos laboratórios do DF-UFPE.

Ao CETENE pela infraestrutura disponibilizada para análise das amostras.

Aos amigos Josivandro, Roberta, Bruno, Thiago, Evandro e Diego. Obrigado por me ajudarem a tornar minha vida um pouco mais tolerável. Para mim e para os outros.

Ao grande amigo Thiago Soares Xavier pela enorme compreensão e tolerância nos momentos mais difíceis. A este, quero registrar minha grande e sincera gratidão.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar colóides contendo estruturas micro e nanométricas de metais nobres (Ag e Au) para aplicações fotônicas. Tais estruturas apresentam propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas muito importantes que vêm sendo estudadas e exploradas exaustivamente desde a década passada. A produção destes colóides foi feita por três abordagens diferentes: Ablação laser em ambiente líquido (LAL), redução química na presença de agente oxidante e fotoredução utilizando LEDs de baixo custo operando na região do visível-infravermelho. Nas nanopartículas fabricadas por LAL em diferentes solventes na presença de PVP, o tamanho médio encontrado foi de 26,2 nm em água, 21,6 nm em álcool etílico e 18,7 nm em etileno glicol. As sínteses que empregaram reações de redução química e a fotoredução utilizando LEDs permitiram a sintonização das bandas de plasmons das nanopartículas variando a quantidade do precursor adicionado ao sistema e pela escolha do comprimento de onda de irradiação. A sintonizabilidade das bandas de plasmons das partículas sintetizadas por redução química foi possível na faixa de 460 a 850 nm. O tamanho médio das partículas produzidas por fotoredução foi encontrado na faixa de 30 a 150 nm dependendo do comprimento de onda do LED empregado. As frequências de ressonância dos plasmons de superfície destas partículas corresponderam aos comprimentos de onda de 475, 510, 580 e 725 nm obtidos por irradiação em 467, 475, 520 e 630 nm, respectivamente. Partículas micrométricas do tipo estrela e nanoprismas de ouro com tamanhos na faixa de 30 a 250 nm também foram preparados em etileno glicol e PVP por fotoredução com LEDs. A técnica de purificação dos colóides por centrifugação em gradiente viscoso de sacarose mostrou-se eficiente na homogeneização da dispersão de tamanhos e formas. O coeficiente de absorção de três fótons dos nanoprismas de ouro no comprimento de onda de 800 nm foi de $\approx 8,9 \times 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{W}^2$. As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho foram: Absorção UV-visível, mobilidade eletroforética, Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de elétrons e Varredura - Z (Z-Scan).

Palavras-chave: Colóides metálicos, Plásmom de Superfície Localizado, Nanopartículas anisotrópicas, Z-Scan.

Abstract

The main goal of this work was to prepare and characterize colloids containing micro- and nano-structures of noble metals (Ag and Au) for photonics applications. Such structures present very important optical, electronics and catalytical properties that have been studied and exhaustive explored since the last decade. The production of the colloids was made by three different approaches: Laser Ablation in Liquid (LAL), chemical reduction in the oxidant environment and photoreduction using narrow band and low cost LEDs emitting in the visible-infrared spectra. The nanoparticles produced by LAL in different solvents stabilized with PVP, presented the average sizes of 26,2 nm in water, 21,6 nm in ethylic alcohol and 18,7 nm in ethylene glycol. The synthesis based on chemical reduction reactions and photoreduction enable controlling of the plasmon bands of the particles by the precursor amount added to the system and by selection of the irradiation wavelength. The tunability of the resonance wavelength of the surface plasmons of the particles synthesized by chemical reduction was possible from 460 to 850 nm. The average size of the particles produced by photoreduction varied from 30 to 150 nm depending on the LED wavelength employed. The localized surface plasmon resonances of the particles in photo reduced colloids corresponded to the wavelengths of 475, 510, 580 and 725 nm obtained by irradiation at 467, 475, 520 and 630 nm, respectively. Micrometers particles of star shape and gold nanoprisms with dimensions in the range from 30 to 250 nm were also prepared in ethylene glycol and PVP by photoreduction using LEDs. The colloidal purification technique by centrifugation in sucrose viscosity gradient showed to be quite efficient for the particles size and shape homogenization. The three-photon absorption coefficient of the gold nanoprisms for optical wavelength of 800 nm was $\approx 8,9 \times 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{W}^2$. The characterization techniques employed in this work were: UV-visible absorption, electrophoresis mobility, X Ray, Transmission Electronic Microscopy (TEM), Scanning Electronic Microscopy (SEM), Electron Diffraction and Z-Scan.

Key Words: Metal colloids, Localized Surface Plasmon, Anisotropic nanoparticles, Z-Scan.

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração de um sistema coloidal.....	16
Figura 2: Evolução da estrutura de bandas eletrônicas em metais.....	22
Figura 3: Modelos da dupla camada elétrica.....	24
Figura 4: Ilustração da dupla camada de Stern.....	24
Figura 5: Interações de van der Waals.....	26
Figura 6: Interações presentes no sistema coloidal.....	27
Figura 7: Diagrama de La Mer.....	30
Figura 8: Crescimento anisotrópico de nanocristais metálicos.....	32
Figura 9: Micrografias de MEV e MET de nanopartículas.....	33
Figura 10: Ilustração das oscilações do gás de elétrons livres no metal.....	35
Figura 11: Ilustração da interação entre luz e partícula nos dois regimes.....	37
Figura 12: Ilustração de partícula metálica em meio dielétrico.....	38
Figura 13: Evolução da pluma de plasma durante ablação laser.....	43
Figura 14: Arranjo experimental da ablação laser.....	50
Figura 15: Espectro de emissão dos LEDs.....	52
Figura 16: Transmitância dos filtros ópticos.....	52
Figura 17: Dispersão angular dos LEDs de alta potência.....	53
Figura 18: LEDs de alta potência instalados.....	53
Figura 19: Gradiente de sacarose no tubo.....	55
Figura 20: Fotografia do setup de Z-Scan.....	58
Figura 21: Espectro de extinção do colóide por ablação em água.....	60

Figura 22: Cinética do colóide de prata em água.....	44
Figura 23: Medidas de extinção sequenciais.....	62
Figura 24: Cinética do colóide de prata em água e PVP.....	62
Figura 25: Eficiência de formação do colóide em PVP.....	63
Figura 26: Estabilidade coloidal do colóide de água em PVP.....	64
Figura 27: Cinética do colóide de prata em álcool e PVP.....	64
Figura 28: Cinética do colóide de prata em etileno glicol e PVP.....	65
Figura 29: Eficiência de formação do colóide de prata em diferentes meios.....	66
Figura 30: Imagens de MET e histograma correspondente.....	67
Figura 31: Difratoograma de Raios X.....	68
Figura 32: Extinção do colóide de prata por redução química.....	69
Figura 33: Ilustração das oscilações eletrônicas na superfície dos nanoprismas.....	69
Figura 34: Extinção de cinco colóides por redução química.....	70
Figura 35: Sintonizabilidade do plasmon s na redução química.....	70
Figura 36: Imagens MET colóides por redução química.....	71
Figura 37: Tempo de estabilização da cor dos colóides por redução química.....	72
Figura 38: Extinção de nanoprismas de prata simulado por DDA.....	73
Figura 39: FWHM como função da concentração de prata.....	73
Figura 40: Extinção do colóide irradiado em 467 nm.....	75
Figura 41: Extinção do colóide irradiado por lâmpada fluorescente.....	76
Figura 42: Imagens MET do colóide irradiado por lâmpada fluorescente.....	78
Figura 43: Imagens MET do colóide irradiado em 467 nm.....	79
Figura 44: Histograma de formas do colóide irradiado em 467 nm.....	80

Figura 45: Imagens MET e histograma dos colóide irradiados em 467, 475, 520 e 630 nm.....	81
Figura 46: Extinção dos colóides irradiados em 467, 475, 520 e 630 nm.....	82
Figura 47: Evolução temporal do espectro de extinção.....	83
Figura 48: Ilustração da fotoconversão de partículas esféricas em prismáticas.....	83
Figura 49: Imagens MET de alta resolução.....	84
Figura 50: Potencial zeta LED 467 nm em três concentrações de citrato.....	85
Figura 51: Evolução do potencial zeta no tempo.....	86
Figura 52: Estabilidade dos colóides durante 60 dias.....	86
Figura 53: Extinção do colóide envelhecido.....	87
Figura 54: Imagens MET do colóide envelhecido.....	88
Figura 55: Extinção dos colóides com variação de pH.....	89
Figura 56: Imagens MET dos colóides lavados.....	91
Figura 57: Cinética do colóide irradiado em 620 nm.....	92
Figura 58: Cinética do colóide irradiado em 650 nm.....	93
Figura 59: Mecanismo fotoquímico durante irradiação.....	93
Figura 60: Extinção dos colóides de ouro irradiados.....	95
Figura 61: Cinco imagens MET dos colóides de ouro irradiados.....	99
Figura 62: Sequência de recortes de micrografias de MET.....	100
Figura 63: Imagens de MET do sobrenadante do colóide de Au.....	101
Figura 64: Imagens de MEV de nanopartículas de Au imobilizadas.....	103
Figura 65: Posição das bandas após 120 minutos e 10% de sacarose.....	106
Figura 66: Posição das bandas após 120 minutos em Triton X-100.....	106
Figura 67: Posição das bandas após 120 minutos de centrifugação em sacarose.....	107

Figura 68: Evolução das bandas após 120 minutos em sacarose	107
Figura 69: Imagens de MET das quatro camadas.....	108
Figura 70: Evolução das bandas do colóide em 630 nm.....	109
Figura 71: Ilustração da técnica de Z-Scan.....	111
Figura 72: Varredura Z de amostra com n_2 positivo.....	111
Figura 73: Transmitância de amostra com n_2 positivo.....	112
Figura 74: Medidas Z-Scan de fenda aberta em nanoprismas de ouro.....	113
Figura 75: Medidas Z-Scan de fenda aberta no solvente.....	114
Figura 76: Ajuste da transmitância considerando absorção de três fótons.....	115

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tipos de dispersão coloidal.....	5
Tabela 2: Potencial zeta e estabilidade correspondente.....	12
Tabela 3: Concentrações de prata utilizada.....	34
Tabela 4: Informações técnicas dos LEDs.....	36

Lista de Abreviaturas e Siglas

AS	- Absorção Saturada
ASR	- Absorção Saturada Reversa
CCS	- Centro de Ciências da Saúde
CFC	- Cúbica de face centrada
CTAB	- Cetyltrimethylammonium Bromide
DF	- Departamento de Física
DLVO	- Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
EG	- Etileno Glicol
JCPDS	- International Centre for Diffraction Data
LAL	- Liquid Ablation in Liquids
LED	- Light Emission Diode
LASER	- Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LSPR	- Localized Surface Plasmon Resonance
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
Nd:YAG	- Cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ dopado com Nd
OPNL	- Óptica Não Linear
PALS	- Phase Alternate Light Scattering
PLD	- Pulsed Laser Deposition
PVC	- Polyvinyl chloride
PVP	- Polivinilpirrolidona
RZC	- Rate Zonal Centrifugation
SAMs	- Self Assembled Monolayers
SEFS	- Surface Enhanced Fluorescence Spectroscopy

SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SP-LDOS - Surface Plasmon - Local Density of States
UFPE - Universidade Federal de Pernambuco
UV-vis - Ultravioleta-Visível

Lista de Símbolos

c	- Velocidade da luz no vácuo
D	- Vetor deslocamento elétrico
e	- Carga do elétron
E	- Campo elétrico
E_0	- Campo elétrico uniforme
m_0	- Massa de elétron
n	- Índice de refração
N	- Número de elétrons livres por unidade de volume
P	- Polarização do gás de elétrons
R	- Raio da partícula esférica
α	- Polarizabilidade estática de uma partícula metálica
γ	- Taxa de amortecimento
ε	- Constante dielétrica
ε_m	- Constante dielétrica do meio
ε_r	- Constante dielétrica relativa
ε_0	- Constante dielétrica do vácuo
ζ	- Potencial zeta
λ_p	- Comprimento de onda associado a ω_p
$\lambda_{p,b}$	- Comprimento de onda associado a $\omega_{p,b}$
ϕ_1	- Potencial elétrico dentro da esfera
ϕ_2	- Potencial elétrico fora da esfera
ψ	- Potencial da dupla camada elétrica
ω	- Frequência do campo elétrico
ω_p	- Frequência de ressonância de plasmon de superfície
$\omega_{p,b}$	- Frequência de plasma do metal volumar

Sumário

1. Introdução	17
2. Fundamentação Teórica	20
2.1. Sistemas coloidais: Conceitos e classificações	21
2.2. Interações físicas e químicas presentes em um sistema coloidal	23
2.3. Processo de nucleação e crescimento de nanopartículas	29
2.3.1 Mecanismos de crescimento anisotrópico em nanocristais metálicos	31
2.4. Plásmos de superfície localizados	35
3. Técnicas empregadas na produção dos colóides	41
3.1. Processos de obtenção de nanopartículas	42
3.1.1. Ablação Laser	42
3.1.2. Método de redução química.....	45
3.1.3. Metodologia fotoquímica.....	46
4. Procedimento Experimental.....	49
4.1. Fabricação de nanopartículas metálicas por ablação laser.	50
4.2. Síntese de nanopartículas de prata por redução química.....	50
4.3. Síntese de nanopartículas de prata por fotoredução utilizando LED's.	51
4.4. Síntese de micro e nanopartículas de ouro utilizando LEDs	54
4.5. Preparação de substratos para imobilização de nanopartículas de ouro.....	54
4.6. Purificação das amostras por centrifugação em gradiente viscoso.	55
4.7. Informações sobre equipamentos, processamentos e procedimentos de síntese e caracterização.	56
5. Resultados e Discussão.....	59
5.1. Ablação laser.....	60
5.2. Nanopartículas obtidas por redução química utilizando boridreto de Sódio.....	68
5.3. Síntese de nanopartículas de prata por fotoredução utilizando LED's.	75

5.3.1. Espectros de extinção de colóides irradiados com LEDs de baixa potência.	92
5.4. Síntese fotoquímica de micro e nanopartículas de ouro utilizando LEDs.....	95
5.5. Imobilização de nanopartículas de ouro em substratos de vidro.	102
5.6. Purificação das amostras por centrifugação em gradiente viscoso.	104
5.7 Aspectos básicos da técnica de Z-Scan	110
5.7.1 Caracterização óptica não linear dos nanoprismas de ouro.	112
6. Conclusões e Perspectivas	117
6.1. Conclusões	118
6.2. Perspectivas.....	120
Referências Bibliográficas	121

1.Introdução

1. Introdução

Por apresentarem propriedades físicas e químicas diferentes tanto do átomo ou molécula isolados quanto do material volumar (*bulk*), as nanoestruturas vêm recebendo cada vez mais atenção em diversas áreas da pesquisa científica contemporânea. Nanopartículas metálicas em sistemas coloidais, compósitos e filmes finos têm motivado uma grande variedade de propostas tecnológicas em virtude de suas propriedades plasmônicas [1].

A ciência dos materiais nanoestruturados lida com objetos cujas dimensões estão na escala de 1-100nm. Propriedades físicas e químicas da matéria nessa escala são bastante diferentes daquelas encontradas em escalas do nosso cotidiano ou ainda menores. Entende-se que variações nas propriedades térmicas, ópticas, magnéticas, eletrônicas e catalíticas de estruturas nessa dimensão são devidas, entre outros fenômenos, ao confinamento espacial dos elétrons em semicondutores, efeitos de superfície em metais e aumento da energia superficial em virtude da redução do número de coordenação (fração de átomos na superfície da nanoestrutura) que é ainda mais crítico em sítios de baixa coordenação (átomos nos vértices e arestas das nanoestruturas) [2, 3].

É grande o interesse em materiais condutores nanoestruturados devido a seus efeitos de plásmons superficiais. A plasmônica, ciência que compreende grande parte do campo da nanofotônica, se baseia nos processos de interação entre a radiação eletromagnética e elétrons de condução em nanoestruturas metálicas. Tais processos conduzem a efeitos de engrandecimento de campos ópticos próximos a tais nanoestruturas, culminando em fenômenos de amplificação tanto de processos emissivos (Surface Enhanced Raman Spectroscopy -SERS e Surface Enhanced Fluorescence Spectroscopy-SEFS) quanto de não linearidades ópticas [4-7]. Esses fenômenos por sua vez, aumentam as potencialidades de um dado material que os apresenta, tornando-o forte candidato a modernas aplicações tecnológicas, quer seja na busca por alternativas energéticas renováveis [8, 9], no desenvolvimento de biosensores para diagnóstico e terapia nas áreas de saúde [10, 11] ou no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos [12-14], evidenciando uma verdadeira revolução tecnológica proporcionada pela plasmônica [15-20].

Este trabalho teve por objetivo desenvolver e caracterizar, do ponto de vista fundamental, materiais com tais potencialidades – colóides de prata e ouro – otimizando e

controlando para isso, os efeitos de plásmons de superfície através do controle de dimensão e morfologia das nanopartículas. É descrito no capítulo 2, a fundamentação teórica para a compreensão de um sistema coloidal: a estrutura e interações presentes, os mecanismos e os processos de nucleação e crescimento de um sistema de nanopartículas isotrópicas e anisotrópicas. É apresentado ainda no capítulo 2, de forma sucinta, o fenômeno de plasmon de superfície localizado. No capítulo 3 foram detalhadas as três técnicas utilizadas neste trabalho para a produção dos colóides bem como a revisão bibliográfica da literatura apresentada em cada técnica. No capítulo 4 encontra-se detalhada a metodologia empregada em cada um dos estudos desenvolvidos nesta tese. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos juntamente com a discussão em cada etapa. Haja vista que a tese trate de assuntos interdisciplinares, na medida da necessidade, alguns conceitos e fundamentações teóricas breves são introduzidas e/ou descritas juntamente com os resultados e as discussões. Finalmente no capítulo 6, encontram-se sumarizadas as conclusões de todos os estudos realizados nesta tese bem como uma pequena lista com perspectivas atuais e futuras deste trabalho.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Sistemas coloidais: Conceitos e classificações

Um sistema coloidal – do grego *kolla*: cola – é um sistema disperso de duas fases, no qual uma delas tem dimensão entre 1nm a 1 μ m e a outra representa uma fase contínua (Figura 1).

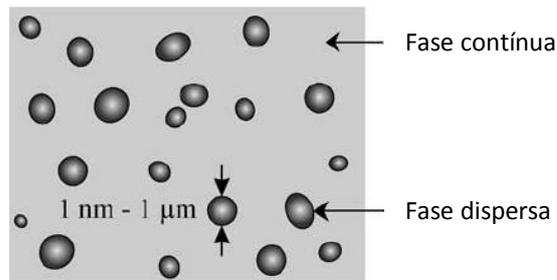


Figura 1: Ilustração esquemática de um sistema coloidal. Adaptado de [21].

Variedades de estados físicos da fase contínua e da fase dispersa dão origem a diferentes tipos de dispersões (tabela 1).

Tabela 1: Tipos de dispersão coloidal. Adaptado de [21].

Fase contínua	Fase dispersa	Classificação	Exemplos
Gás	Líquido	Aerosol	Núvens, neblina, spray de cabelo.
	Sólido	Aerosol	Fumaça, poeira
Líquido	Gás	Espuma	Espuma de sabão, chantilly
	Líquido	Emulsão	Leite, mel, maionese, sangue
	Sólido	Sol	Tinta, sangue
Sólido	Sólido poroso		Grãos de pó prensado
	Gás	Espuma	Isopor, suflê, pedra-pomes
	Líquido	Gel ou emulsão sólida	Manteiga, gelatina, queijo
	Sólido	Suspensão sólida ou Sol sólido	Concreto, cristal de rubi, ligas metálicas

Sistemas coloidais em geral, possuem características bastante específicas: massa elevada e alto valor na relação área/volume da fase dispersa. Nas interfaces de separação entre a fase dispersa e o meio contínuo, manifestam-se fenômenos de superfície característicos, tais como: efeitos de adsorção de moléculas e dupla camada elétrica. Tais fenômenos são de grande importância na determinação de propriedades físico-químicas do sistema como um todo [21]. Dentre os sistemas coloidais mais estudados atualmente, destacam-se os de nanopartículas metálicas – dispersão do tipo sol – em virtude de suas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Neste trabalho vamos nos concentrar em colóides deste tipo.

Um colóide de nanopartículas metálicas apresenta a fase dispersa formada por agregados de átomos com dimensões de até 100 nm aproximadamente. As propriedades físicas e químicas desses aglomerados são diferentes tanto do átomo ou molécula isolados quanto do material volumar (*bulk*) [2]. A partir dessa dimensão, a estrutura de bandas eletrônicas destes pequenos aglomerados (*clusters*) evolui suavemente em direção ao valor limite encontrado no material em macroescala (Figura 2) e, portanto, tais propriedades que fazem destes agregados sistemas especiais, começam a se tornar as mesmas do material volumar [3].

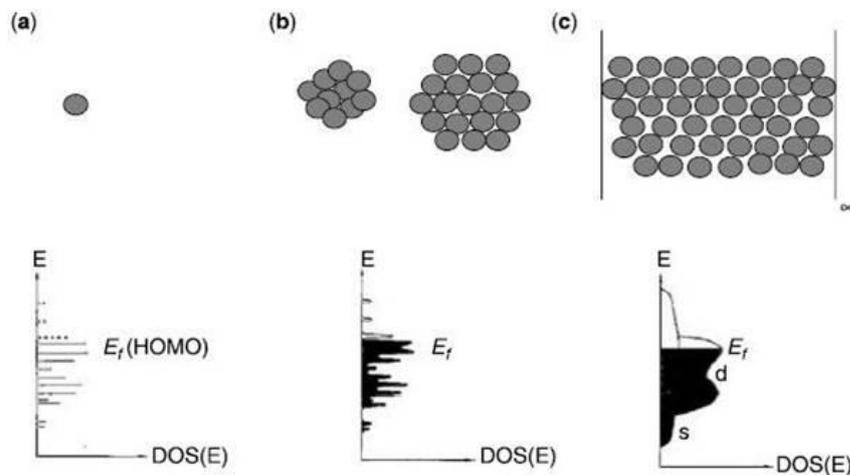


Figura 2: Esquema ilustrativo da evolução da estrutura de bandas eletrônicas de metais em três regimes: (a) átomo isolado; (b) clusters e pequenos aglomerados de átomos; (c) material volumar. Adaptado de [2].

2.2. Interações físicas e químicas presentes em um sistema coloidal

Algumas das interações físicas e a dinâmica de nanopartículas em um sistema coloidal são descritas pela teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek). Nessas interações – chamadas não covalentes ou intermoleculares – moléculas e partículas atraem-se e repelem-se sem que ocorra quebra ou formação de novas ligações químicas, pois as energias envolvidas em tais interações são muito menores do que aquelas envolvidas em processos reativos (reações iônicas e covalentes). Dois tipos de forças de natureza eletromagnética são descritas pelo modelo DLVO: forças eletrostáticas da dupla camada elétrica na superfície da partícula (interação Coulombiana repulsiva) e forças de Van der Waals oriundas de interações dipolo-dipolo e dipolo-monopolo (interações eletrodinâmicas atrativas). Além destas duas classes de interações, existem outras que não são levadas em conta nesse modelo – chamadas interações não DLVO – e que são igualmente importantes para a estabilidade do colóide, a saber: interações estruturais e de solvatação [21]. Tais forças de solvatação têm origem na interação entre as moléculas do solvente e a superfície da partícula. A seguir discutiremos brevemente essas classes.

- Interações da dupla camada elétrica

Superfícies de partículas coloidais possuem carga elétrica. Essa carga pode ser adquirida por meio da adsorção de íons da fase contínua ou por ionização da superfície. Superfícies em contato com água, por exemplo, possuem maior tendência a se tornarem negativamente carregadas – a água é um excelente solvente para íons por causa de sua alta constante dielétrica – pois os cátions, mais hidratados e, portanto mais volumosos que os ânions tendem a permanecer no seio da fase dispersa enquanto que ânions são mais polarizáveis e possuem maior tendência a serem adsorvidos na superfície [21]. Em virtude desse acúmulo de carga adsorvida, íons de carga oposta – também chamados contra íons – são atraídos para a interface neutralizando esse excesso de cargas e formando a estrutura da chamada dupla camada elétrica, cuja espessura é conhecida como comprimento de Debye. Os íons dispersos na fase contínua que possuem a mesma carga dos íons determinantes do potencial são chamados de co-íons [21]. Os três modelos clássicos mais conhecidos de estrutura para essa dupla camada – Helmholtz-Perrin, Gouy-Chapman e de Stern – abordam diferentes distribuições dos contra-íons e, portanto, diferenças no comportamento do potencial elétrico nas vizinhanças da superfície carregada (Figura 3).

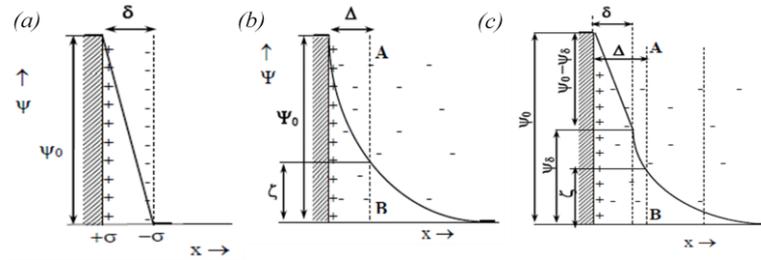


Figura 3: (a) Dupla camada elétrica de Helmholtz e Perrin e curva de potencial correspondente $\psi(x)$. (b) Dupla camada de Gouy e Chapman e curva de potencial correspondente. (c) Dupla camada de Stern combina as duas idéias anteriores. Fonte: Referência [21]

No modelo de Helmholtz e Perrin, a dupla camada se comporta como um capacitor. Assim, o potencial correspondente varia de forma abrupta e linearmente ao longo da estreita dupla camada formada por íons adsorvidos na superfície e contra íons atraídos e distribuídos na segunda camada (Figura 3a). Na dupla camada de Gouy e Chapman, supõe-se uma distribuição difusa de contra-íons cuja concentração em relação à superfície varia de acordo com a distribuição de Boltzman, eliminando falhas da teoria anterior (Figura 3b). O modelo de Stern, mais próximo da realidade, combina as duas idéias anteriores. Segundo este, as primeiras camadas de íons estão ligadas à superfície por forças iônicas e forças de adsorção até uma distância δ e os demais íons necessários para compensar a carga dos íons determinantes do potencial estão na parte difusa da dupla camada. O potencial total dessa estrutura, conforme ilustrado na Figura 4, é composto pelo potencial da parte difusa da dupla camada somado à diferença de potencial entre as placas do capacitor na região próxima à superfície [21].

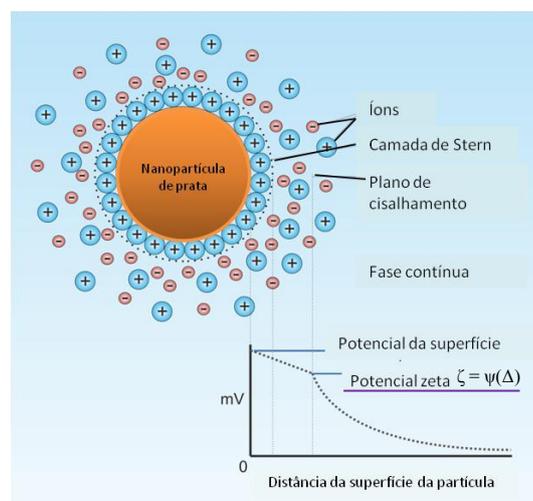


Figura 4: Ilustração da dupla camada elétrica de Stern e o comportamento do potencial próximo a superfície.

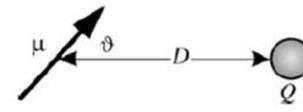
Destaque para o valor do potencial na região do plano de cisalhamento.

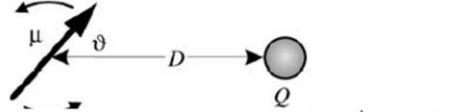
O chamado plano de cisalhamento situa-se a uma distância da superfície da partícula na qual o meio que a circunda comporta-se como fluido, sofrendo ação de forças de cisalhamento. Na região interior a essa distância, os íons estão firmemente ligados ou adsorvidos na superfície e se movem junto com a partícula, como se fizessem parte da camada metálica sólida mais externa daquela. Esta distância obviamente depende do tipo de superfície e dos íons que ali se encontram adsorvidos, mas é tipicamente da ordem da espessura da dupla camada elétrica ou comprimento de Debye (Δ).

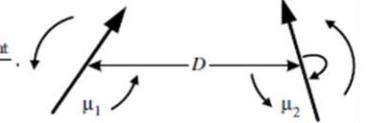
- Forças de van der Waals

Para a maioria das moléculas, a carga elétrica total é zero, mas não é distribuída de forma equilibrada ao longo da mesma em virtude das diferentes eletronegatividades dos átomos que a constituem. Portanto, tal molécula pode possuir um lado mais negativo e outro mais positivo gerando assim um dipolo elétrico. Uma molécula com tal momento de dipolo pode rotacionar livremente e, se estiver próxima a uma carga positiva, tende a rotacionar até seu pólo negativo apontar em direção à carga positiva, situação de máxima interação em módulo e mínima energia. Entretanto, considerando uma temperatura finita $T > 0$, flutuações térmicas tendem a forçar uma orientação que flutua aleatoriamente. Para orientações completamente aleatórias, a interação resultante seria zero. Todavia, as orientações com menor energia potencial serão favorecidas em relação às de maior energia e, na média, o balanço entre esses dois efeitos concorrentes resultará numa orientação preferencial do sistema dipolo-monopólo e eles se atrairão [22]. A energia potencial associada à interação de um sistema desse tipo, considerando ou não a presença de energia térmica, está representada na figura 5(a) e 5(b).

No caso de duas moléculas polares rotacionando livremente a uma temperatura T , tem-se o mesmo tipo de balanço entre as orientações preferenciais dos dipolos e o movimento térmico, como no caso do sistema dipolo-monopolo. A equação dessa energia livre dipolo-dipolo está ilustrada na figura 5(c) e é conhecida como energia de Keesom. Uma molécula apolar pode também ter um momento de dipolo induzido pelo campo elétrico do dipolo permanente de outra molécula na sua proximidade. Tal resposta ao campo elétrico do dipolo permanente é medida pela polarizabilidade α e a energia dessa interação, cuja equação está em 5(d), é conhecida como energia de Debye .

(a) $V(D, \vartheta) = -\frac{QQ_d d \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 D^2} = -\frac{Q\mu \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 D^2}$ 

(b) $V(D) = -\frac{Q^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^4}$ 

(c) $V = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T D^6} = -\frac{C_{orient}}{D^6}$ 

(d) $V = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} = -\frac{C_{ind}}{D^6}$

(e) $V = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} = -\frac{C_{disp}}{D^6}$

Figura 5: Interações físicas presentes nas forças de van der Waals: (a) dipolo-monopolo; (b) dipolo rotacionando-monopolo; (c) Interação de Keeson; (d) Interação de Debye e (e) Interação de dispersão de London: $h\nu_1$ e $h\nu_2$ é a energia para se ionizar o primeiro elétron de cada molécula e α_1 e α_2 as respectivas polarizabilidades. Adaptado de [21].

Mesmo entre duas moléculas apolares pode existir uma interação do tipo atrativa, que não pode ser derivada da eletrodinâmica clássica como todas as interações descritas até aqui. A origem de tal interação, conhecida como interação de dispersão de London, ilustrada em 5(e), pode ser compreendida quando consideramos um átomo com seu núcleo positivo cercado por elétrons orbitando-o com frequências típicas da ordem de 10^{15} - 10^{16} Hz. Em todo instante, portanto, o átomo é polar, com a direção de polarização mudando a essa taxa. Quando dois osciladores se aproximam e se perturbam, orientações atrativas têm maior probabilidade do que repulsivas como nos casos anteriores e, em média, esse efeito conduz a uma força atrativa. A força atrativa de van der Waals é, portanto, a soma das três interações dipolo-dipolo descritas: Keeson, Debye e de London, sendo que a última é geralmente o termo dominante [22].

As Figuras 6(a) e (d) ilustram o potencial atrativo de van der Waals, o potencial repulsivo coulombiano da dupla camada elétrica e o potencial resultante. O valor do potencial resultante no plano de cisalhamento é chamado de potencial zeta ($\zeta = \psi(\Delta)$ na Figura 3c).

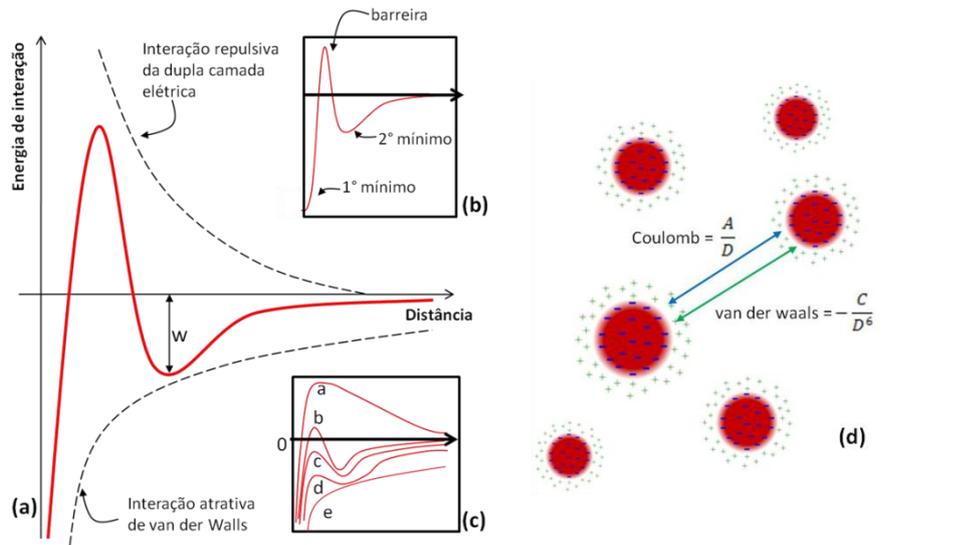


Figura 6: (a) Interações consideradas na teoria DVLO; (b) mínimos e barreira energética no potencial resultante e (c) Diferentes potenciais resultantes da densidade de carga superficial; (d) Ilustração do equilíbrio dinâmico entre forças repulsivas coulombianas da dupla camada e forças atrativas de van der Waals de mais curta distância.

Adaptado de [22].

Para superfícies altamente carregadas numa solução de íons há uma forte repulsão de longo alcance cujo pico situa-se na chamada barreira energética (Figura 6b). Em soluções mais concentradas há um significativo mínimo secundário a direita da barreira energética e nessa região o colóide é dito cineticamente estável. Para superfícies com baixa densidade de carga, a barreira energética será muito mais baixa (Figura 6c, curva b). Isto conduz o sistema a uma lenta agregação, conhecida como coagulação. Abaixo de uma determinada concentração, conhecida como concentração crítica de coagulação, a barreira energética fica abaixo de zero (Figura 6c, curva c) e as partículas coagulam rapidamente. Neste caso, o colóide é dito instável. Finalmente, quando a carga superficial das partículas aproxima-se de zero, a curva da interação resultante aproxima-se da curva de interação atrativa de van der Waals e as superfícies atraem-se a qualquer distância levando o sistema a coalescer imediatamente (Figura 6c, curva e).

O valor do potencial zeta indica diretamente a condição de estabilidade do sistema coloidal porque reflete a magnitude da carga elétrica efetiva na superfície da partícula e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade da suspensão. Assim, este potencial é sensível a fatores como: concentração de sais no meio, pH da solução, concentração de surfatantes, outras formas de estabilização do sistema, etc [23]. Quando o valor em módulo do potencial zeta é suficientemente baixo, a energia de atração excede a de repulsão e a dispersão pode se colapsar, formar agregados maiores e se precipitar. Valores altos em módulo representam

colóides com maior estabilidade [24]. Na Tabela 2 abaixo estão os valores de potencial zeta e a estabilidade correspondente do sistema coloidal.

Tabela 2: Potencial zeta e estabilidade correspondente de um sistema coloidal qualquer cuja fase contínua é água.

Potencial zeta ζ (mV)	Estabilidade do colóide
de 0 a ± 5	Floculação rápida
de ± 10 a ± 30	Instabilidade incipiente
de ± 30 a ± 40	Estabilidade moderada
de ± 40 a ± 60	Boa estabilidade
maior que ± 60	Excelente estabilidade

Fnte: Referência [24]

O potencial zeta não pode ser medido diretamente. Assim utiliza-se algum tipo de medida indireta, a partir da qual se calcula o potencial. A técnica mais utilizada – para solventes com viscosidade e constante dielétrica da ordem da água e partículas não muito menores que 15 nm – é através da medida da mobilidade eletroforética das partículas. Preenche-se uma cubeta com dois eletrodos com a suspensão coloidal diluída e aplica-se um potencial elétrico à suspensão. As partículas com carga elétrica líquida se deslocarão na direção do eletrodo de carga contrária, tão mais rapidamente quanto maior a sua carga elétrica e maior o campo elétrico aplicado. Ao quociente da velocidade de deslocamento pelo campo elétrico dá-se o nome de mobilidade eletroforética, expressa em $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Este valor é utilizado numa equação – as aproximações de Smoluchowski ou de Debye são as mais utilizadas – para o cálculo do potencial zeta [23]. Para altas viscosidades do meio e baixa constante dielétrica utiliza-se a técnica PALS (Phase Alternate Light Scattering). Para se ter uma vaga idéia por uma rápida comparação, temos para a água à temperatura ambiente, viscosidade de 0,89 cP e constante dielétrica relativa de 78, resultando em uma mobilidade eletroforética relativa igual a 1 (μm). Na glicerina – um caso extremo – temos viscosidade de 954 cP à temperatura ambiente e constante dielétrica relativa de 43, resultando numa mobilidade relativa (medida pela técnica PALS) de 0,0005 [25].

2.3. Processo de nucleação e crescimento de nanopartículas

Na solução contendo o precursor dissolvido, eventuais colisões entre átomos e pequenas partículas devido ao movimento Browniano formam agregados (*clusters*). Estes têm dois destinos possíveis: continuar crescendo através da incorporação de mais átomos a ponto de galgar um raio crítico capaz de elevar o agregado ao nível de uma pequena partícula e daí possivelmente a um sólido, ou se redissolver da mesma maneira eventual em que se formou. Este raio crítico é determinado por importantes fatores termodinâmicos como temperatura e energia livre de Gibbs. Dois processos, concorrentes, podem ser distinguidos nesses primeiros instantes da formação do colóide – nucleação e crescimento. Visto que a concentração do precursor é finita, não é difícil perceber que quanto maior for o número de núcleos (partículas que alcançaram o raio crítico) formados nestes primeiros instantes, menores serão as dimensões alcançadas pelas nanopartículas e conseqüentemente mais homogêneo será o colóide em seu estágio final de formação. Entretanto, processos importantes como o *Ripening de Ostwald*, que é a absorção dos *clusters* ou partículas menores pelas maiores, podem interferir no tamanho da população coloidal.

Estes processos estão ilustrados no esquema de La Mer da Figura 7. Após a injeção de todo o precursor das nanopartículas, a concentração deste na solução decai muito rapidamente pois nestes primeiros instantes há uma intensa formação de clusters devido o movimento browniano. O processo de nucleação inicia-se imediatamente e o crescimento dos núcleos ocorre concomitantemente com este. Em seguida o *Ripening de Ostwald* toma lugar no processo, quando há muito pouco ou nenhum processo de nucleação ocorrendo. Por fim, bem depois de esgotar-se o consumo do precursor das nanopartículas, alcança-se o estágio conhecido como saturação. Neste, não significa que não haja mais material precursor das nanopartículas no colóide – pois pode haver formação de subprodutos e precursor que permaneceu inalterado no seio da solução. Trata-se apenas de um estágio onde nenhum crescimento ou nucleação ocorre. A escala de tempo destes processos pode variar substancialmente dependendo da técnica empregada. Na redução química do precursor através da adição de um agente redutor forte, por exemplo, estes primeiros instantes de nucleação e crescimento são muito mais rápidos do que quando o mesmo sistema é reduzido por um agente redutor mais fraco e aquecido com o tempo para se alcançar um deslocamento sistemático da distribuição de tamanhos no colóide, como no conhecido método de Turkevich [26, 27]. Já em metodologias que empregam radiação eletromagnética para contínua redução do precursor, o

processo de crescimento das partículas pode se estender por horas ou dias, como veremos adiante.

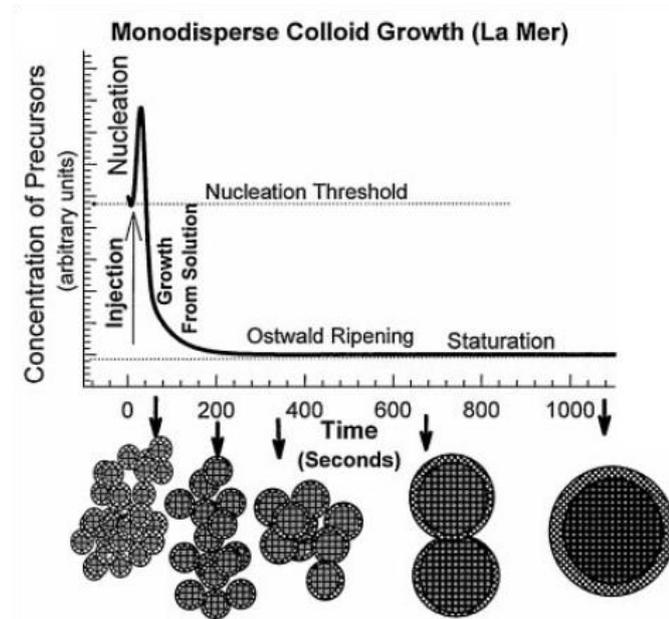


Figura 7: Diagrama de La Mer sobre o crescimento de nanocristais. Fonte [28]

Além do *Ripening de Ostwald*, argumentos cinéticos nos leva a supor que fatores como a temperatura e viscosidade do meio – relacionados à difusão dos átomos e partículas, entre outros, são decisivos na distribuição de tamanhos final alcançada pelo colóide. E o são de fato. Não é difícil demonstrar, por uma abordagem termodinâmica, que a baixas temperaturas, o processo de nucleação é favorecido, pois, a energia de ativação necessária para a formação de um núcleo se torna menor e, com ela, também menor se torna o raio crítico para a formação de um núcleo. O resultado de um resfriamento no colóide nos primeiros instantes de formação das partículas é um sistema mais homogêneo e de menor distribuição de tamanhos. Estes resultados foram obtidos por Volmer e Weber em 1926. Na referência [29] o leitor encontrará o tratamento dado por estes dois cientistas de forma bastante objetiva e na referência [30] o leitor interessado no aprofundamento da fundamentação termodinâmica e matemática encontrará um texto mais adequado aos seus interesses.

2.3.1 Mecanismos de crescimento anisotrópico em nanocristais metálicos

Embora a discussão sobre os mecanismos que originam anisotropias em nanocristais não esteja totalmente encerrada na literatura, parece haver um consenso sobre o papel do O₂ na solução ou outro agente que produza oxidação nos primeiros estágios dos núcleos recém formados – fase conhecida como semente. A presença do oxigênio na fase em que as sementes anisotrópicas estão se formando é fundamental para a geração de defeitos cristalográficos nos primeiros estágios após o estabelecimento dos núcleos [31-34] e a estrutura interna da semente será fundamental para a forma final alcançada pelo cristal. Todos os metais nobres se cristalizam na fase cúbica de face centrada (CFC). O teorema de Wulff, comprovado experimentalmente e que fundamenta boa parte das discussões encontradas na literatura sobre energia de superfície de nanocristais [34-38], prediz que uma nanopartícula de metal nobre, sendo uma estrutura monocristalina, assume a forma de um octaedro truncado (ou poliedro de Wulff) como sua forma de equilíbrio em um gás inerte. Entretanto, em uma síntese na fase líquida o que se produz é bastante diferente do poliedro de Wulff por causa das interações anisotrópicas de diferentes facetas dos nanocristais com o agente estabilizante/solvente, a formação de estruturas geminadas com energias mais baixas do que as de um cubo-octaedro e/ou o uso de elevadas temperaturas durante a reação. Estes atributos destacam as sínteses em fase líquida como mais versáteis e poderosas do que os métodos de fase em vapor. O método poliol, as metodologias baseadas em crescimento por sementes e as sínteses fotoquímicas estão entre as mais bem estabelecidas sínteses de fase líquida para a produção de nanopartículas de ouro e prata [39-41].

Sementes com diferentes estruturas podem crescer na solução e originar formas diferentes [42]. A Figura seguinte ilustra bem estas possíveis rotas durante o crescimento. Uma semente do tipo cristal único, por exemplo, pode se desenvolver até uma forma particulada cúbica ou cubo-octaédrica, com o grau de truncamento de suas quinas e bordas precisamente controlado [43]. Isto é alcançado pelo controle das taxas de crescimento relativas, ao longo das direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Na prática, isso é feito pela adição de um agente estabilizante que possua maiores afinidades químicas com as faces orientadas por essas direções cristalográficas [44]. A partir daí, anisotropias do tipo bastão com seção transversal cúbica ou octaédrica podem ser alcançadas pela ativação de facetas específicas por processos de oxidação. Sementes com geminação simples podem, da mesma forma, originar bastões com seção bipiramidal e sementes com múltiplas geminações podem originar anisotropias com

seção pentagonal. A introdução de falhas de empilhamento nas sementes, através de agentes oxidantes, conduz à formação de placas hexagonais ou prismáticas.

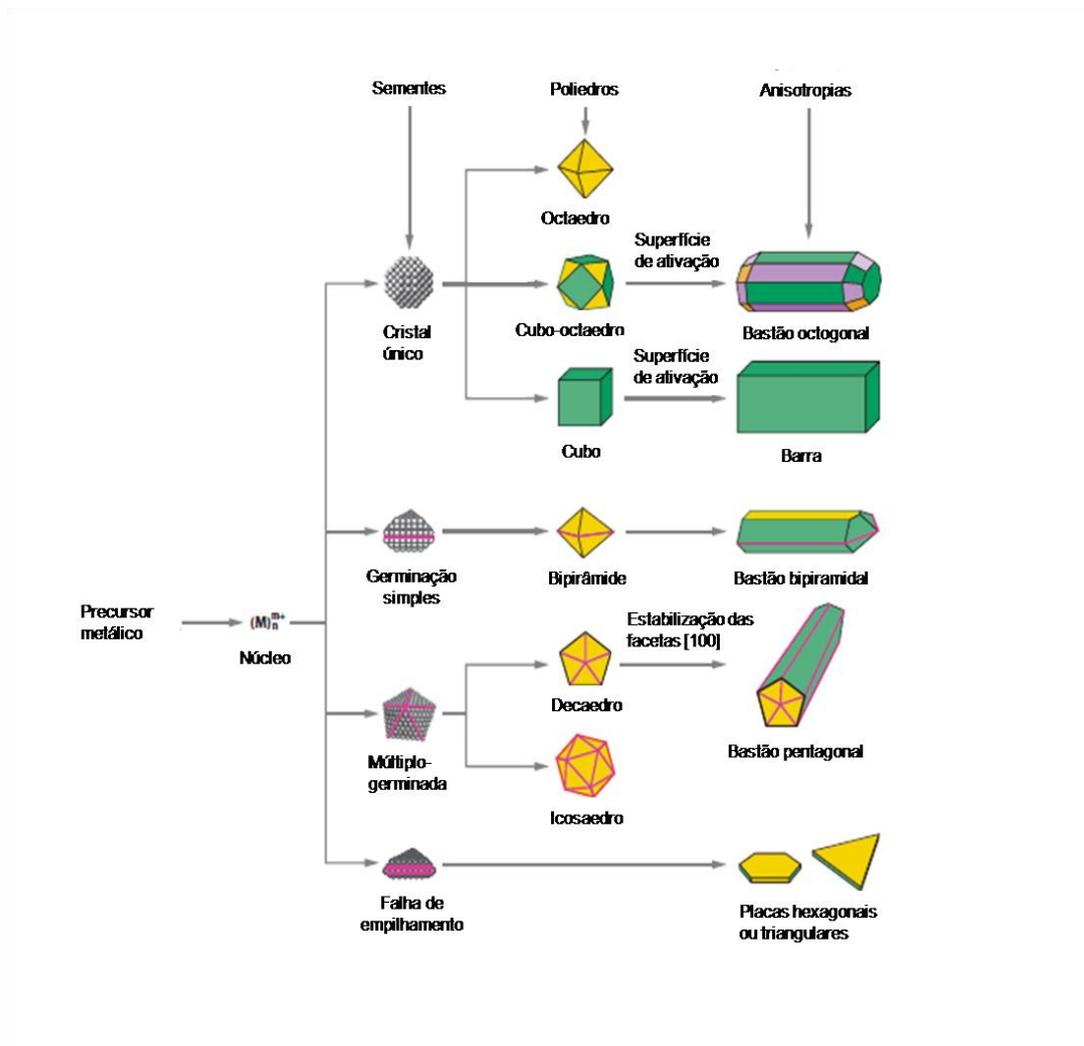


Figura 8: Mecanismos de crescimento de nanocristais de metais nobres. As cores verde, amarelo e roxo representam as facetas $\{100\}$, $\{111\}$ e $\{110\}$ dos cristais, Adaptado de [42]

Flutuações dos defeitos cristalográficos nas partículas sementes entre germinação simples ou múltiplas germinações (contornos de macla), muito comuns no seio da síntese líquida devido principalmente a efeitos de temperatura, conduzem a um sistema repleto de formas diferentes coexistindo no mesmo coloide [45]. O que se tem feito na prática é a purificação do colóide por diversas técnicas – entre elas, técnicas de centrifugação, como discutiremos mais adiante – já que o controle da estrutura interna das sementes é bastante crítico. Neste trabalho, um dos focos foi o desenvolvimento ou adaptação de diversas metodologias da literatura para um sistema fotoquímico utilizando como fonte de irradiação

LEDs de baixo custo e boa qualidade espectral ao invés de lâmpadas ou lasers. Alguns dos diversos tipos de partículas sintetizadas por este sistema de LEDs durante este trabalho de doutorado pode ser visto na Figura seguinte.

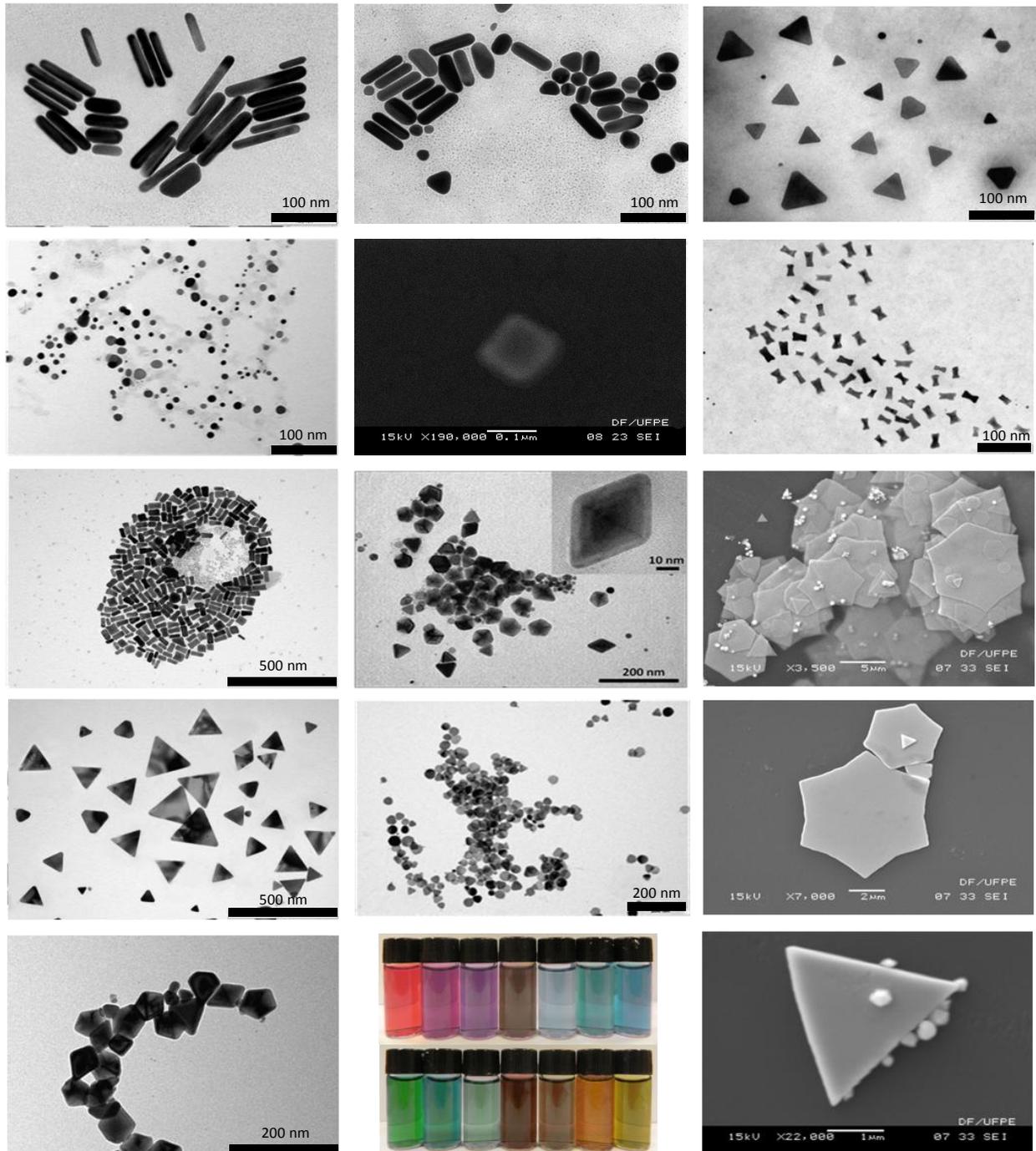


Figura 9: Micrografias representativas de MET e MEV de diversos colóides de ouro e prata produzidos pela irradiação com LEDs em metodologias desenvolvidas neste trabalho ou adaptadas da literatura. As imagens foram obtidas no CETENE e no laboratório de microscopia eletrônica do DF na UFPE entre 2008 e 2013.

Na Figura acima, da esquerda para a direita pode-se observar: nanobastões de ouro com duas razões de aspecto diferentes, nanoprismas de ouro, pseudoesferas de prata, nanocubo de ouro, partículas tipo “osso de cachorro” ou “gravata borboleta” de ouro, nanobastões tipo paralelepípedos de ouro, partículas poliédricas (octaedros, decaedros, bipirâmides), micropartículas de ouro tipo “estrela de Davi”, nanoprismas de prata purificados, nanodiscos de prata e novamente estrelas de Davi e partículas poliédricas. Na imagem inferior da coluna central encontra-se uma foto de alguns coloides reunidos contendo algumas destas estruturas metálicas, exibindo as cores alcançadas após a irradiação. Na última imagem tem-se uma micrografia de MEV de uma placa prismática micrométrica de ouro. Todas estas partículas foram sintetizadas pela metodologia fotoquímica baseada no sistema de LEDs que será mostrado mais adiante.

2.4. Plásmons de superfície localizados

A palavra plásmon refere-se ao quanta de oscilação de um plasma. Entende-se por plasma um sistema formado por núcleos positivos, íons e elétrons livres dispersos numa estrutura semelhante a um gás, por isso tal sistema é referido como um gás neutro de elétrons livres. Metais e semicondutores dopados podem ser tratados como um plasma porque consistem estruturalmente de uma rede fixa de íons positivos envoltos por uma nuvem de elétrons praticamente livres cuja carga neutraliza a da rede fixa [46]. Tal sistema se polariza facilmente na presença de um campo elétrico externo já que os elétrons experimentam apenas uma pequena força de resistência por parte da rede (figura 10).

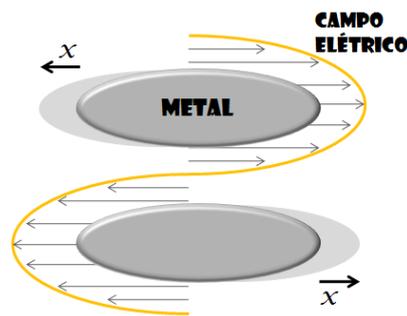


Figura 10: Ilustração do deslocamento do gás de elétrons livres na superfície do metal como resposta ao campo elétrico da radiação incidente.

Essas oscilações da nuvem eletrônica na superfície do metal são chamadas oscilações de plasma e o cálculo da frequência dessas oscilações pode ser obtido de maneira relativamente simples, considerando o modelo de Drude-Lorentz, que combina o modelo da condutividade de elétrons livres de Drude com o modelo do dipolo oscilante de Lorentz [46]. A equação de movimento para o deslocamento $x(t)$ da nuvem é dada pela equação (1).

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + m_0\gamma \frac{dx}{dt} = -E(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (1)$$

onde ω é a frequência do campo elétrico, E_0 a amplitude, e e m_0 a carga e massa do elétron e γ a taxa de amortecimento. A solução desta equação pode ser obtida substituindo $x(t)$ abaixo na

equação (1).

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} \quad (2)$$

fazendo isso obtemos:

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m_0(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3)$$

A polarização do gás de elétrons é dada por:

$$P(t) = -Nex(t) \quad (4)$$

onde N é o número de elétrons livres por unidade de volume do gás. O vetor deslocamento elétrico pode ser dado pelas duas equações (5) e (6).

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E(t) \quad (5)$$

$$D = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (6)$$

onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa e ϵ_0 a do vácuo. Por substituir (4) em (6) temos:

$$D = \epsilon_0 E(t) - \frac{Ne^2 E(t)}{m_0(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (7)$$

Comparando (7) com (5) obtemos:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (8)$$

que pode ser escrita como:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,b}^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (9)$$

A grandeza $\omega_{p,b}$ na equação (9) é conhecida como a frequência de plasma do metal *bulk*.

$$\omega_{p,b} = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ou ainda, separando a parte real e imaginária na equação (9) e considerando $\omega \gg \gamma$, temos:

$$\epsilon_r(\omega) \approx \left(1 - \frac{\omega_{p,b}^2}{\omega^2}\right) + i \left(\frac{\gamma \omega_{p,b}^2}{\omega^3}\right) \quad (11)$$

que é conhecida como a expressão de Drude-Sommerfeld para a função dielétrica do metal, aproximada para frequências altas comparadas à constante de amortecimento ($\omega \gg \gamma$) [47].

Até aqui não fizemos nenhuma hipótese sobre a dimensão do metal envolvido na interação com o campo eletromagnético. Entretanto, a relação entre o comprimento de onda da radiação e a dimensão da partícula metálica excitada é muito importante e pode ser classificada em dois regimes de interação: o quase-estático, no qual o tamanho da partícula é muito menor que o comprimento de onda e o caso geral, em que o tamanho é apenas menor ou da ordem do comprimento de onda. No primeiro caso podemos considerar com boa aproximação que os campos elétricos e magnéticos experimentados pela partícula possuem fase espacialmente constante, porém dependente do tempo, resultando em uma polarização homogênea sobre a partícula metálica (Figura 11). No caso do regime geral, a polarização é inhomogênea e excitações multipolares acontecem devido às mudanças de fase da onda incidente no interior da partícula. Para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação, tem-se o regime bastante conhecido da óptica geométrica.

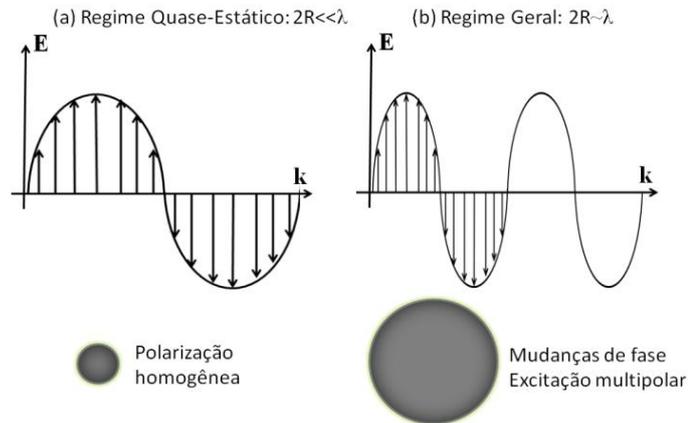


Figura 11: Interação da luz com partícula metálica nos dois regimes mencionados

Considerando o regime quase-estático, suponha uma partícula esférica, metálica e homogênea de raio R e constante dielétrica ϵ imersa em um meio dielétrico de constante ϵ_m no qual existe um campo elétrico uniforme $\vec{E} = E_0 \hat{z}$. Os campos elétricos dentro e fora da esfera,

E_1 e E_2 , podem ser obtidos pelos potenciais escalares ϕ_1 e ϕ_2 que satisfazem a equação de Laplace $\nabla^2\phi = 0$ em toda região do espaço em volta da partícula. Aplicando as condições de contorno na superfície da esfera (ϕ e o componente normal do vetor deslocamento elétrico devem ser contínuos na interface), obtemos:

$$\phi_1 = \left(\frac{-3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) E_0 r \cos\theta \quad r < R \quad (12)$$

$$\phi_2 = E_0 r \cos\theta + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) R^3 E_0 \frac{\cos\theta}{r^2} \quad r > R \quad (13)$$

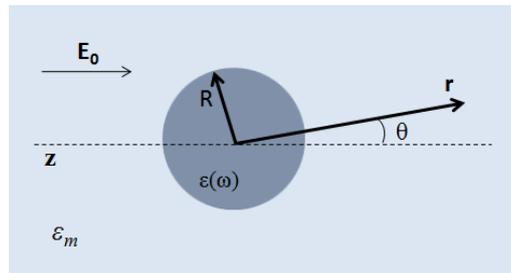


Figura 12: Partícula esférica metálica de raio R e constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ imersa em meio de constante dielétrica ε_m .

Comparando a equação (13) com o potencial gerado por um dipolo ideal:

$$\phi_d = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos\theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \quad (14)$$

vemos que o campo externo é uma superposição do campo aplicado com o campo produzido por um dipolo na origem do sistema de coordenadas mostrado na Figura 12, com momento de dipolo $\vec{p} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0$, sendo α uma polarizabilidade estática para a partícula metálica, definida por:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_m R^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \quad (15)$$

Este resultado pode ser generalizado um pouco mais considerando a partícula em um campo elétrico dependente do tempo na forma $\vec{E} = E_0 e^{i\omega t} \hat{z}$, mas com fase espacialmente constante. O dipolo induzido e os campos internos e externos à partícula passam a ser dependentes do tempo e a função dielétrica pode ser substituída pela encontrada na equação (11) na forma complexa $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. No caso em que a parte imaginária da constante

dielétrica $\varepsilon_2(\omega)$ é pequena, a polarizabilidade dada pela equação (15) apresenta uma ressonância para frequências onde $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ [1]. Tal ressonância pode ser obtida em função da frequência de plasma do metal *bulk* dada pela equação (10):

$$\omega_p = \left(\frac{\omega_{p,b}^2}{1 + 2\varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

ou em termos de comprimento de onda e do índice de refração do meio no qual a partícula está inserida, utilizando $n_0 = \sqrt{\varepsilon_1}$ [4]:

$$\lambda_p = \lambda_{p,b} (2n_0 + 1)^{1/2} \quad (17)$$

a frequência (16) é conhecida como frequência de plasmon de superfície para uma nanopartícula esférica de diâmetro muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, onde não ocorrem excitações de multipolos (quadrupolo, octopolo, etc) e, portanto, apenas uma única banda de ressonância ocorre no espectro UV-visível de tal colóide. Um tratamento mais completo, incluindo excitações de multipolos em partículas esféricas está muito bem discutido na referência [34]. Para partículas que apresentam outras formas tais como prismáticas, cúbicas, poliédricas, e etc, a frequência de ressonância de plasmon de superfície pode se desdobrar em mais de um modo de oscilação – sobretudo em formas que apresentem anisotropias como bastões e prismas, cuja razão entre as dimensões longitudinal e transversal da partícula governa a distância espectroscópica entre esses modos (sintonizabilidade do plásmo). Nestes casos, os modos de oscilação bem como todo o espectro de extinção do colóide (absorção e espalhamento) é calculado por métodos numéricos. Entre estes, o método DDA (*Dipole Discret Aproximation*) tem sido largamente utilizado para simular a interação da luz com partículas metálicas [48, 49]

Para a prata, onde $N=5,86 \times 10^{28}/\text{m}^3$, a frequência de plasma do metal *bulk* dada pela (10) é da ordem de $13,32 \times 10^{15}$ Hz ou, em termos de comprimento de onda 141,5 nm. A ressonância de plasmon de superfície em comprimento de onda dado pela (17) para nanopartículas esféricas de prata é da ordem de 271 nm, diferente daquele medido por absorção Uv-Visível de nossos colóides, que é por volta de 400 nm. Essa diferença está na constante dielétrica dada pela (11). Para metais alcalinos, $\varepsilon(\omega)$ é dominada por transições dentro da banda de condução, enquanto que para outros metais, as contribuições mais relevantes vem de transições inter-bandas. No caso de metais nobres, ambos os fenômenos estão presentes.

As contribuições devido aos elétrons da banda d no ouro e na prata – banda estreita e de alta densidade de estados superposta a uma banda larga de elétrons livres s – modificam consideravelmente a constante dielétrica destes metais e isso não é levado em conta na expressão para $\epsilon(\omega)$ de Drude-Sommerfeld [46, 50]. Essa diferença representa uma redução de 5 eV na frequência de plasma da prata [19], o que elevaria o comprimento de onda de ressonância dado pela (17) em 129,5 nm, resultando nos 400 nanômetros observados em nossos colóides de prata esférica fabricados por ablação laser em água.

3. Técnicas empregadas na produção dos colóides

3.1. Processos de obtenção de nanopartículas

Uma das primeiras metodologias de síntese/fabricação de um nanomaterial a ser registrada na literatura foi realizada por Michael Faraday em 1857 numa síntese de ouro coloidal [51]. A partir desta época, vários métodos de preparação de nanopartículas metálicas vêm sendo desenvolvidos, sendo que, aspectos como a qualidade do colóide (estabilidade, distribuição de tamanho das nanopartículas), rapidez e simplicidade do método e o custo de preparação são considerados os mais relevantes na escolha de uma boa metodologia.

Do ponto de vista tecnológico, os nanomateriais podem ser preparados segundo uma abordagem física, química ou híbrida. Os métodos físicos, também conhecidos como métodos *top-down*, manipulam o material na escala macrométrica e através de processos físicos quebram as partículas continuamente até reduzi-las a escala nanométrica. Sonólise, nanolitografia e ablação laser são exemplos desta metodologia [2, 52, 53]. Os métodos químicos, também conhecidos como *bottom-up*, são baseados em reações químicas – geralmente reações de oxidação/redução – e utilizam precursores moleculares ou atômicos, geralmente na forma de um sal, para a obtenção das nanopartículas desejadas [54]. Neste trabalho utilizamos um método físico (ablação laser), um método químico (redução química) e uma metodologia hibridizada pelas duas abordagens (fotoredução) para formação das nanopartículas e, portanto, discutiremos essas técnicas a seguir.

3.1.1. Ablação Laser

A primeira aplicação da radiação laser na ablação de um alvo sólido foi registrada nos anos 1960 com a disponibilidade do laser de rubi [55]. A partir de então, a ablação por laser pulsado de materiais sólidos recebeu bastante atenção dos pesquisadores por causa de seu grande potencial no processamento de materiais: preparação de filmes finos, crescimento de nanocristais, limpeza de superfícies e fabricação de dispositivos microeletrônicos [56].

A ablação laser em alvos sólidos pode ser executada na presença de ambientes gasosos, líquidos e no vácuo, sendo que em ambientes líquidos – conhecida como LAL (*Laser ablation in liquids*) – a técnica recebeu muito mais atenção para a produção de nanopartículas em virtude das vantagens de se ter solventes orgânicos para assistir a formação dos nanoclusters

[56]. O solvente pode prover efeitos físicos tais como: resfriamento e confinamento dos nanocristais formados, além de promover reações químicas (oxidação e redução) e influenciar tamanho e estabilidade das nanopartículas [57-60].

Durante o processo de ablação, quando o pulso laser atinge um alvo sólido, uma pluma de plasma é gerada localmente. O produto da ablação laser vem diretamente da condensação dessa pluma gerada na superfície do alvo. Pressão e temperatura nessa região podem ser da ordem de GPa e kK (Giga Pascal e kilo Kelvin). Existem três processos físicos fundamentais relacionados à pluma que exercem um importante papel na formação das nanopartículas: Geração, Transformação e Condensação da pluma. A Figura 13 abaixo ilustra esquematicamente estes processos durante a ablação em ambiente líquido.

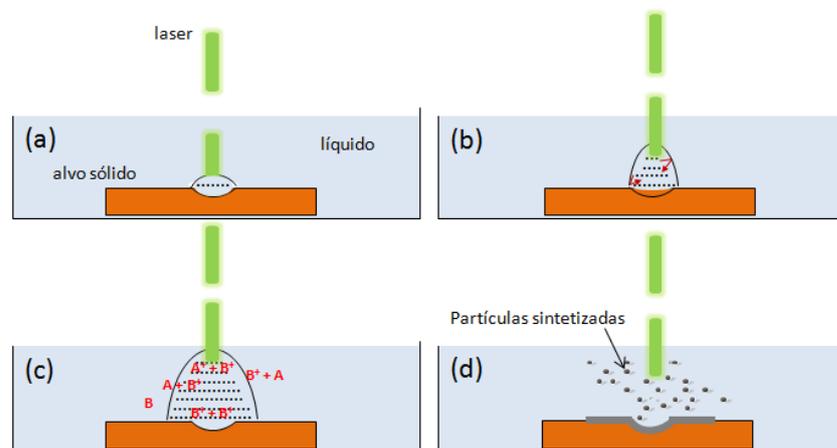


Figura 13: Evolução da pluma de plasma: (a) Geração da pluma pela parte frontal do pulso; (b) Expansão da pluma devido à absorção da parte posterior do pulso e da pressão criada pela onda de choque; (c) Reações químicas ocorrendo na pluma, no líquido e na interface; (d) Dois tipos de condensação da pluma: uma cobrindo a superfície do alvo e outra formando nanopartículas.

Na ablação em vácuo ou ambiente gasoso, a pluma pode se expandir livremente, se desprender do alvo e se depositar na superfície de outro alvo sólido, técnica denominada PLD (*Pulsed Laser Deposition*). Entretanto, na presença do líquido, além de sofrer resfriamento, a pluma fica confinada e a pressão exercida pelo líquido em resposta à expansão contribui para sua condensação, provocada essencialmente por colisões e agregações das espécies durante sua intensa difusão térmica na pluma, gerando uma fina camada sólida depositada sobre o alvo e/ou na formação de novas moléculas e nucleação de nanopartículas [56].

Na interface entre a pluma e o ambiente líquido ocorrem dois mecanismos de reações químicas importantes. No primeiro, as moléculas do ambiente se ionizam pela alta temperatura da pluma próxima a interface e estes íons podem reagir com os íons da pluma de plasma formando novas moléculas. No outro mecanismo, os íons da pluma se difundem no ambiente através da interface e colidem com as moléculas do ambiente para causar as reações químicas devido ao gradiente de densidade dos íons da pluma na interface (Figura 13c). As moléculas e pequenos agregados que surgem no colóide como produto do processo de ablação, portanto, têm sua origem por via de um ou ambos os mecanismos [56].

Os processos físicos envolvidos na ablação são diferentes para cada largura temporal do pulso laser: nanosegundos, picosegundos e femtosegundos. No regime de nanosegundos a ejeção do material é dominada por processos térmicos e há vaporização do material simultaneamente à sua irradiação. A pluma é composta por átomos neutros, íons e elétrons sendo estes dois últimos dominantes na formação da pluma nesse regime. Como o pulso é relativamente longo, a porção posterior do feixe não apenas irradia continuamente o plasma que acabou de ser gerado pela porção frontal, excitando e ionizando suas espécies químicas, como também irradia e provoca ablação do alvo sólido. Essa irradiação pela parte posterior do feixe possui dois papéis no estágio de transformação da pluma: Primeiro amplifica a ionização e excitação das espécies e assim os mecanismos induzidos por fóton ganham importância. Segundo, a irradiação da interface gasosa entre a pluma e o alvo sólido injeta mais espécies para dentro da pluma causando a expansão desta [56].

No regime de ablação por pulsos laser ultra curtos (picosegundos e femtosegundos), o aquecimento, formação da pluma e ejeção do material ocorrem bem depois do pulso laser. Não há tempo para difusão da energia térmica localmente, pois os elétrons do alvo são excitados a alguns elétron-volts em algumas dezenas de femtosegundos pela avalanche de ionização e fotoionização, enquanto a transferência de energia para os íons é da ordem de picosegundos. Portanto, a temperatura da rede permanece inalterada durante a absorção do pulso ultra curto. A energia do pulso é depositada numa fina camada do alvo durante o processo de interação elétron-fóton. Assim, a profundidade de absorção dos fótons governa o processo de ablação nesse regime, ao invés da profundidade de difusão térmica como no caso do regime em nanosegundos [56].

A expansão da pluma ocorre sem qualquer outro processo de aquecimento no regime ultra curto e perde temperatura e pressão rapidamente. Portanto, o tamanho da pluma nesse

regime é menor e sua composição é dominada por átomos neutros. Além disso, também não há tempo para haver relaxação mecânica devido à expansão térmica do volume absorvedor e o aquecimento na região irradiada ocorre em um volume quase constante, causando o acúmulo de uma alta pressão termo-elástica que aumenta após a duração de cada pulso. Este efeito fotomecânico executa um importante papel na ejeção do material, que também ocorre por vaporização do alvo aquecido transientemente [56].

Devido sua versatilidade no uso de vários ambientes físicos e simplicidade no procedimento, a técnica LAL tem sido aplicada atualmente na produção de uma variedade de nanopartículas: metais nobres [61], óxidos metálicos [58], materiais orgânicos [57] e semicondutores [62].

3.1.2. Método de redução química

Nessa metodologia bastante empregada na literatura, um reagente com caráter básico é adicionado a uma solução de precursores metálicos e agentes estabilizantes. Havendo potencial de redução suficiente do metal em solução, este sofre redução química na presença do redutor, dando origem a pequenos aglomerados do átomo do metal em solução. Este estado do sistema é conhecido como colóide semente e a dimensão dessas pequenas partículas formadas depende de variáveis como: concentração do precursor, temperatura, caráter do agente estabilizante (estabilização por cargas, estérica ou por surfactantes) e intensidade de radiação eletromagnética na solução (para o caso de metais nobres que possuem fotoatividade).

Diversas modificações desse método têm sido propostas. Dentre elas destacam-se:

- Substituição do agente estabilizante e do agente redutor por solventes orgânicos que sirvam tanto de estabilização quanto de redutor tais como: etileno glicol, oleilamina, N,N dimetilformamida, quitosana e etc. Essa substituição provoca modificações na dispersão e distribuição de tamanho das nanopartículas, além de simplificar a síntese [63].
- Adição de catalisadores e agentes moderadores da reação à solução. Peróxido de hidrogênio e ácido nitroso são exemplos de catalisadores deste tipo de reação. Além de acelerar a cinética, podem promover anisotropia no crescimento das partículas [64, 65].

Amônia é um tipo de agente moderador que evita o crescimento das partículas durante a síntese, resultando colóides com grande homogeneidade na distribuição de tamanho.

- Uso de radiação eletromagnética como agente redutor ou para modificação de metodologias já empregadas. Trabalhos utilizando radiação de micro-ondas têm demonstrado eficiência na síntese de nanoprismas [66].

Além de permitir tais modificações e hibridizações com outros métodos, a metodologia por redução química é considerada uma das mais simples e de baixo custo para produção de colóides metálicos, principalmente na síntese de partículas esféricas ou na conversão de diversas formas em placas anisotrópicas [65].

3.1.3. Metodologia fotoquímica

Nesta metodologia, emprega-se radiação eletromagnética na região do visível-ultravioleta e radiação gama para reduzir o precursor ou agir como catalisador no processo de redução química dos íons do precursor presentes na solução [32, 39, 67, 68]. Quando o potencial de redução do elemento solubilizado em questão (precursor) é menor ou da ordem de energia do fóton da radiação incidente, ocorre redução química do precursor por meio da absorção ou o espalhamento do fóton. Metodologias que empregam fontes de radiação eletromagnética com energia do fóton menor que a região do vermelho no espectro eletromagnético, tais como micro-ondas [69], não são consideradas como abordagens fotoquímicas, pois o processo de redução dos íons se dá por efeito térmico do meio provocado pela radiação.

Na maioria das abordagens em que se emprega a redução fotoquímica, a irradiação ocorre sobre um sistema coloidal previamente formado por uma redução química tradicional. Neste caso, o sistema irradiado é dito ser um colóide semente, formado por pequeninas partículas – tipicamente da ordem de 2 a 6 nanômetros de diâmetro – que irá crescer pelo processo continuado de redução por meio da luz. Este tipo de abordagem (conhecida como crescimento fotoquímico por semente) pode ocorrer em um sistema coloidal estabilizado por cargas (moléculas carregadas adsorvidas ou ligadas quimicamente na superfície da partícula), por uma estabilização do tipo estérica (estabilização por polímeros não carregados, por exemplo)

ou em estruturas do tipo micelar, em que a presença de um surfatante (aniônico, catiônico ou sem carga) encapsula a partícula devido às porções hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula do surfactante. Dentro dessa micro-cápsula (micela), a partícula irá crescer recebendo átomos do metal precursor à medida que o processo de oxido-redução continua a ocorrer no interior da micela [70-72]. Abordagens deste tipo são bastante empregadas para a obtenção de partículas do tipo bastão, poliédricas e bimetálicas em geral [44, 68, 72-75].

4. Procedimento Experimental

A sessão experimental deste trabalho foi dividida em sete partes.

(4.1) Fabricação de nanopartículas de prata por ablação laser.

(4.2) Síntese de nanopartículas de prata por redução química.

(4.3) Síntese de nanopartículas de prata por fotoredução utilizando LEDs

(4.4) Síntese de nanopartículas de ouro por fotoredução utilizando LEDs

(4.5) Imobilização de nanopartículas de ouro em substratos vítreos.

(4.6) Purificação de nanopartículas por centrifugação em gradiente de viscosidade.

(4.7) Informações sobre equipamentos, processamentos e procedimentos de síntese e caracterização.

4.1. Fabricação de nanopartículas metálicas por ablação laser.

Para obtenção das nanopartículas de prata através de ablação laser foi utilizado o arranjo experimental mostrado na Figura 14. A fonte de luz foi um laser Nd:YAG operando em 532 nm, energia do pulso de 0,20 mJ, duração do pulso: 5 ns, taxa de repetição: 10 Hz e densidade de energia estimada em 20 Jcm^{-2} . O feixe atinge um alvo sólido de prata na forma de um fio de diâmetro 2,5 mm e comprimento de 25 mm, totalmente imerso em 15 ml de meio líquido que representa a fase contínua do colóide suportado por uma placa de petri. O feixe é focalizado por uma lente de 5 cm de distância focal e forma um ângulo de aproximadamente 45° com a superfície do líquido (Figura 14). Diferentes meios (água deionizada, álcool etílico e etileno glicol) foram utilizados como fase contínua dos colóides estabilizados por Polivinilpirrolidona (PVP 10.000) na concentração de 20 mM.

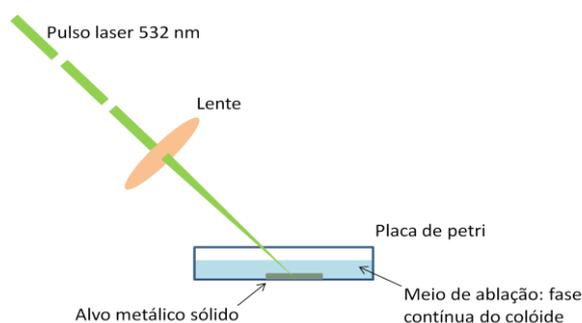


Figura 14: Ilustração do arranjo experimental da ablação laser em alvo sólido de prata

Estudou-se a cinética de formação das nanopartículas pela monitoração do espectro de absorção de plásmom com banda centrada em 405 nm, característica de nanopartículas esféricas de prata em água.

4.2. Síntese de nanopartículas de prata por redução química.

Neste experimento, baseado no trabalho de *Shi et al* [64], modificamos as concentrações do precursor metálico com a intenção de estudar o controle do tamanho das nanopartículas. Em 10 recipientes previamente esterilizados, contendo 30 ml de água deionizada a temperatura ambiente sob vigorosa agitação e na presença de luz ambiente,

foram adicionados volumes diferentes de uma solução contendo AgNO_3 conforme tabela abaixo. Em todas as amostras foi adicionado 1,5 ml de uma solução de citrato de sódio a 30 mM, 200 μl de Borohidreto de sódio (NaBH_4) a 20 mM e 60 μl de Peróxido de hidrogênio respectivamente nesta ordem. A agitação continuou por mais 10 minutos após a redução, que ocorreu em tempos diferentes para cada amostra.

Tabela 3: Concentrações de prata utilizadas

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Volume (μL)	30	50	70	90	110	130	150	170	190	210
Conc. (mM)	0,10	0,17	0,23	0,30	0,37	0,43	0,50	0,57	0,63	0,70

Buscando-se explorar outras formas de estabilização dos colóides, para uma posterior e eventual funcionalização e/ou imobilização das nanopartículas em substratos sólidos, a síntese foi executada com PVP (Polivinilpirrolidona 10.000: 20 mM), Pectina (20 mM), CTAB (Brometo de Cetil Trimetil Amônio: 20 mM) e Triton X-100 (polioxietileno ptercotil fenol: 10%).

4.3. Síntese de nanopartículas de prata por fotoredução utilizando LED's.

Inicialmente foi preparado um colóide semente de prata por redução química utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Nesta primeira síntese, 20 μL de uma solução de NaBH_4 a 10mM foi adicionado a uma solução contendo 0,25 mM de AgNO_3 e 0,25 mM de citrato de sódio sob vigorosa agitação, temperatura de 23 °C e ao abrigo de luz ambiente. Todas as amostras foram preparadas com água deionizada. A solução muda de cor instantaneamente convertendo-se em uma tonalidade amarela sendo agitada por mais 10 minutos no escuro. Em seguida as amostras foram irradiadas em frascos de 10 ml por LEDs de emissão no visível-infravermelho cujo espectro de emissão é mostrado na Figura 15.

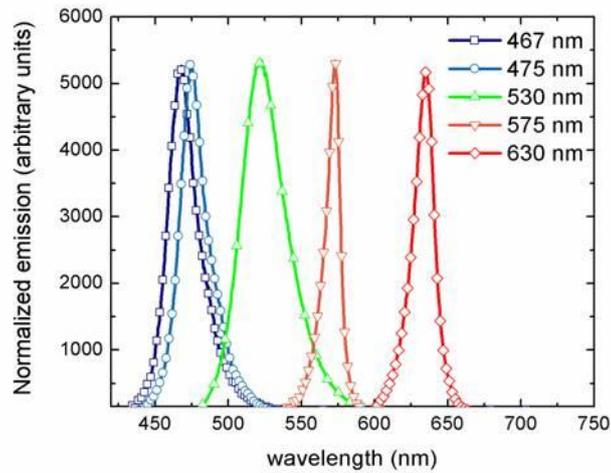


Figura 15: Espectro de emissão normalizado dos LEDs utilizados nos experimentos de fotoredução

Entretanto, antes da utilização dos LEDs cuja emissão está mostrada acima, este experimento era realizado com lâmpada fluorescente de 75 W e filtros ópticos cujos espectros de transmissão, bem mais largos que os de emissão da maioria dos LEDs, são mostrados na Figura 16.

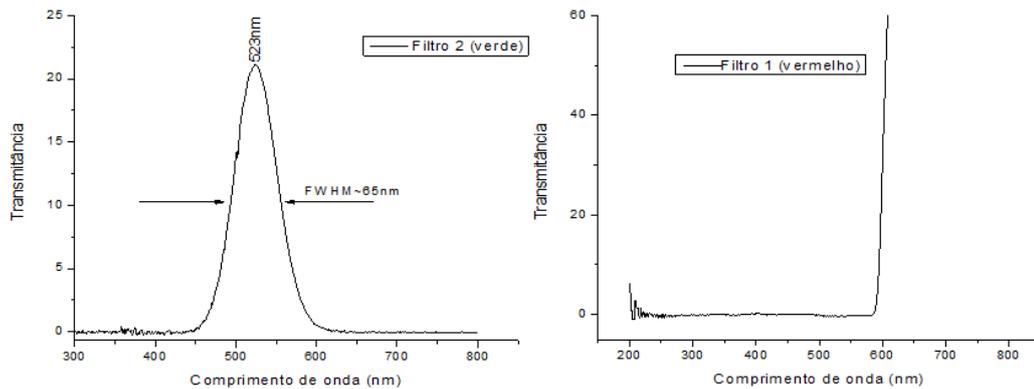


Figura 16: Espectro de transmissão dos filtros ópticos utilizados com a lâmpada fluorescente

A intensidade luminosa, corrente aplicada, ângulo de emissão e potência dissipada pelos LEDs utilizados nos experimentos estão mostrados na tabela abaixo:

Tabela 4: Informações técnicas dos LEDs utilizados nos experimentos de fotoredução.

Comprimento de onda de emissão (nm)	Potência (mW)	Corrente aplicada (mA)	Ângulo de emissão	Intensidade luminosa mínima/típica (mcd)
467	1000	350	30°	7.000/10.000
475	60	30	30°	500/800
520	1000	350	30°	7.000/10.000
575	60	30	22°	150/250
630	1000	350	30°	7.000/10.000
650	60	30	40°	150/250
690	60	30	40°	150/250

Fonte: Cromax Eletrônica Ltda.

O gráfico abaixo exibe a curva característica da dispersão angular dos LEDs de alta potência (1W) utilizados.

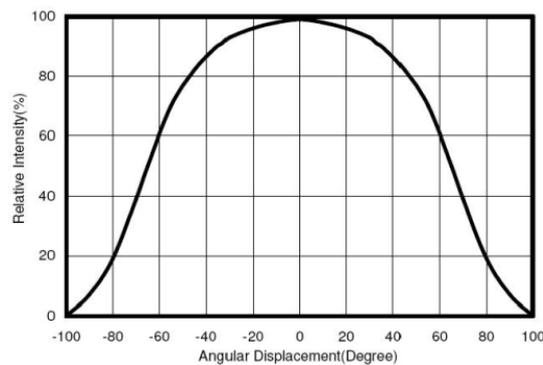


Figura 17: Curva característica da dispersão angular dos LEDs com 1W de potência.

Fonte: Cromax Eletrônica Ltda.

As amostras foram irradiadas na mesma posição a 5 cm de distância dos sistemas de LEDs instalados (Figura 18 abaixo), a fim de garantir com boa aproximação, a mesma fluência de energia para todas as amostras. Para os LEDs de baixa potência (60 mW) optou-se por instalar 170 LEDs em cada sistema e para os de alta potência (1W) foram instalados 10 LEDs no sistema que irradiou as amostras. Na Figura 18 encontra-se uma fotografia do sistema de LEDs de alta potência instalados em dissipadores térmicos de alumínio e fixados em tubos de PVC com 10 cm de diâmetro.

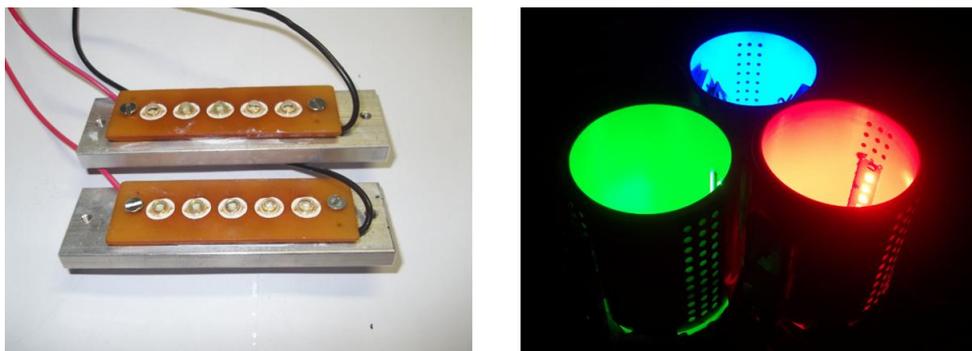


Figura 18: (a) LEDs de alta potência instalados sobre dissipadores térmicos de alumínio.
(b) Sistema de LEDs fixados em tubos de PVC: 475, 520 e 630 nm.

4.4. Síntese de micro e nanopartículas de ouro utilizando LEDs

Preparamos um solução contendo 12 ml de água deionizada e 28 ml de etilenoglicol (EG). Nesta solução, adicionamos polivinilpirrolidona e ácido tetracloroáurico de forma a termos uma concentração final de ouro de 0,5 mM e 30 g/l de PVP (peso molecular 40.000). Esta solução foi vertida em quatro frascos de 10 ml. Três foram irradiados utilizando o mesmo sistema de LEDs de alta potência (475, 520 e 630 nm) mostrados na Figura 18. O quarto frasco foi armazenado ao abrigo de luz durante um período aproximado de 4 meses.

4.5. Preparação de substratos para imobilização de nanopartículas de ouro.

Antes da imobilização, foi realizado procedimento rigoroso de limpeza dos substratos. As lâminas foram colocadas sob ultra-som imersas em diferentes solventes por um período de cinco minutos na respectiva ordem:

1. Clorofórmio
2. Água deionizada
3. Acetona
4. Água deionizada
5. Metanol

6. Água deionizada.
7. Secagem com uso de sopro de nitrogênio.

Foi utilizado um béquer diferente para cada solvente para evitar contaminação. Após estas etapas, as lamínulas foram imersas ainda em solução piranha (H_2O_2 : H_2SO_4 1:3, v/v) por meia hora e lavadas em seguida com água deionizada. Depois de secas novamente, foram imersas em uma solução de isopropanol a 1% de 3-aminopropiltrimetoxissilano e 0,1% de ácido acético por um período de 5 horas. Em seguida, cada lamínula foi lavada uma única vez com água deionizada e imersa na solução do colóide de ouro por 24 horas (o sobrenadante da amostra preparada na seção 4.4 e irradiada com LED em 520 nm). As lamínulas foram secas a temperatura ambiente antes de serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.6. Purificação das amostras por centrifugação em gradiente viscoso.

As camadas foram construídas utilizando-se duas substâncias: Triton X-100 (4-octilfenol polietoxilato) e solução de sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Na primeira sequência de testes, as camadas adjacentes continham uma diferença de 10% de concentração, tanto de sacarose como de Triton. Em seguida, adotou-se a solução de sacarose com camadas de 15% de diferença de concentração por apresentar melhor resultado. As camadas foram construídas como a seguir.

Em um tubo falcon de plástico, construiu-se um gradiente de concentração de sacarose em água como na Figura abaixo. Na primeira camada do tubo, adicionou-se lentamente a 45°, uma solução aquosa contendo 50% de sacarose previamente dissolvida em um becker limpo. Na segunda camada uma solução de 40% de sacarose e assim por diante até a última camada, contendo 10% de sacarose. Na segunda etapa do experimento construiu-se as camadas com 15% de diferença na concentração de sacarose, com exceção da primeira (por inviabilidade prática, a sacarose apresentou pouca solubilidade para maiores concentrações), depositada no fundo, com 70% de sacarose, a segunda com 60%, a terceira com 45% a segunda com 30% e a última com 15%. Cada camada continha um volume de 1 ml das soluções de sacarose. As camadas não se misturam se depositadas com cuidado por causa da diferença de densidade entre as concentrações adjacentes. No topo, adicionou-se cuidadosamente a 45°, 1 ml da amostra que se quis purificar. Algumas vezes foi depositado um volume ligeiramente maior da

amostra no topo da coluna com intenção de tornar as bandas mais espessas após a centrifugação e facilitar a retirada de uma alíquota no momento de introduzir a ponteira de um micropipetador entre as finas bandas de partículas separadas na coluna. Neste estudo utilizamos uma amostra de nanoprismas de prata sintetizado por fotoredução com o LED em 630 nm (camada azul na foto abaixo).

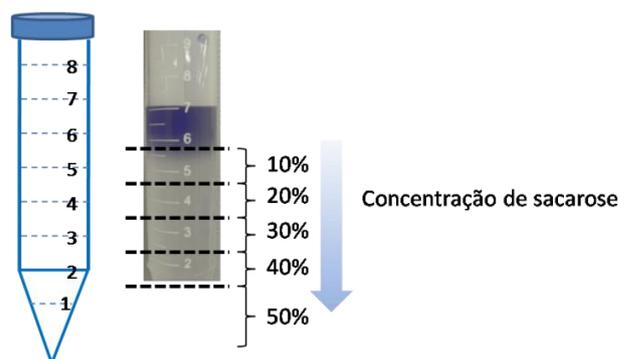


Figura 19: Gradiente de sacarose construído na primeira sequência dos experimentos de purificação em um tubo falcon.

4.7. Informações sobre equipamentos, processamentos e procedimentos de síntese e caracterização.

No que concerne à síntese e a caracterização de todas as amostras apresentadas nesta tese, os equipamentos e procedimentos utilizados pertencem ou foram feitos em diversos laboratórios da UFPE e do CETENE.

Os espectros de extinção apresentados nesta tese que cobrem a região de 200 a 800 nm foram feitos no espectrofotômetro do Laboratório de Óptica não linear e optoeletrônica (OPNL) do Departamento de Física (DF) em cubetas de 2 mm. Já os espectros apresentados que cobrem uma região maior do espectro eletromagnético à direita de 800 nm, foram feitos no laboratório de química do DF em cubetas de 10 mm. O difratograma de Raio X e as imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitos respectivamente nos Laboratórios de Raios X e na Microscopia Eletrônica do DF. As imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas no Centro de Microscopia do CETENE utilizando dois microscópios: o Morgagni (FEI, 268D: Tensão de aceleração máxima 100 kV e magnificação

de até 180.000 vezes) para imagens de não tão alta resolução para observar distribuição de tamanhos, forma e outros aspectos dos colóides; e o TECNAI (FEI, Tecnai20: tensão máxima de aceleração 200 kV e magnificação de até 400.000 vezes) para imagens de alta resolução para visualização dos planos cristalográficos, difração de elétrons e espessuras das partículas. As medidas de potencial zeta dos colóides irradiados por LEDs foram feitas no equipamento Zetasizer Nano ZSP (Malvern) do Laboratório de polímeros não convencionais (PNC) do DF. A água deionizada utilizada nos experimentos foi purificada pelo sistema de água ultra pura da Thermo scientific Barnstead do laboratório de química do DF. Os sistemas de LEDs de baixa e alta potência foram projetados pelo autor da tese e montados em circuitos prototipados na Oficina de eletrônica do DF e as câmaras cilíndricas de PVC foram projetadas pelo autor e fabricadas pela Oficina mecânica do DF. A produção dos colóides de prata por ablação laser foram feitas no OPNL do DF utilizando o segundo harmônico do laser pulsado Nd:YAG (532 nm). As sínteses fotoquímicas utilizando lâmpada e filtros ópticos foram feitas no laboratório de química do DF (o colóide semente) e irradiadas no OPNL em um sistema de alumínio projetado pelo autor e fabricado na Oficina mecânica do DF. As sínteses utilizando LEDs foram feitas dentro do recém adquirido laboratório de química montado nas dependências do laboratório de OPNL e as sínteses de nanoprismas de prata por redução química bem como os procedimentos de centrifugação em gradiente viscoso foram feitos no Laboratório de Biofísica Química Ricardo Ferreira no Centro de Ciências da Saúde (CCS) da UFPE em centrífuga para tubos falcon de 10 ml (Sirius 3000 com resfriamento). Algumas etapas de centrifugação convencional durante todo o trabalho de tese, inclusive para ajustar o fator de preenchimento do colóide para os experimentos de Z-Scan foram feitas no laboratório de química do OPNL em centrífuga para *eppendorf* de 2 ml (Eppendorf 5702).

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram adquiridos comercialmente (Sigma-Aldrich) e usados como recebidos.

As medidas de caracterização óptica não linear através da técnica de Z-Scan dos nanoprismas de ouro sintetizados fotoquimicamente pelo sistema de LEDs foram feitas no Laboratório Multiusuário de Nanofotônica com pulsos de fentosegundos (Nanofentolab) instalado nas dependências do Laboratório de Optoeletrônica e Fotônica do DF pelo pesquisador Hans Garcia Mejia. O sistema laser utilizado foi um amplificador regenerativo Ti:Safira (LIBRA Ultrafast Amplifier Laser System, Coherent), que emite um feixe de luz com as seguintes características: $\lambda = 800\text{nm}$; taxa de repetição ajustável entre 1 Hz a 1 kHz; potência média 1 W; energia $> 1\text{ mJ}$ e duração do pulso de 80 fs. Para os nossos experimentos a taxa de

repetição foi de 1 kHz. Os pulsos laser foram focados em uma cubeta de 1 mm de caminho ótico através de um lente de 15 cm de distância focal, que gera um spot na amostra de cerca de 40 μm de raio na posição focal. O fator de preenchimento do coloide de ouro foi estimado em $5,2 \times 10^{-5}$. Fotografias da montagem da técnica de Z-Scan tomadas em dois ângulos diferentes podem ser vistas na figura seguinte.

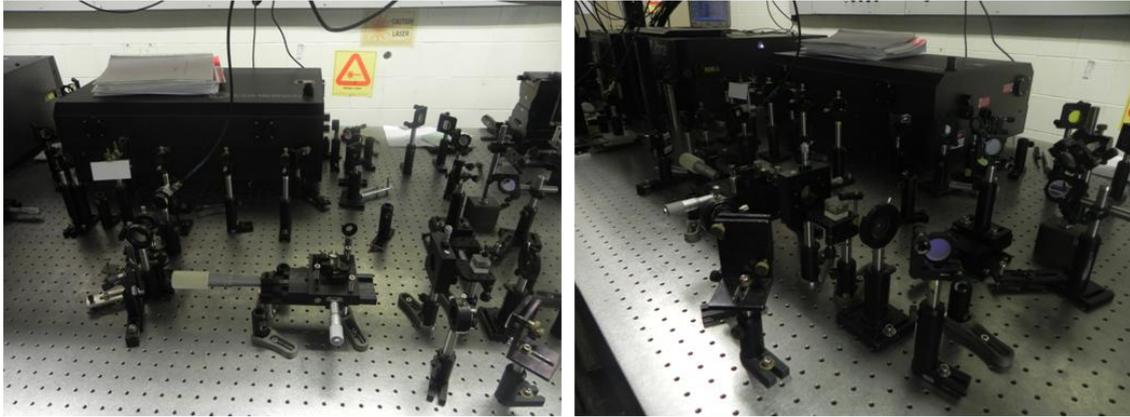


Figura 20: Fotografias da montagem Z-Scan no Nanofentolab. O sistema LIBRA pode ser visto no fundo.

5. Resultados e Discussão

5.1. Ablação laser

Na Figura abaixo, encontra-se o espectro de absorção Uv-vís do colóide de prata preparado em água e em etileno glicol, sem nenhuma forma adicional de estabilização exceto a dupla camada elétrica intrínseca das nanopartículas formadas no meio de ablação. O pico de absorção em 400 nm é característico da absorção de plásmons superficiais da prata nanométrica em água [60]. Dependendo da constante dielétrica do meio no qual o colóide é sintetizado, essa posição no máximo da absorção pode sofrer pequenos deslocamentos como observado na sessão 2.4 desta tese [4] e no caso do etileno glicol (curva em azul) esse deslocamento é de aproximadamente 10 nm, indicando uma pequena diferença na distribuição de tamanho do colóide preparado em etileno glicol.

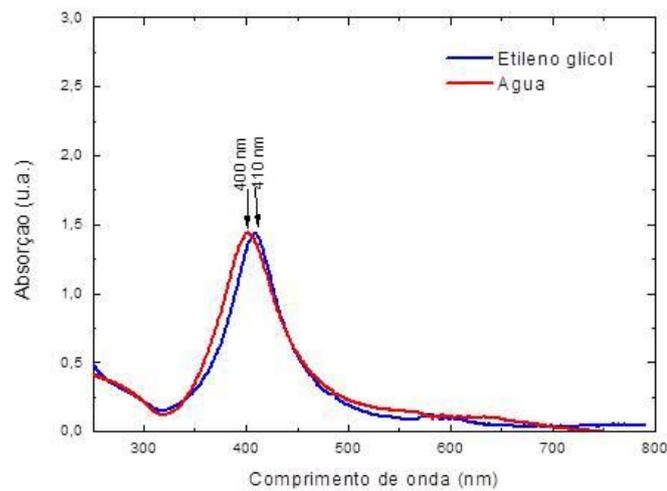


Figura 21: Espectro de extinção de nanopartículas de prata fabricadas por ablação laser em água e etileno glicol

Além disso, a largura a meia altura (FWHM) da curva é ligeiramente mais estreita, sugerindo distribuição um pouco mais homogênea no tamanho de tais nanopartículas. A cinética de formação do colóide metálico em água sem agentes estabilizantes foi acompanhada pelo monitoramento do máximo em 400nm durante 60 minutos (Figura 22).

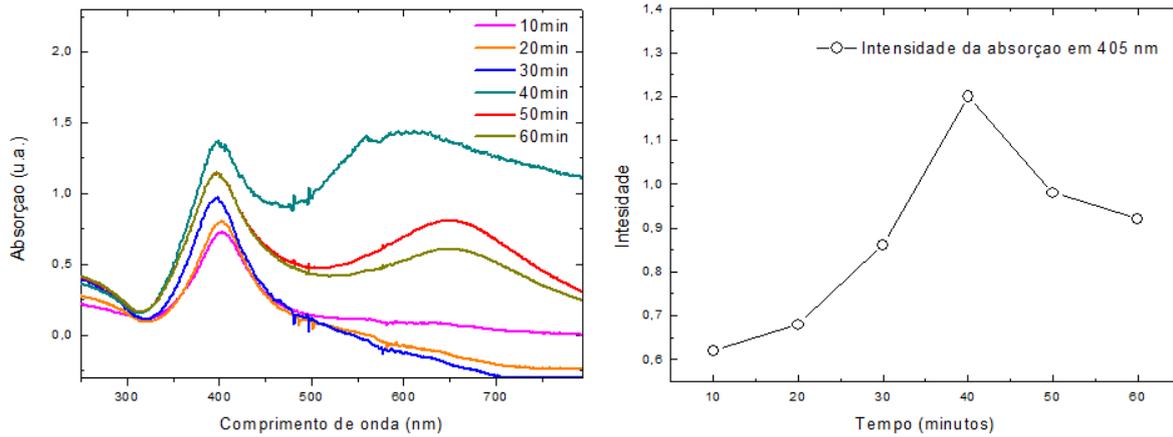


Figura 22: Cinética de crescimento do colóide de prata em água deionizada sem agente estabilizante

Como pode ser observado, o máximo de absorção em 400 nm atinge um valor máximo e começa a decair. A concentração máxima de nanopartículas estabilizadas apenas pela dupla camada elétrica é alcançada após 40 minutos de ablação, com os parâmetros descritos nos procedimentos experimentais desta tese (seção 4.1). A partir dessa concentração limite o colóide inicia um processo de agregação e aglomerados de partículas maiores se formam como sugere a banda larga que surge a direita do pico em 400 nm.

Na Figura 23 podem ser vistos os espectros de absorção de um mesmo colóide de prata produzido por ablação laser sem agente estabilizante, com intervalos de aproximadamente 15 segundos de uma medida para a seguinte. A cubeta de quartzo contendo a amostra não foi retirada do porta amostras durante essas medidas sequenciais e a banda larga na direita do espectro cresce a cada medida. Após irradiação com laser em 532 nm durante 20 minutos, foi observado que tal banda desaparece.

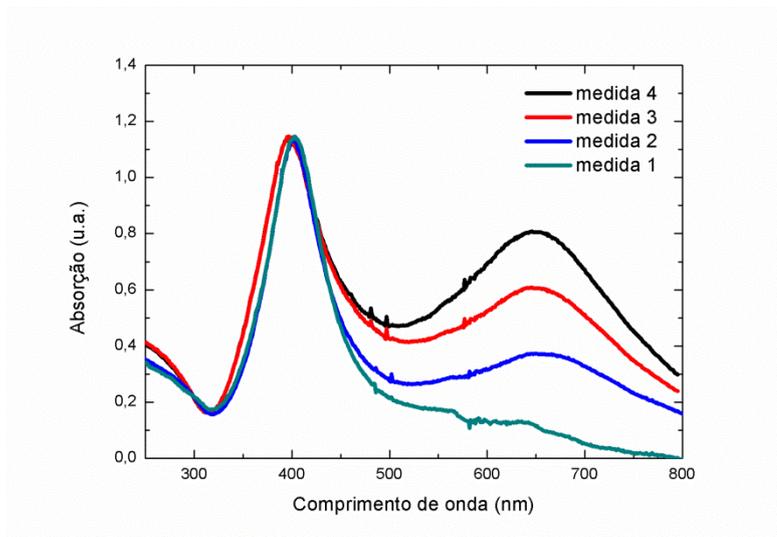


Figura 23: Medidas de extinção sequenciais da mesma amostra (40 minutos de ablação) com intervalos de 15 segundos entre cada espectro de absorção. Cada varredura leva aproximadamente 5 segundos.

Baseado no trabalho do grupo de Schatz et al [4] e em nossas observações experimentais durante todo o trabalho, o que ocorre nos espectros de absorção pode ser devido a agregação fotoinduzida de nanopartículas por causa da forte excitação da lâmpada de mercúrio do espectrofotômetro [76]. Sob tal excitação, surgem interações atrativas dipolo-dipolo aumentando a energia de interação de van der Waals discutida na sessão 2.2 desta tese e a dupla camada elétrica sozinha não é suficiente para equilibrar tal atração [76]. Na presença do agente estabilizante adicionado ao sistema, não se observa a formação de tal banda larga e a cinética também é diferente (Figura 24).

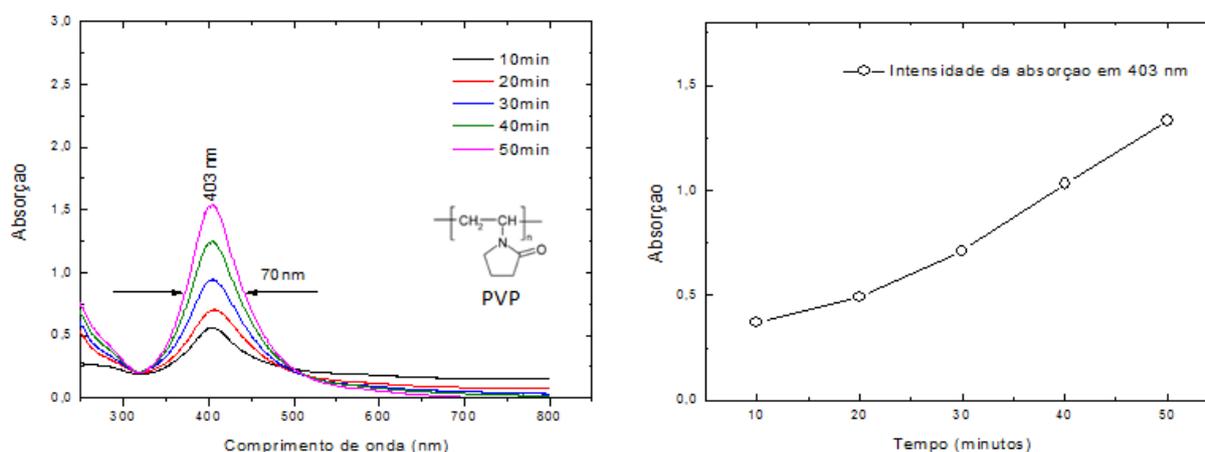


Figura 24: Cinética de crescimento do colóide de prata em solução aquosa de PVP a 20 mM

O PVP é um agente estabilizante utilizado para promover estabilização estérica de diversos tipos de colóides por ser um polímero capaz de interações intermoleculares mesmo em soluções aquosas diluídas e, além disso, aumenta a viscosidade do meio [77]. Como pode ser visto na Figura 24, a presença de PVP promove maior estabilização e uma redução de aproximadamente 8 nm na largura a meia altura da banda em 400 nm. No colóide sintetizado em água pura (Figura 22) a largura de banda é estimada em 80 nm. Tal redução indica menor dispersão de tamanho do colóide sintetizado com PVP. Como discutido na sessão 3.3.1, as nanopartículas de prata são formadas por agregação, transição de fase e crescimento dos cristais gerados pelas substâncias emitidas no processo de ablação. O PVP pode adsorver tais substâncias e prevenir sua agregação e crescimento, resultando em um colóide mais homogêneo do ponto de vista do tamanho das nanopartículas. A eficiência na formação das nanopartículas pode ser conferida no gráfico da Figura 25, onde diferentes concentrações de PVP foram utilizadas para um mesmo tempo de exposição à radiação laser.

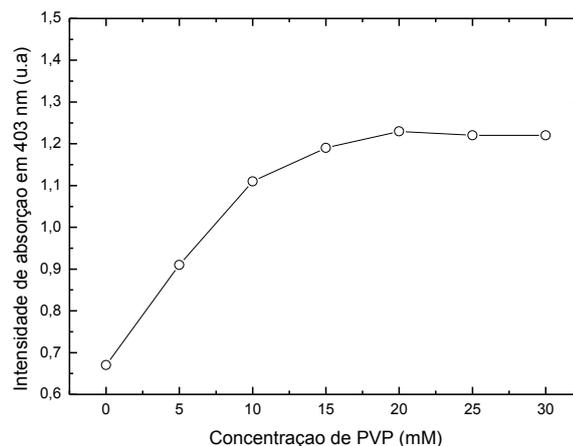


Figura 25: Eficiência na formação do colóide de prata para diferentes concentrações de PVP. Tempo de 40 minutos de ablação para cada concentração

A eficiência cresce quase linearmente até uma concentração de 10 mM e tende a um valor estacionário para concentrações acima de 20 mM. Na Figura 26 temos a comparação entre a estabilidade temporal dos colóides de prata preparados em água pura e em solução de PVP a 20 mM.

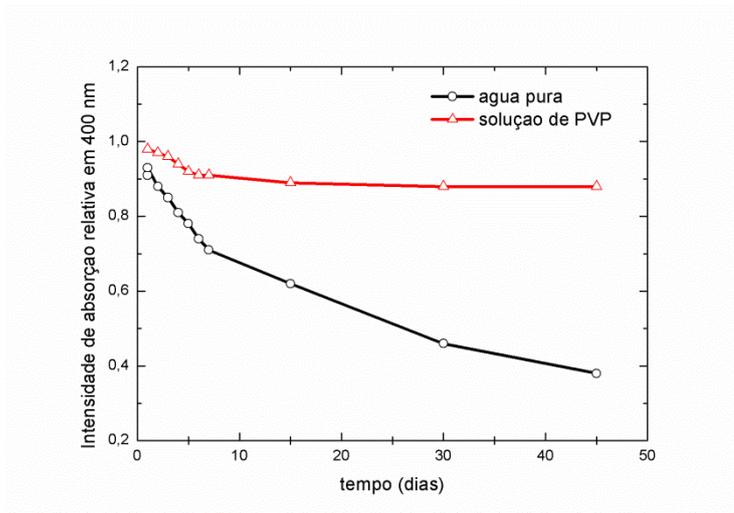


Figura 26: Estabilidade dos colóides de prata preparados por ablação laser em água pura e em solução de PVP a 20 mM

O monitoramento da absorção em 400 nm foi realizado diariamente durante a primeira semana dos colóides e depois em períodos de 15 dias, sendo que antes de completados 60 dias o colóide sintetizado em água pura perdeu sua tonalidade amarelada tornando-se totalmente incolor. A temperatura pode influenciar muito na estabilidade de colóides de prata, portanto, durante esse período de monitoramento os colóides foram armazenados em temperatura ambiente (23 °C) e ao abrigo de luz. O colóide sintetizado em solução de PVP demonstrou estabilidade muito superior. Mesmo depois de um período de 90 dias apresentou quase 90% da intensidade original de sua banda de plásmon em 403 nm.

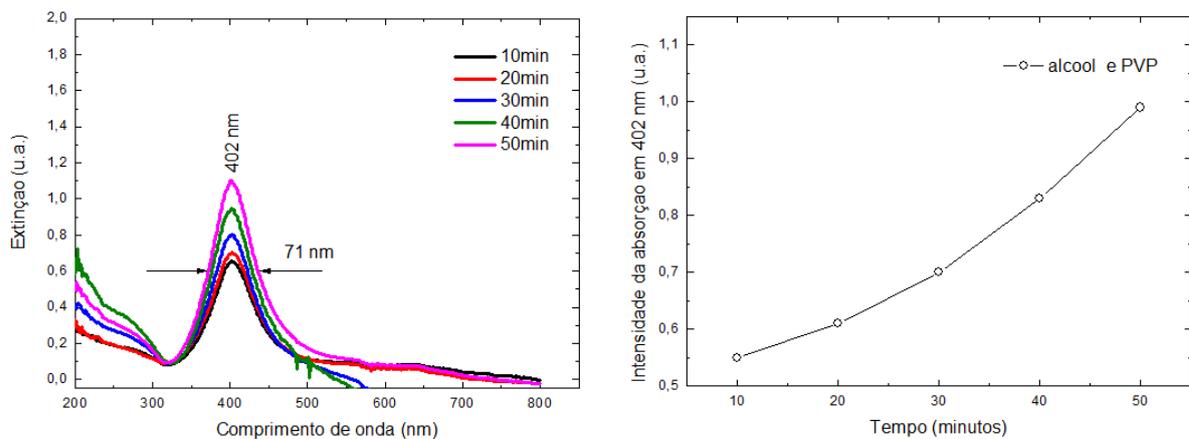


Figura 27: Cinética de crescimento do colóide de prata em álcool etílico e PVP a 20 mM.

O experimento de ablação foi realizado também em álcool etílico puro e apresentou efeito semelhante ao exibido no gráfico da Figura 22. Novamente, com a adição de PVP o sistema se estabiliza e a cinética de crescimento monitorada pelos espectros de extinção está na Figura 27. Em etileno glicol o sistema permaneceu estável mesmo sem agente estabilizante, provavelmente devido à maior viscosidade e densidade do meio. Entretanto, para fins de comparar a eficiência de formação das partículas nos diferentes meios foi utilizado também PVP a 20 mM em etileno glicol. Gráfico exibido na Figura 28.

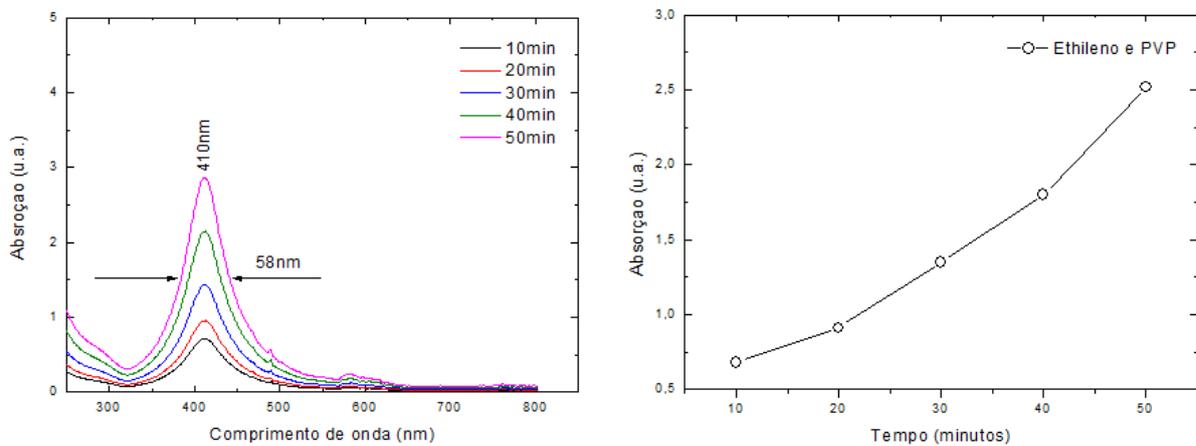


Figura 28: Cinética de crescimento do colóide de prata em etileno glicol e PVP a 20 mM.

A largura à meia altura da banda em 410 nm é aproximadamente 12 nm mais estreita que nos dois primeiros meios, indicando que a distribuição de tamanhos é mais homogênea em etileno glicol. Além disso, a eficiência na formação das nanopartículas de prata neste meio é superior àquela alcançada em água e álcool em PVP (Figura 29). A viscosidade e densidade do meio pode ser um dos principais fatores que contribuem para esse efeito.

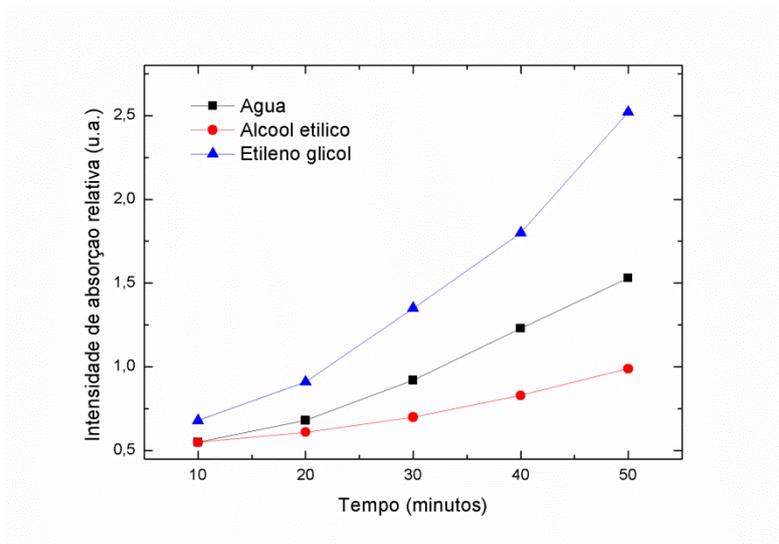


Figura 29: Eficiência de formação do colóide de prata em diferentes meios, estabilizados por PVP a 20 mM e sob os mesmos parâmetros do experimento: energia do pulso 20 mJ; densidade de energia no alvo: 20 Jcm⁻²; comprimento de onda: 532 nm; taxa de repetição: 10 Hz

A mobilidade de átomos, agregados e a difusão dos íons metálicos decaem muito com o aumento da viscosidade do meio, limitando o crescimento do colóide. A viscosidade da água, álcool etílico e etileno glicol a 20 °C são: 1,01 mPa/s, 0,25 mPa/s e 17,33 mPa/s [78]. Em etileno glicol, meio muito mais viscoso, as partículas de prata formadas se mostraram menores e mais homogêneas devido a menor mobilidade dos clusters e íons de prata na solução. Entretanto, considerando os mesmos parâmetros do experimento (energia do feixe, taxa de repetição, fluência e tempo de exposição) aproximadamente a mesma massa de prata é retirada do alvo sólido durante o processo de ablação para a formação das nanopartículas tanto em água quanto em álcool ou etileno glicol. Isso implica em um colóide mais concentrado de nanopartículas menores em etileno glicol do que nos outros meios, o que explicaria a maior intensidade de absorção e melhor eficiência de formação observada na Figura 29. Na figura 30 abaixo está as imagens representativas de MET das três amostras avaliadas na Figura 29 com suas respectivas médias de tamanho estimada.

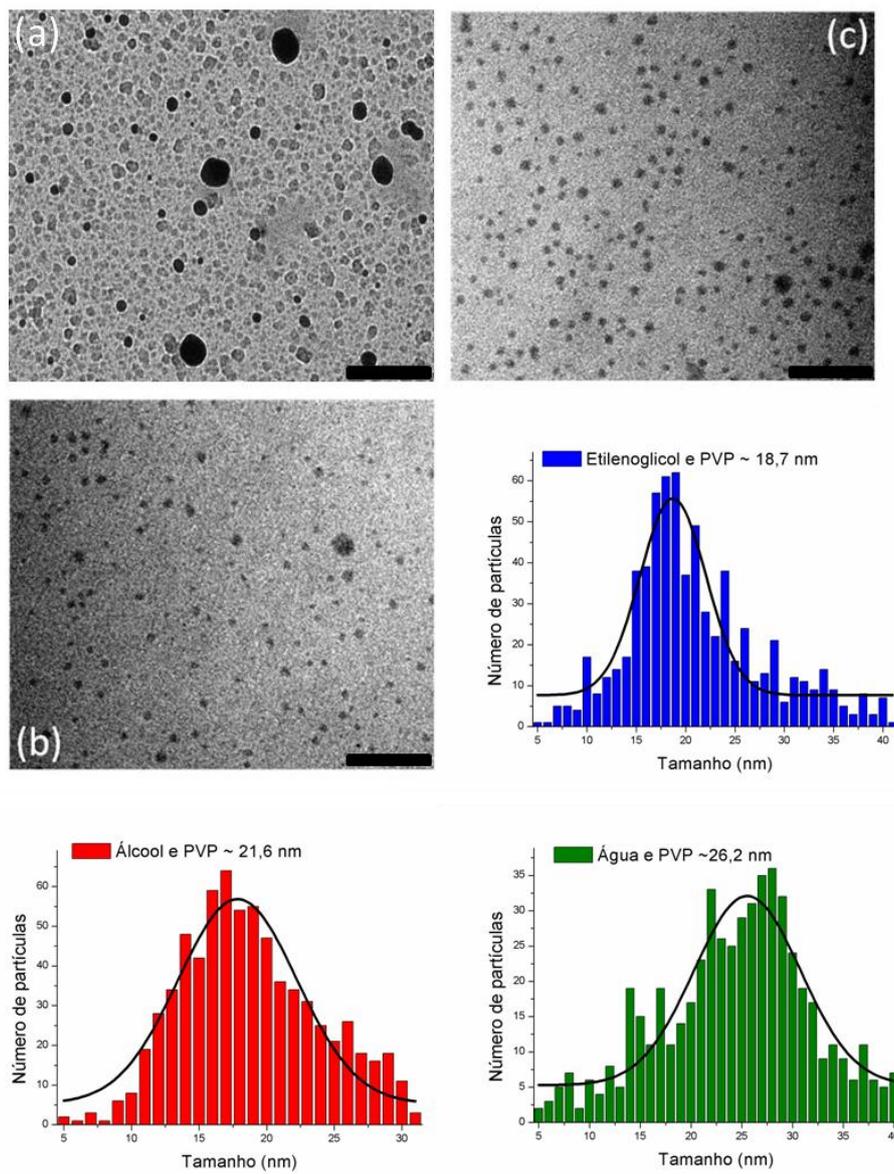


Figura 30: Imagens representativas de MET dos colóides preparados pela técnica de LAL em diferentes solventes. Comprimento da barra 100nm. Em (a) a amostra foi preparada em água deionizada; Em (b) álcool etílico P.A e em (c) o solvente é o etileno glicol. Os histogramas apresentam o tamanho médio das partículas em cada meio.

Na Figura 31 pode ser visto o difratograma de Raios X ($\text{Cu K}\alpha = 0,154 \text{ nm}$) da amostra formada por ablação laser em álcool após evaporação. A varredura foi feita de $2\theta = 10\text{--}120$ graus. Entretanto, a estrutura amorfa do polímero utilizado na estabilização dos colóides gera um sinal muito intenso, sobrepondo o padrão de difração da prata à esquerda de $2\theta = 60$ graus e por isso, tal região foi omitida no difratograma. Mesmo na ablação laser, após resfriamento da pluma e conseqüente formação dos nanocristais, a prata se cristaliza na estrutura cúbica de face centrada (CFC). As direções cristalográficas dos planos cristalinos formados nas

nanopartículas podem ser observadas pelos índices de Miller entre parênteses, exibindo razoável acordo com a ficha do padrão cristalográfico da prata (JCPDS 4-783). Algumas pequenas diferenças nas intensidades relativas da difração pelos planos (4, 2, 0) e (3, 3, 1) e na ausência do sinal de difração pelo plano (2, 2, 2) poderiam sugerir uma estrutura suavemente diferente da CFC, mas a prata, assim como todos os metais nobres se cristalizam na estrutura cúbica de face centrada e os espectros de extinção característicos não deixam dúvidas de que se trata de nanopartículas de prata. Acreditamos, portanto, que a presença do polímero amorfo recobrimo as nanopartículas é responsável por causar essa pequena variação.

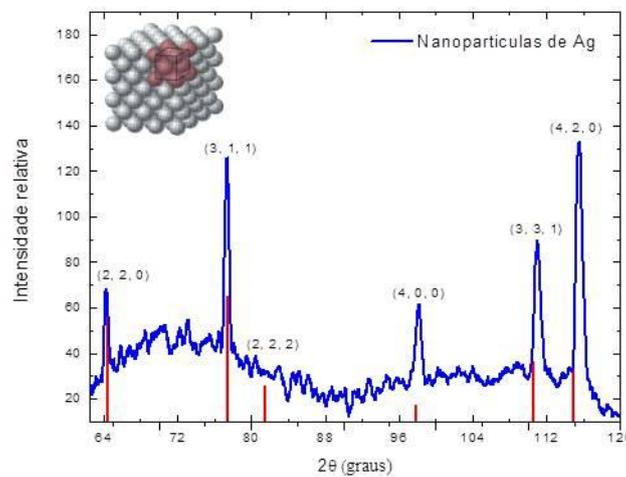


Figura 31: Difratograma de Raios X ($\lambda = 0,154$ nm) do colóide fabricado por ablação laser em álcool e estabilizado com PVP (peso molecular 10.000).

5.2. Nanopartículas obtidas por redução química utilizando boroidreto de Sódio.

Na Figura 32 encontra-se o espectro de extinção do colóide de prata sintetizado por redução química em água e estabilizado por citrato de sódio e micrografia de transmissão eletrônica da amostra correspondente. As bandas de absorção são bastante diferentes daquelas exibidas nos colóides fabricados por ablação e isso se deve ao fato da forma das nanopartículas ser diferente daquelas encontradas nos primeiros colóides. O espectro de extinção exibido no gráfico da Figura 32 é característico de nanopartículas prismáticas de prata [33]. As bandas centradas em 620 e 440 nm são referentes às oscilações dos elétrons superficiais ao longo das maiores dimensões das nanopartículas (frequências menores), ou seja, na direção paralela ao

plano das mesmas (Figura 30) [4]. Essa oscilação eletrônica pode ser comparada a um dipolo elétrico induzido no plano. A banda estreita encontrada em 330 nm é referente a oscilações dos elétrons livres na direção fora do plano: dimensão menor e, portanto maior frequência de oscilação. Tais oscilações estão relacionadas a quadrupolo induzidos fora do plano [4].

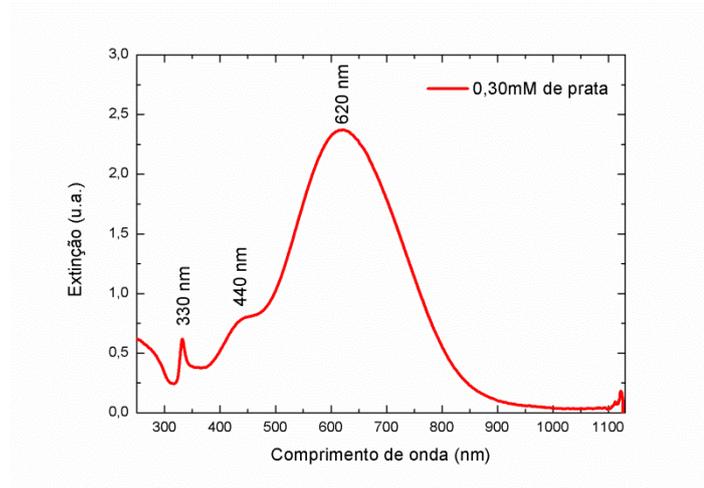


Figura 32: Espectro de extinção do colóide de prata sintetizado por redução química em água deionizada

Na direção paralela ao plano das nanopartículas os elétrons na superfície encontram diferentes distâncias para se deslocarem de uma extremidade a outra como ilustram as setas em vermelho na Figura 33. Essa característica na geometria triangular implica em ligeiras diferenças nas frequências de plasmons dos elétrons ao longo das faces laterais da partícula, culminando em um alargamento da banda de ressonância referente às oscilações de dipolo no plano, banda em 620 nm para o caso do espectro da Figura 32. Tal efeito não se observa na banda estreita centrada em 330 nm, sugerindo uma distribuição de espessuras dos prismas mais uniforme. Espessuras típicas dos nanoprismas produzidos pelas duas metodologias: redução química e fotoredução, estão na faixa de 12 a 20 nm.

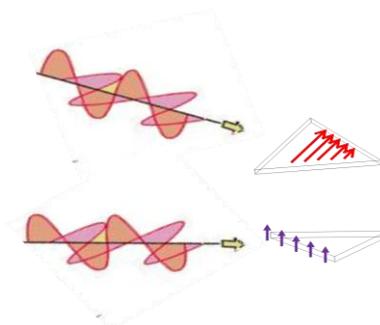


Figura 33: Ilustração das oscilações dos elétrons livres na superfície dos nanoprismas. Oscilações do tipo dipolo no plano em vermelho e quadrupolo fora do plano em roxo.

Na Figura 34 encontra-se o espectro de extinção dos colóides sintetizados com as cinco primeiras concentrações de prata organizadas na tabela 3 da sessão experimental desta tese (A-E). A posição do máximo de absorção da banda mais intensa é dependente da concentração de prata utilizada na síntese e indica o tamanho médio das partículas obtidas. Partículas com maior razão de aspecto – razão entre a dimensão longitudinal e a transversal – possuem tal banda deslocada para o infravermelho [4]. Dentre as 10 concentrações de prata utilizadas neste experimento apenas as cinco primeiras são mostradas na figura da esquerda por motivos de melhor apresentação dos gráficos e na Figura 36 é mostrada a coloração final das 5 concentrações referidas. Entretanto, os resultados mostram inicialmente que concentrações acima de 0,60 mM de prata e mesma concentração de citrato de sódio em todas as amostras (1,5 mM) resultam em colóides de mesma coloração (marrom avermelhado) e pouquíssima variação da banda de plasmon, como mostra o gráfico da Figura 35.

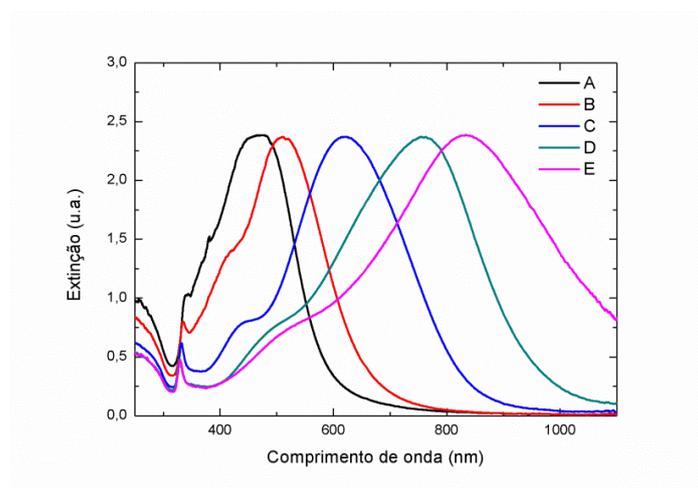


Figura 34: Espectro de extinção normalizado das cinco primeiras amostras coloidais de prata sintetizadas por redução química conforme a concentração de prata descrita na tabela 5

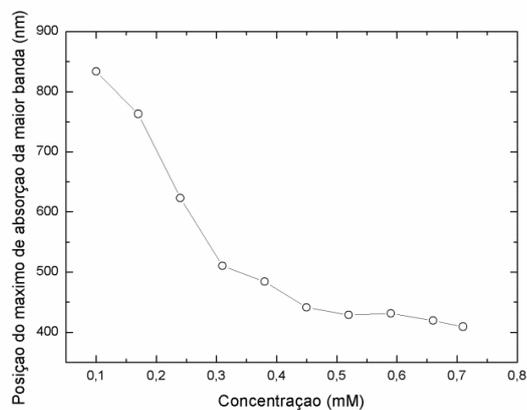


Figura 35: Sintonizabilidade da banda de plasmon mais intensa em função da concentração de prata adicionada

Além disso, tais maiores concentrações produzem espectros de extinção que se aproximam daquele observado em partículas esféricas – uma só banda centrada em 405 nm referente ao modo de oscilação de dipolo elétrico – e provocam saturação nos gráficos, evidenciando uma quantidade muito maior de partículas pequenas e de simetria esférica. Este resultado foi observado em imagens de MET. Por outro lado, concentrações de prata menores implicam em uma quantidade menor de partículas maiores formadas (espectros com bandas menos intensas e deslocadas para o vermelho). Após a adição do boroidreto de sódio (NaBH_4) o sistema muda de cor várias vezes até se estabilizar nas cores mostradas na Figura 36, sendo que, o intervalo de tempo em que o sistema atinge a cor final, depende também da concentração de prata utilizada, como mostrado no gráfico da Figura 34.

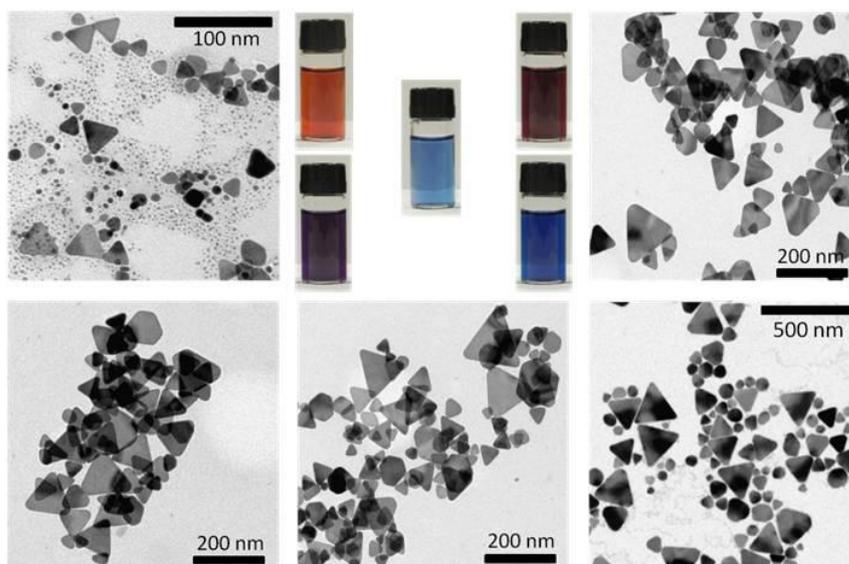


Figura 36: Cor final dos colóides após a adição do NaBH_4 e o tempo mostrado na Figura 37. Imagens representativas das cinco amostras cujos espectros de extinção estão na Figura 34.

A partir das concentrações acima de 0,60 mM o tempo para estabilização da cor do colóide não varia mais e estes intervalos de tempo mostrados na Figura 37 são maiores para o mesmo experimento realizado no escuro. A explicação de tal efeito está no peróxido de hidrogênio adicionado a solução. A substância é um fotocatalizador e, como o nome sugere, na presença de luz ambiente a reação é acelerada. Sem a adição de tal fotocatalizador o colóide se reduz sempre à cor amarela independentemente da concentração de prata presente no sistema e apresenta o mesmo espectro de extinção dos colóides de nanopartículas esféricas. Em concentrações inferiores a 0,1 mM não foi possível obter colóides estáveis. O sistema se

converte numa cor azulada que aos poucos se torna mais clara até ficar totalmente incolor. Sínteses de redução química na presença de PVP como estabilizante e utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, mostraram converter diversas formas poliédricas e bastão em placas hexagonais e prismas de prata [65], sugerindo que o peróxido desempenha um papel fundamental na geração de defeitos cristalográficos imprescindíveis à formação de prismas.

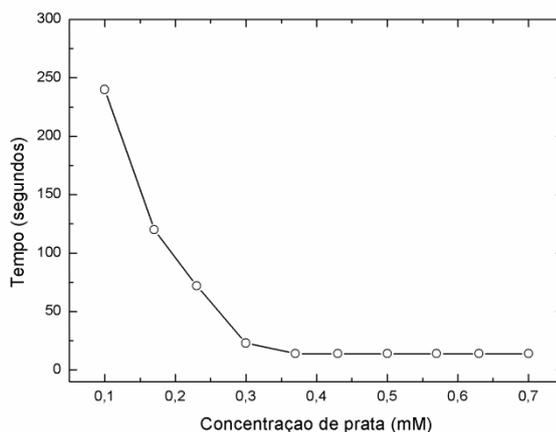


Figura 37: Gráfico exibindo o tempo de estabilização da cor final obtida pelos colóides da figura 25 como função da concentração de prata, considerando a mesma concentração de citrato de sódio.

A largura a meia altura da banda mais intensa de cada amostra como função da concentração de prata é exibida no gráfico da Figura 39. A curva mostra o decréscimo da largura da banda com o aumento na concentração de prata nas amostras. Além do efeito ilustrado na Figura 33, pelo menos outros dois podem contribuir para o alargamento da banda de plasmon exibido nos espectros. O primeiro seria a diversidade na distribuição de tamanhos obtida nas amostras – alargamento homogêneo. Em cada sistema, embora haja uma tendência na formação de um tamanho médio específico para cada concentração de prata, partículas muito pequenas e partículas maiores que a média contribuem para uma população bastante diversificada no colóide. Tal efeito está sempre presente na síntese de sistemas coloidais, em menor ou maior escala a depender da eficiência e rendimento da metodologia empregada. O segundo seria a presença de um grande número de partículas com pontas arredondadas ou “truncadas” como mostram as imagens de MET daqueles colóides. No gráfico de simulação do espectro de extinção pelo método DDA, na figura 38 abaixo, Kelly et al demonstraram que o controle da dimensão de tais truncamentos, denominados aqui de retalhos, implicam no deslocamento da banda de plasmon relativa às oscilações de dipolo no plano. A largura à meia

altura da banda mais intensa no espectro mostrado na Figura 32 pode ser vista como uma envoltória de diversos espectros de nanoprismas com diferentes retalhos nas pontas.

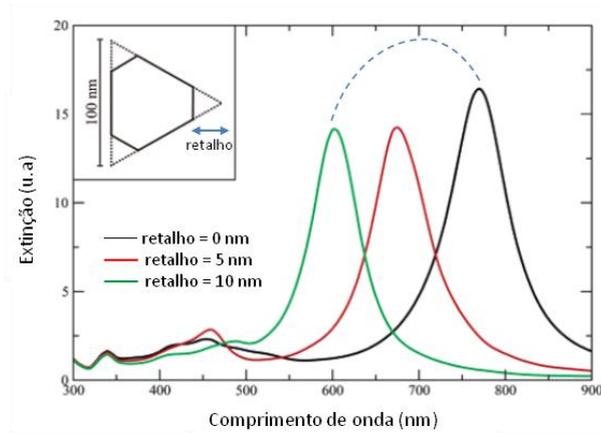


Figura 38: Espectros de extinção de nanoprismas de prata com 100 nm de comprimento e diferentes dimensões do retalho nas pontas. Simulação feita pelo método DDA. Adaptado de [4].

O terceiro e provavelmente o que mais contribui para o comportamento exibido no gráfico abaixo, seria o aumento do coeficiente de amortecimento γ (equação 1) nas oscilações dos elétrons livres na superfície das partículas com dimensão maior que o livre caminho médio dos elétrons no metal volumar (*bulk*). Para a prata este valor é estimado em 52 nm [79]. Para partículas de dimensões menores, essa largura tende a diminuir. Entretanto, tal diminuição tem um comportamento assintótico como mostra o gráfico na Figura 39. Este efeito reflete o fato de que as colisões com a superfície também começam a ganhar força quando a partícula diminui muito, em virtude de aumentar a razão área/volume.

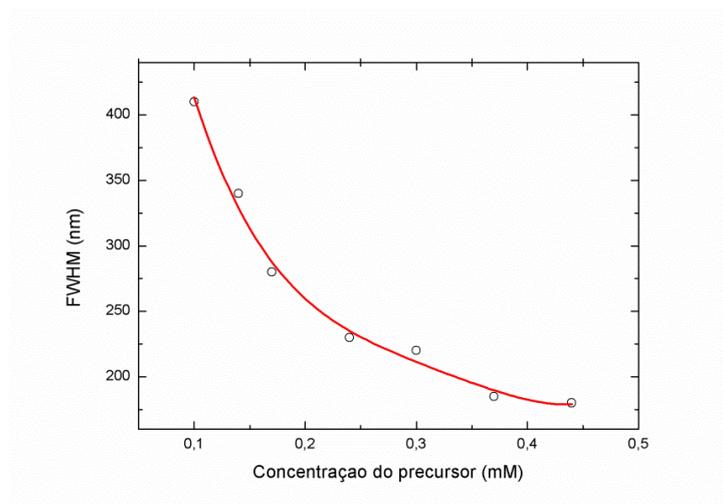


Figura 39: Largura a meia altura (FWHM) da banda mais intensa como função da concentração de prata.

A síntese foi testada com outras formas de estabilização (polímeros e surfatantes): PVP, pectina, CTAB e Triton (X-100). Em PVP e pectina não houve mudança de cor relatada acima e o sistema ficou translúcido. Uma hipótese provável é que tais polímeros são degradados pela ação do peróxido de hidrogênio e o sistema se torna instável, sem estabilização. A referência [65] reporta a conversão de diversas partículas em prismas através do H_2O_2 e PVP, mas o citrato de sódio também está presente no sistema, o que garante a estabilização. Na estabilização por CTAB as cores do colóide ficaram próximas àquelas exibidas na figura 24. Entretanto, após um período de 10 minutos começaram a ficar mais claras até se tornarem transparentes, sugerindo que a dupla camada entre o surfactante catiônico CTAB e a superfície metálica não foi eficientemente formada. Com base no trabalho de *Chen et al* [80], nanopartículas de prata estabilizadas com CTAB não permanecem estáveis durante muito tempo porque a dupla camada de tal sistema é constituído por grupos hidrofílicos $-N(CH_3)_3^+$ que não permanecem próximos a superfície da prata carregada positivamente por causa da repulsão eletrostática. É mais provável que as cadeias de carbono hidrofóbicas do CTAB se enrolem em torno da partícula de prata, não sendo uma maneira eficiente de impedir a agregação. É possível que com surfactantes aniônicos, como o SDS, por exemplo, o colóide permaneça estável.

Com a estabilização feita por Triton (X-100), surfactante não iônico, o colóide alcançou uma tonalidade púrpura e o sistema permaneceu estável por mais de 90 dias. A cinética de crescimento das partículas estabilizadas pelo Triton é totalmente diferente. Em primeiro lugar, ela ocorreu de forma muito mais lenta. Assim que adicionado o redutor, não se percebeu nenhuma mudança na cor do colóide – continuou incolor. O sistema foi deixado descansar e, em aproximadamente 25 minutos, era possível contemplar o início de uma transformação no colóide muito diferente das observadas com outras formas de estabilização. Uma faixa colorida (púrpura) começou a se formar na superfície do becker e prosseguiu ganhando espessura até o fundo do vidro. Antes de alcançá-lo, porém, podiam-se observar diversas estruturas semelhantes a ciclones em miniaturas se desprendendo do fundo do Becker lentamente em direção à faixa colorida na superfície. Essas estruturas macroscópicas tornaram-se mais numerosas à medida que a faixa púrpura tornou-se mais espessa. No fim de aproximados 45 minutos o colóide inteiro assumiu um aspecto uniformemente púrpuro. O Triton, assim como os surfactantes de uma maneira geral, tem a característica de modificar as propriedades interfaciais de um líquido, possuindo ampla gama de aplicações industriais e permitindo a formação de micelas que englobam as partículas e participam da formação de estruturas

anisotrópicas e bimetálicas [72, 81]. Este sistema necessita ser estudado e caracterizado com microscopia eletrônica e espectroscopia de absorção UV-visível numa perspectiva futura com o objetivo de se obter informações morfológicas das partículas, estabilidade do colóide, dispersão de tamanhos, frequências de ressonância de plásmons superficiais e confirmação da suspeita de formação da estrutura micelar.

5.3. Síntese de nanopartículas de prata por fotoredução utilizando LED's.

Na Figura 40 encontra-se o espectro de extinção do colóide irradiado pelo LED com emissão em 467 nm. Como no espectro dos nanoprismas da síntese por redução química, a banda de mais forte absorção localizada em 475 nm é associada ao dipolo induzido no plano e as bandas de fraca absorção em 337 e 400 nm são associadas aos modos de ressonância de plásmons de quadrupolos induzidos, fora do plano e no plano respectivamente [4]. A forte absorção em 300 nm é da cubeta utilizada nas medidas. A banda mais intensa, largura a meia altura de 36 nm, é muito mais estreita do que a banda do colóide obtido por redução química cuja largura é de 220 nm, indicando uma distribuição de tamanho muito mais homogêneo das partículas formadas.

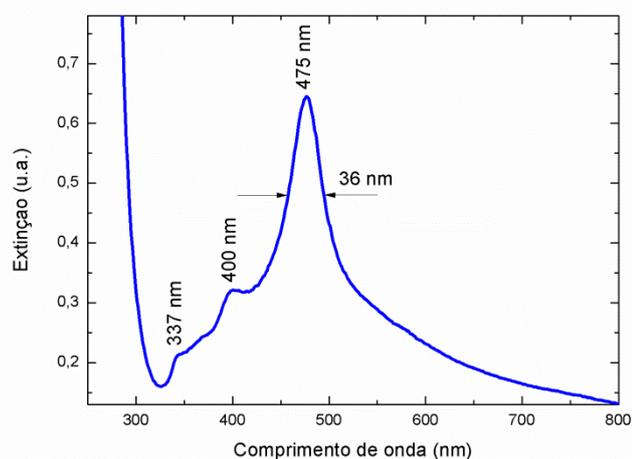


Figura 40: Espectro de extinção do colóide de prata irradiado com LED em 467 nm durante aproximadamente 8 horas.

Nos colóides irradiados por lâmpada fluorescente e filtro óptico a banda formada também é larga, sendo da ordem de 130 nm (Figura 41). Grandes intervalos de tempo eram necessários para observar a mudança de cor nos colóides e o surgimento da banda centrada em 633 nm. Com pouca densidade de energia o processo de crescimento das partículas é pouco eficiente e o espectro de extinção do coloide sofre grande alargamento inhomogêneo. Além disso, o processo de *ripening de Ostwald*, como discutido na seção 2.3 desta tese, ganha força porque o consumo do precursor na solução já terá caído drasticamente neste longo período e as partículas podem continuar a crescer por se fundirem umas às outras. O que se vê nas micrografias destas amostras são partículas altamente inhomogêneas com respeito à distribuição de tamanhos e formas (Figura 42).

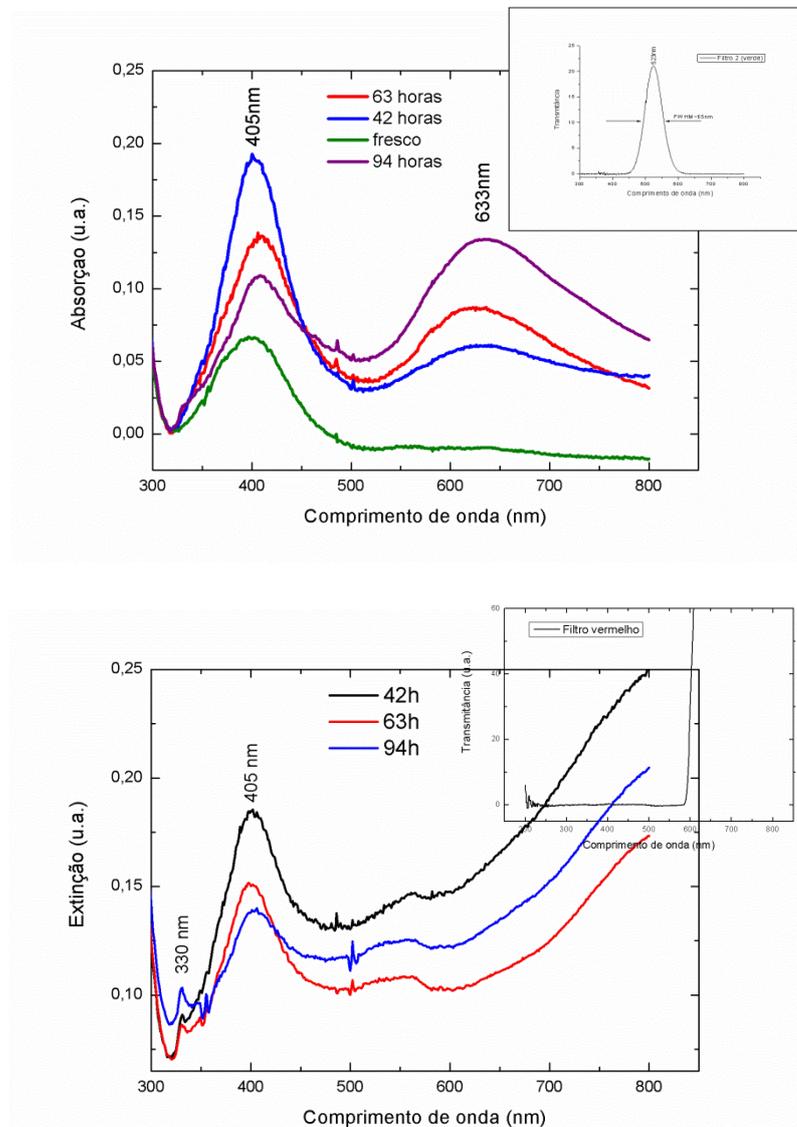


Figura 41: Espectros de extinção dos colóide irradiados por lâmpada fluorescente de 75 watts de potência e respectivas transmitâncias dos filtros ópticos no inset

A banda centrada em 633 nm no gráfico superior da figura 41 não ultrapassava a intensidade relativa mostrada no gráfico, pois o agente redutor presente nos colóides reduzia todo o sistema antes do processo anisotrópico de crescimento. Quantidades cada vez menores de redutor foram testadas na expectativa de desacelerar a redução química e alcançar sincronização no processo de fotoredução. Entretanto, na ausência de uma quantidade extra de redutor na solução o processo de mudança de forma das partículas era interrompido e a morfologia apresentada pelo colóide era de partículas arredondadas. Embora a largura a meia altura da transmitância do filtro exibido na Figura 16 seja da ordem da largura a meia altura do espectro de emissão do LED em 530 nm na figura 15, a lâmpada fluorescente utilizada possui um espectro de emissão com poucos e estreitos picos na região óptica de transmitância do filtro. Essa diferença espectral das fontes de radiação justifica as variações observadas entre os dois colóides. O problema de baixa fluência de energia nos colóides não pôde ser contornado pela mudança na concentração dos reagentes químicos e os resultados eram partículas com larga distribuição de tamanho e pontas mal formadas. Algumas micrografias de Microscopia de Transmissão Eletrônica dos colóides irradiados pela lâmpada fluorescente estão na Figura abaixo.

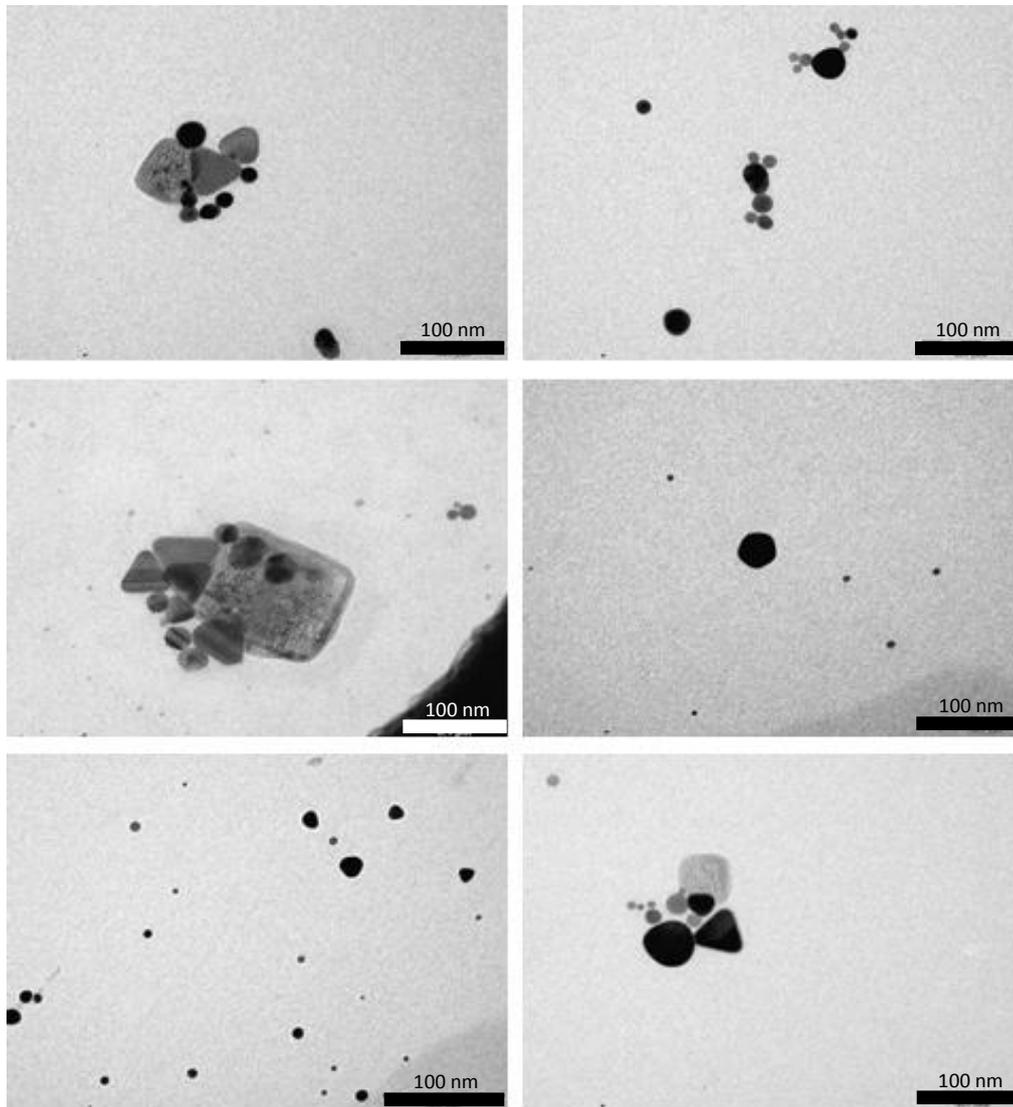


Figura 42: Micrografias dos colóides preparados por fotoredução com lâmpada fluorescente (tempo de irradiação: 94 horas) e filtros ópticos.

Nos colóides irradiados por LEDs de banda estreita e alta potência as partículas são formadas mais rapidamente, possuem formas bem definidas e distribuição de tamanhos mais estreita. Na Figura 43 estão algumas micrografias do colóide irradiado em 467 nm.

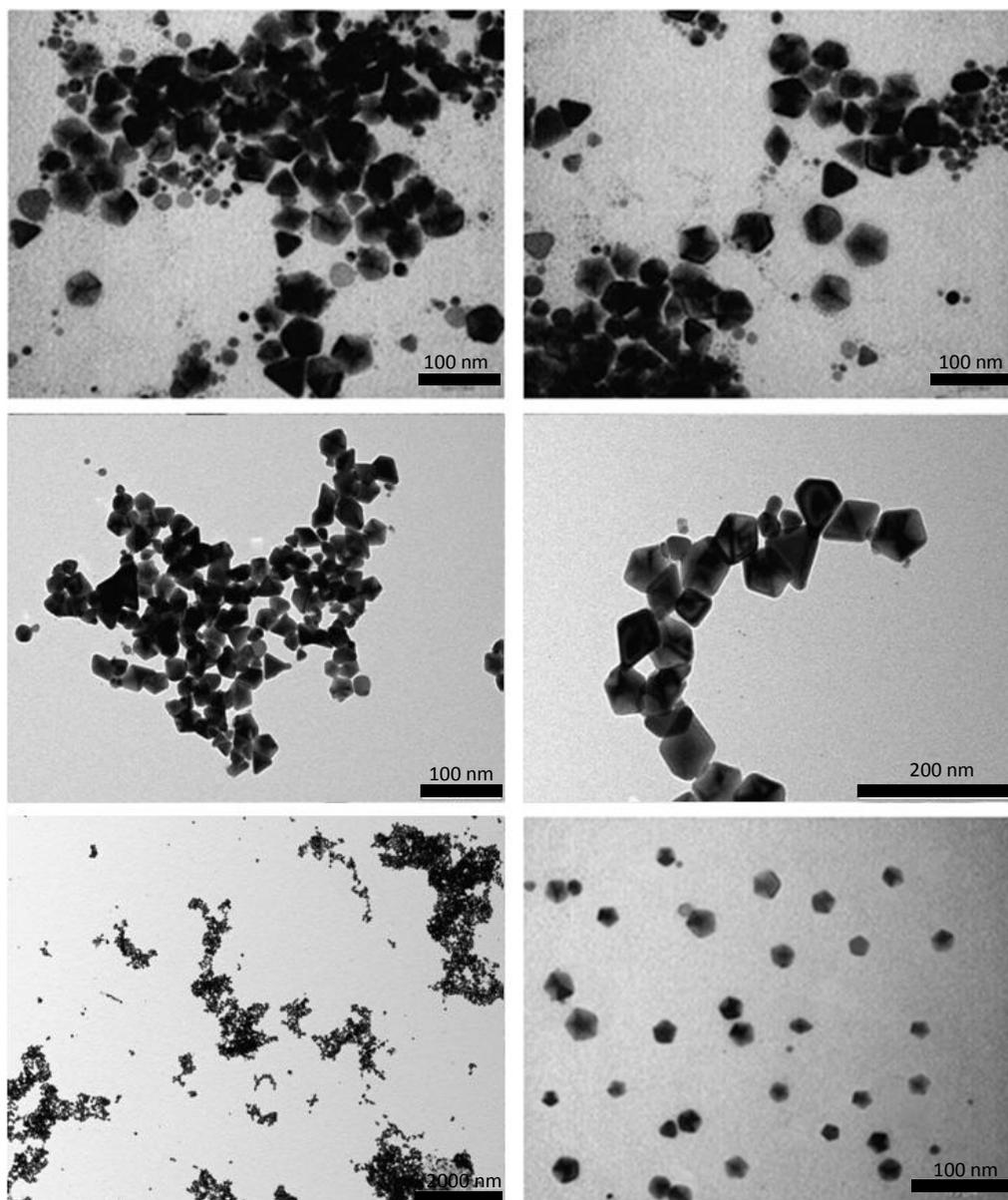


Figura 43: Micrografias dos colóides irradiados pelo LED com emissão em 467 nm.

Como pode ser observado, a qualidade espectral da radiação utilizada é um fator importante para a qualidade final do colóide: distribuição de tamanhos, concentração e morfologia. O tamanho médio estimado nestes colóides foi de 40 nm através de contagem individual das nanopartículas. Uma variedade de formas pode ser observada: partículas prismáticas, octaédricas, decaédricas e bastões. As decaédricas são predominantemente encontradas nessa amostra, mais de 57% do colóide. Prismas e placas hexagonais somam 21%; octaedros 15% e bastões e outras formas anisotrópicas mais exóticas completam os quase 7%

restantes do colóide. O histograma na Figura 44 (b) abaixo mostra a percentagem de cada morfologia presente neste colóide. A contagem foi feita sobre 300 partículas aproximadamente.

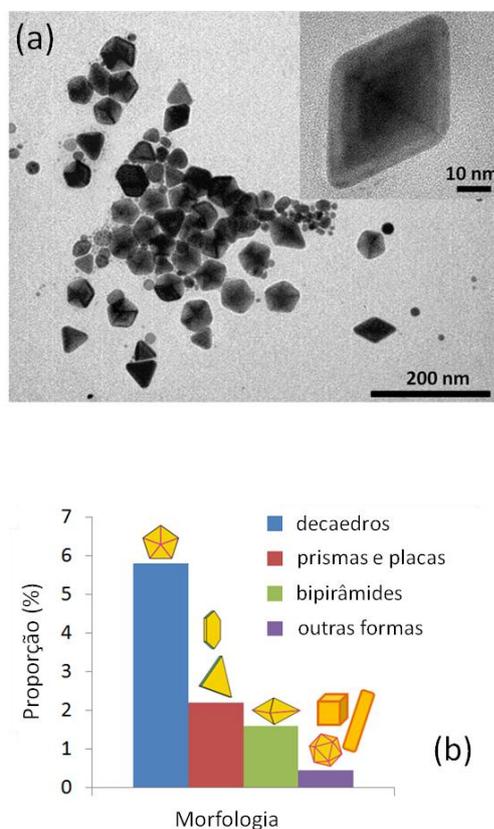


Figura 44: (a) Micrografia representativa do colóides irradiados pelo LED com emissão em 467 nm. Inset: Alta resolução em uma partícula bipiramidal. (b) Histograma de formas encontradas no colóide

Modificações na concentração do agente estabilizante mostraram eliminar a maioria dessas formas e observou-se apenas a formação de prismas e placas em forma de disco ou hexagonais. Acima de 1 mM de citrato de sódio, todos os quatro comprimentos de onda utilizados na irradiação do coloide (467, 475, 520 e 630 nm) permitiram gerar nanoprismas e nanodiscos com tamanhos médios representados nos histogramas da figura 45 abaixo.

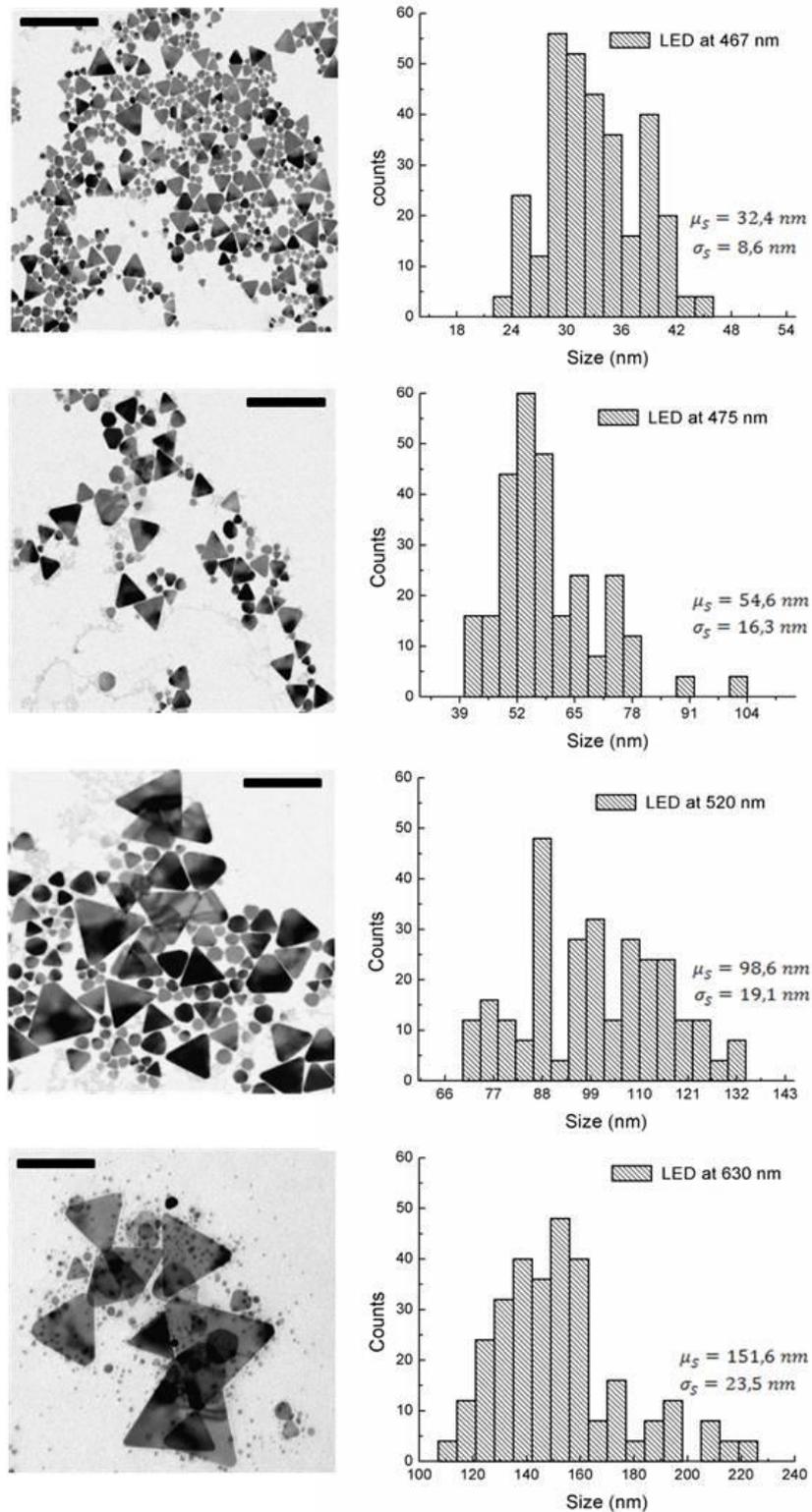


Figura 45: Imagens representativas de MET dos quatro coloides irradiados com os LEDs especificados no histograma contendo o tamanho médio de cada população de partículas presente nos coloides e o desvio padrão encontrado de cada distribuição. A barra nas imagens corresponde a 100 nm.

O espectro de extinção destes colóides e a cor final apresentada por cada um após aproximadamente 8 horas de irradiação pode ser vista na figura 46 abaixo:

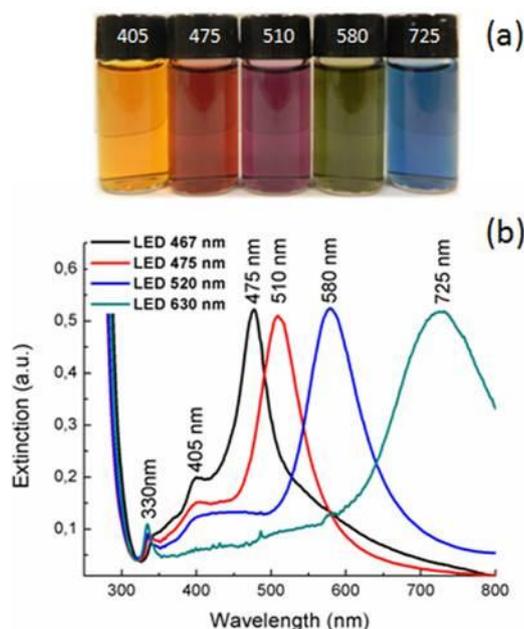


Figura 46: (a) coloração final alcançada pelos colóides depois de aproximadamente 8 horas de irradiação com o comprimento de onda do pico mais intenso localizado na tampa dos frascos. O colóide com plasmon em 405 nm (a) não sofreu irradiação; (b) Espectro de extinção das amostras irradiadas pelos LEDs.

O monitoramento da banda sintonizável do colóide irradiado em 467 nm foi feito pelo espectro de extinção na Figura 47. A banda em 400 nm relativa às oscilações de dipolo induzido nas nanopartículas esféricas do colóide semente decresce com o tempo de irradiação conforme a curva em preto no inseto do gráfico. Ao mesmo tempo, a banda em 475 nm relativa ao dipolo induzido no plano cresce conforme a curva em vermelho, indicando o crescimento anisotrópico dos agregados de prata. As micrografias mostram uma quase completa conversão do colóide semente de partículas esféricas em nanopartículas prismáticas de base triangular ou hexagonal em coerência com a cinética observada pelos espectros de extinção.

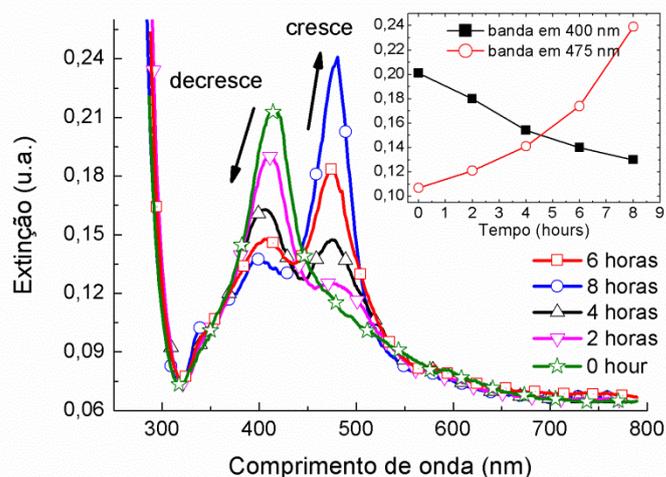


Figura 47: Evolução temporal do espectro de extinção exibindo a conversão de partículas esféricas em partículas prismáticas. Inset: Evolução temporal da absorvância do pico em 475 (círculo) e 405 nm (preto).

Com o crescimento anisotrópico das partículas, o dipolo induzido no plano se torna mais intenso e consequentemente mais intenso se torna o acoplamento entre o campo elétrico da radiação incidente e o momento de dipolo gerado na partícula, daí a variação temporal não linear da intensidade do modo de oscilação de plasmon em 475 nm conforme o gráfico em vermelho inserido dentro da Figura 47. Outra contribuição para a não linearidade deste modo de oscilação exibida nesta curva é o fenômeno de amplificação do campo elétrico local. Quando nanopartículas metálicas são excitadas por luz, existe um campo elétrico correspondente induzido na vizinhança das partículas excitadas. Este campo é o mesmo que origina o efeito de amplificação do espalhamento Raman em superfícies condutoras (SERS). Para a prata, este campo amplificado é extremamente alto quando comparado a outros metais e causa fusão e agregação transiente das partículas [23, 82, 83]. Este fenômeno contribui para acelerar o processo de crescimento dos nanocristais nas vizinhanças de um dipolo elétrico, o que por sua vez contribui para a não linearidade observada no gráfico da Figura 47.

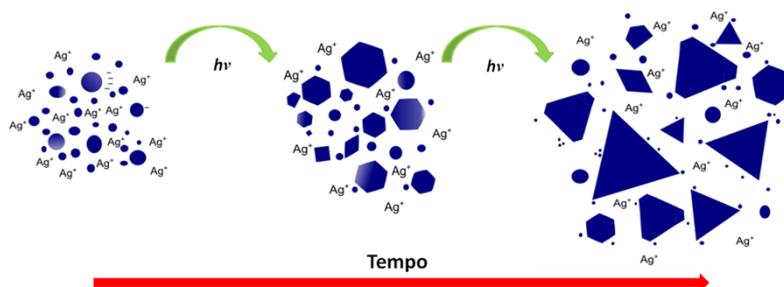


Figura 48: Ilustração da fotoconversão de partículas esféricas em prismáticas com o tempo de irradiação.

Na Figura 49 encontram-se as imagens de MET de alta resolução dos nanoprismas mostrando a distância entre os planos cristalinos da prata, espessura dos nanoprismas (que se mostrou dentro de uma faixa de 12 a 20 nm) e o padrão de difração de elétrons de um nanoprisma com sua face maior paralela à grade de microscopia. O padrão de difração confirma a estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC) dos nanoprismas de prata, estrutura comum à cristalização de todos os metais nobres.

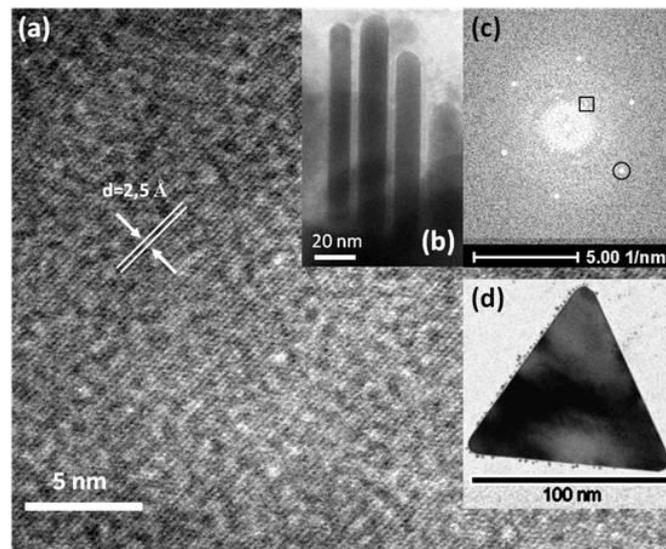


Figura 49: Imagens de MET de alta resolução do colóide irradiado em 520 nm. Em (a) pode ser visto a distância entre os planos cristalinos da prata; Em (b) a espessura das nanopartículas; Em (c) está o padrão de difração de elétrons e em (d) o nanoprisma ampliado, no qual foram feitas as imagens (a) e (c).

No gráfico da Figura 50 encontram-se as medidas do potencial zeta realizadas durante a irradiação do colóide pelo LED em 467 nm. Três concentrações diferentes do estabilizante citrato de sódio foram utilizadas para monitoração do potencial. Como pode ser observado, o potencial do colóide semente (em 0 hora de irradiação) é dependente da concentração de citrato. Como esperado, o colóide com maior concentração de citrato apresentou maior estabilidade em virtude da maior quantidade de carga adsorvida na superfície das nanopartículas. Conforme os valores mostrados na tabela 2 desta tese, as medidas indicaram uma estabilidade dentro da faixa de moderada à boa estabilidade. Ao longo do processo de irradiação, o potencial variou de forma diferente para as três concentrações, indicando um aumento de estabilidade para a menor concentração, pouca variação para a concentração de 2 mM e a curiosa perda de estabilidade para o colóide de maior concentração de citrato,

sugerindo que nem todo o citrato adicionado foi adsorvido nas superfícies durante o processo de crescimento das partículas.

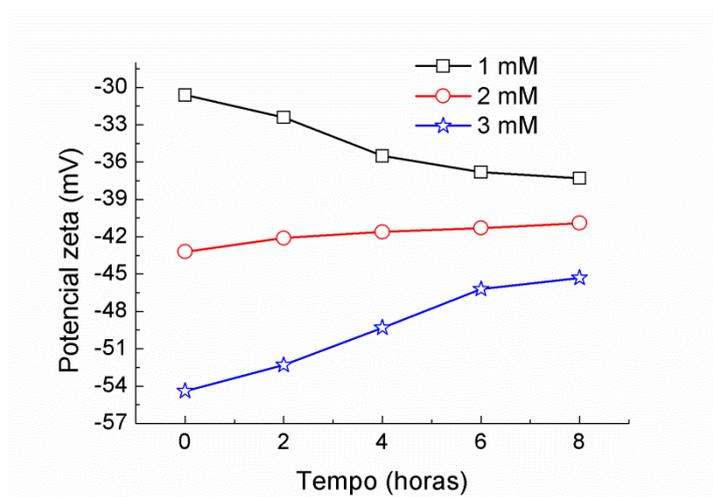


Figura 50: Medidas de potencial zeta durante o tempo de irradiação dos colóides com LED em 467 nm em três concentrações diferentes do estabilizante

No gráfico da Figura 51 está a evolução do potencial zeta para três comprimentos de onda de irradiação: 475, 530 e 620 nm. Pode ser observado que diferentes energias dos fótons induzem variações diferentes no potencial. Sabe-se que maiores comprimentos de onda na irradiação induzem partículas maiores [39]. Por sua vez, partículas maiores necessitam de maior quantidade de carga adsorvida em sua superfície para continuarem estáveis e assim parece coerente a variação observada no gráfico da Figura 46. Entretanto, quando a quantidade de citrato é aumentada (ponto simbolizado por estrela no gráfico da Figura 51) a situação parece se inverter e os colóides têm seu potencial reduzido em módulo, perdendo estabilidade. Finalmente no gráfico da Figura 52 pode ser visto a estabilidade dos colóides acompanhada pelo monitoramento do máximo do espectro de extinção durante um período de 60 dias. O colóide com excesso de citrato de sódio (3 mM) tem seus íons de prata continuamente sendo reduzidos pelo citrato em excesso na solução de forma lenta e vai perdendo a intensidade do pico de absorção de plásmon em 475 nm porque as partículas continuam crescendo e perdendo a forma pontiaguda das pontas conforme mostra a Figura 54(c).

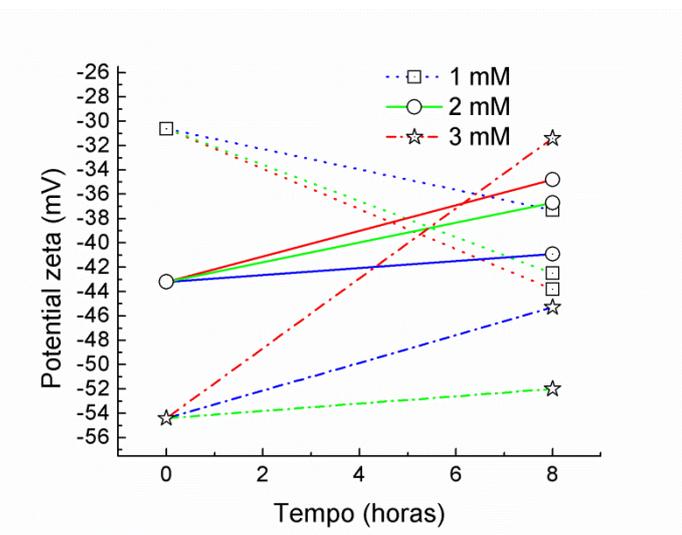


Figura 51: Evolução do potencial zeta de 9 amostras irradiadas: três pelo LED em 475 (ponto inicial e final em quadrado), 3 pelo LED em 520 (ponto inicial e final em círculo) e 3 pelo LED em 630 nm (ponto inicial e final em estrela)

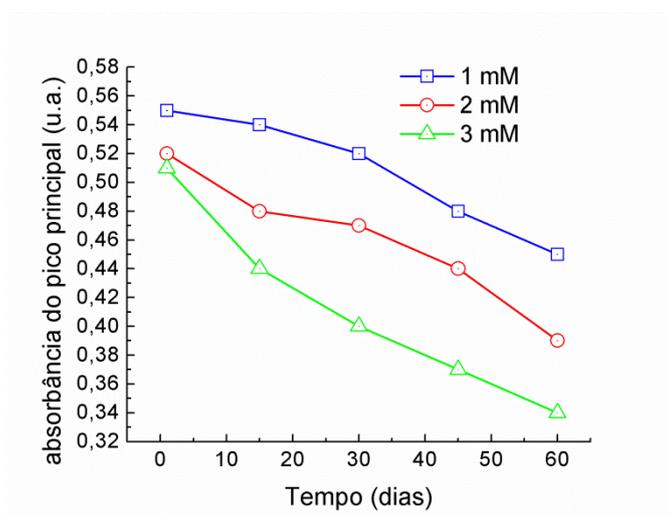


Figura 52: Evolução do máximo de absorção mostrando a estabilidade dos colóides durante 60 dias para as três amostras da Figura 45.

Na Figura 53 abaixo está o espectro de absorção do colóide irradiado pelo LED em 467 nm (sintetizado com 3mM de citrato) exibido junto com o mesmo colóide após cerca de quatro meses de envelhecimento, protegido de luz e armazenado em temperatura ambiente. Como pode ser visto, a banda se alarga, diminui de intensidade e sofre um leve deslocamento para a direita, indicando um colóide mais inhomogêneo e de tamanho médio levemente maior. Além disso, a Figura 54 (a, b e c) abaixo mostra as imagens de MET destes colóides envelhecidos, revelando o processo contínuo de redução de íons de prata e oxidação do citrato de sódio, que é um agente redutor fraco, formando estruturas semelhantes a “degraus” sobre o plano dos

nanoprismas. Trata-se de defeitos cristalográficos de superfície nos cristais. Como as micrografias sugerem, a fase conhecida como saturação – última no processo de nucleação e crescimento de nanocristais – apresentada na seção 2.3 sobre nucleação e crescimento de partículas ainda não foi totalmente atingida, ocorrendo ainda eventuais crescimentos e/ou modificação na morfologia das partículas. Por isso a escala de tempo no diagrama de La Mer da seção 2.3 é fortemente dependente da técnica empregada e das condições termodinâmicas do meio.

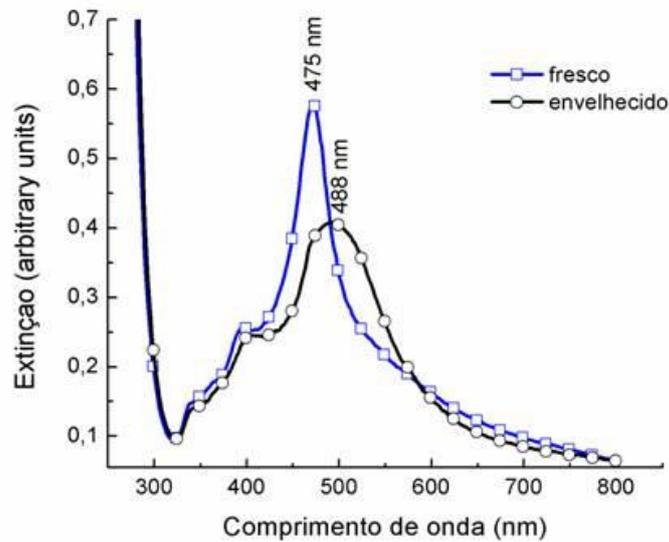


Figura 53: Espectro de extinção do colóide fresco e envelhecido por 120 dias

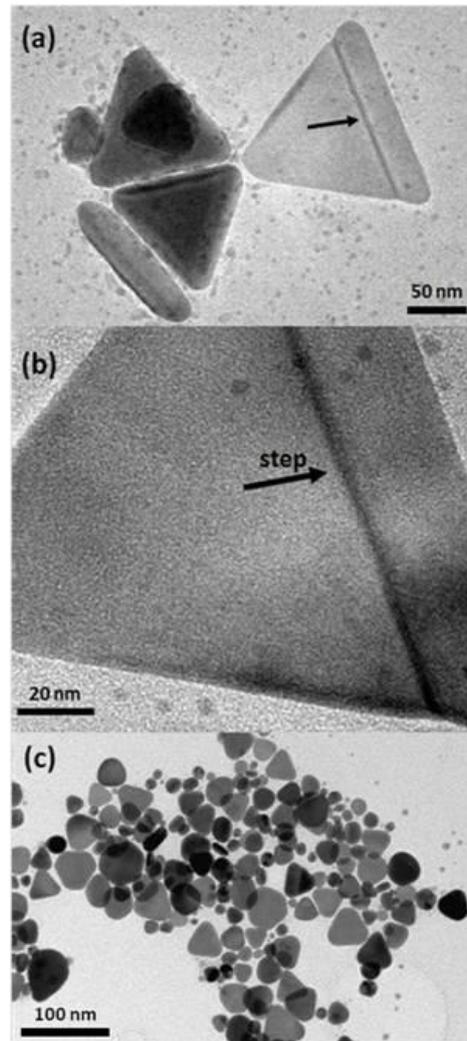


Figura 54: Imagens de MET dos coloides irradiados em 467 nm após aproximadamente 90 dias de envelhecimento. Tamanho médio estimado em aproximadamente 41 nm.

Com o objetivo de uma sintonização mais fina na banda de plasmon dos nanoprismas de prata, a mesma síntese descrita na seção 4.3 foi feita com ajustes no pH da solução antes de receber irradiação dos três LEDs de alta potência (475, 520 e 630 nm). Na síntese descrita na seção 4.3, a solução possui um pH inicial por volta de 7. Com o uso de NaOH e ácido nítrico o pH foi ajustado para ~ 6 e ~ 11 , sendo que acima de 12 ou abaixo de 4,5 não se observou formação do espectro de extinção característico das partículas. Alguns valores intermediários foram testados sendo que estes dois apresentados são os que mais provocaram deslocamento da banda principal (dipolo no plano) com menor ascensão do espectro à direita (surgimento de bandas em comprimentos de onda maiores nos quatro últimos espectros da figura abaixo). O

resultado da faixa de sintonização com pH foi de aproximadamente 35 nm para o LED 475, 70 nm para o LED 520 e 60 nm para o LED 630 nm (Figura 55).

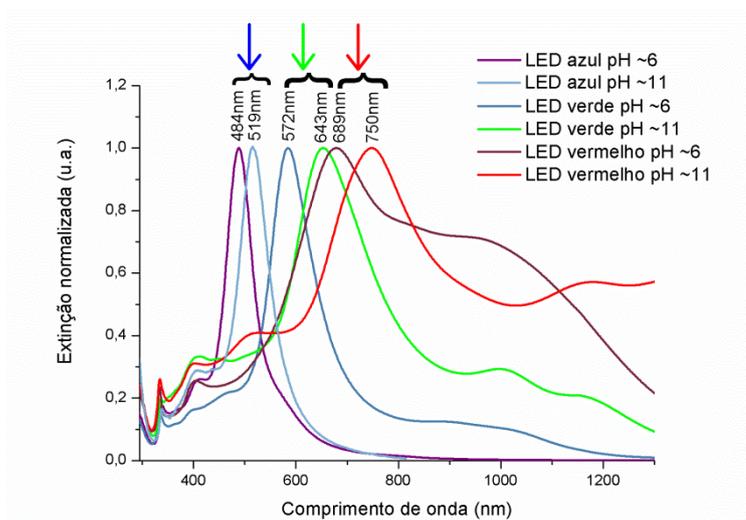


Figura 55: Extinção normalizada de seis amostras exibindo faixas diferentes de sintonização para cada LED utilizado

Conforme já observado e descrito na literatura [39], pode ocorrer fusão ou agregação de nanoprismas quando estes estão sendo induzidos pela luz em um sistema com pouca ou ineficiente estabilização. Como já discutido antes, a luz pode induzir interações atrativas dipolo-dipolo entre as partículas. Algumas faixas de variação do pH durante o processo fotoquímico podem fazer com que estas interações predominem pois a carga na superfície da partícula parece sofrer considerável variação e esta pode culminar na fusão de partículas por causa da sobreposição das forças atrativas dos dipolos sobre as repulsivas da estabilização e conseqüente deslocamento do plasmon do colóide e/ou surgimento de uma distribuição de tamanhos multimodal no colóide, o que pode-se ver pela ascensão dos espectros de extinção à direita da banda principal na Figura 55.

A fim de visualizar com MET o resultado de tais interações atrativas dipolo-dipolo presentes nos nanoprismas quando estes interagem com a luz, foi planejado um experimento simples durante a deposição das partículas sobre a grade de microscopia. Centrifugou-se 2ml do colóide irradiado em 630 nm a 15.000 rpm durante 12 minutos. Como se tratava de uma amostra com nanoprismas grandes, observou-se a formação de um *pélet* (precipitado) no fundo do eppendorf e um sobrenadante translúcido, indicando que a velocidade de rotação e o tempo foram adequados para que todas as partículas fossem depositadas no fundo. O sobrenadante foi

descartado (aproximadamente 1,8 ml) e o precipitado redispersado em 1,8 ml de água deionizada e o processo repetido por duas vezes seguidas. Este procedimento, também chamado de lavagem das nanopartículas, visou diminuir a quantidade do estabilizante citrato de sódio adsorvido na superfície dos nanoprismas. Após as três etapas de centrifugação, um volume de 7 microlitros foi retirado dos 200 microlitros (aproximadamente) restantes do coloide lavado e este volume foi depositado sobre três grades de microscopia (300 mesh). Uma foi deixada secar sob iluminação do próprio LED em 630 nm que as formou. A segunda secou ao abrigo de luz e a terceira em luz ambiente. A secagem durou aproximadamente 6 horas à temperatura de aproximadamente 20 °C. A disposição dos nanoprismas nas imagens sugerem as tais forças atrativas que a contínua iluminação do coloide em 630 nm gerou nas partículas ainda em meio líquido. A quantidade de citrato de sódio retirada da superfície das nanopartículas não foi determinada por nenhuma técnica. Podemos conjecturar apenas que foi retirada uma quantidade suficiente para que forças atrativas de van der Waals sobrepujassem as repulsivas da estabilização.

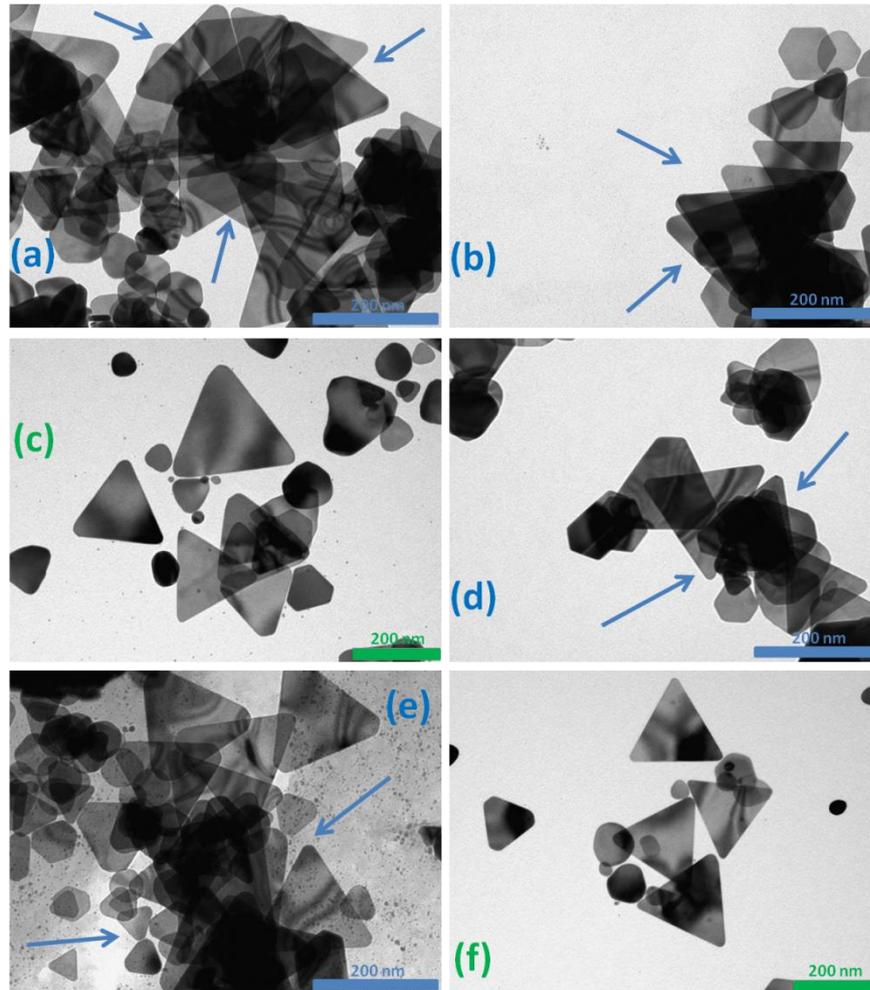


Figura 56: Micrografias dos coloides lavados. Em (a), (b), (d) e (e) a amostra foi depositada sob irradiação do LED que a gerou (630nm). Em (c) a amostra foi depositada em luz ambiente e em (f) foi depositada no escuro.

As imagens (a), (b), (d) e (e) da Figura 56 são da amostra irradiada em 630 nm enquanto secava sobre a grade de microscopia. Na região entre as setas azuis em (a) pode-se ver empilhados com orientações diversas, com uma das pontas apontadas razoavelmente para o centro do aglomerado, quatorze nanoprismas de tamanhos muito próximos. As regiões mais escuras correspondem à maior densidade de nanopartículas sobrepostas. Tais aglomerados de empilhamentos de nanoprismas de dimensões muito próximas ocorreram em todas as regiões analisadas da amostra. Em (e) observa-se um aglomerado ainda maior de nanoprismas. A tendência de uma deposição similar se observa nas imagens em (b) e (d). Em todos os mesh analisados na grade o aspecto de aglomeração e empilhamento de prismas é idêntico ao visualizado nas Figuras (a), (b), (d) e (e). Em (c) e (f), amostras secas respectivamente em luz

ambiente e ao abrigo de luz, a deposição das partículas na grade não apresentou diferenças significativas.

5.3.1. Espectros de extinção de colóides irradiados com LEDs de baixa potência.

Nas Figuras 57 e 58 encontram-se os espectros de extinção dos colóides irradiados com LEDs de baixa potência em 620 nm e 650 nm. Embora dissipem a mesma potência que o LED em 467 nm, 60 mW, as bandas de emissão desses LEDs são mais largas e exibem uma luminosidade bem inferior ao LED de baixa potência em 467 nm. Uma banda larga por volta de 800 nm pode ser observada nos dois espectros abaixo. No colóide irradiado em 650 nm surge uma banda muito intensa por volta de 1300 nm. Não foram feitas micrografias de nenhum destes colóides apresentados. Colóides com maior quantidade de estabilizante (citrato) irradiados por estes dois LEDs exibiram intensidades diferentes dessas bandas no infravermelho. É possível que a concentração do estabilizante limite o crescimento das partículas em altas concentrações ou permita a fusão destas em baixas concentrações, num efeito semelhante ao que foi discutido na Figura 56 acima.

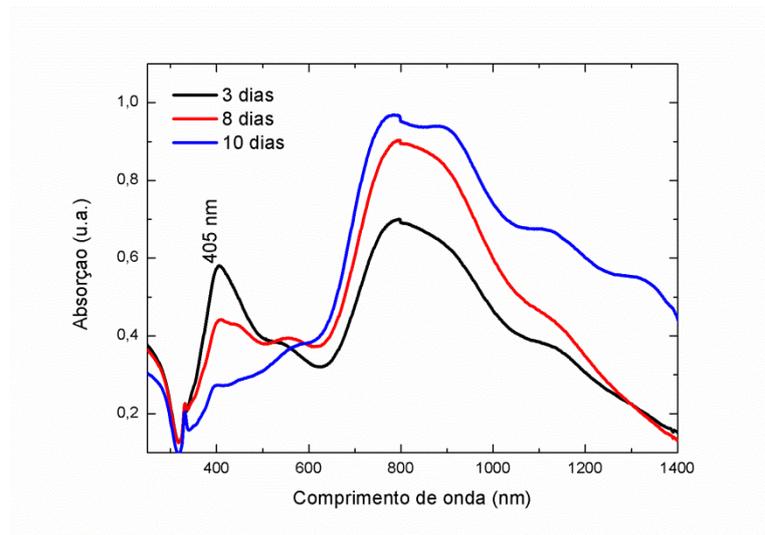


Figura 57: Cinética de crescimento do colóide irradiado em 620 nm

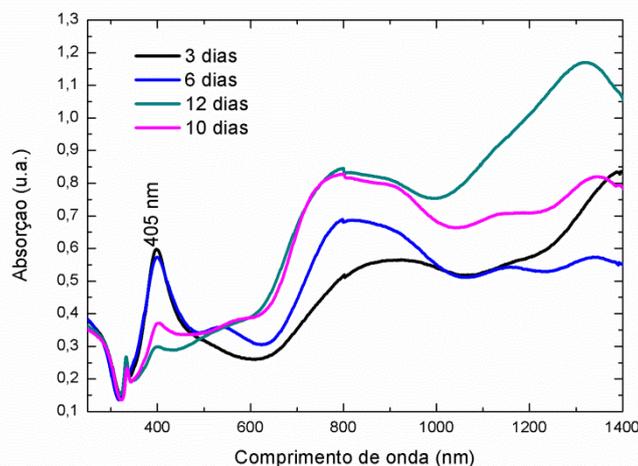


Figura 58: Cinética do colóide irradiado em 650 nm

Durante o processo de fotorredução, a radiação incidente promove a redução do precursor metálico na solução e as pequenas nanopartículas esféricas recém-formadas agem como sementes para o crescimento da diversidade de formas observada com o LED em 467nm. No mecanismo de reação fotoquímica sugerido por Maillard et al [32], dois processos ocorrem: um é a foto-oxidação do citrato de sódio na superfície das nanopartículas, que perde um grupo carboxílico (COO^-), gerando como produtos CO_2 , acetona-1-3-dicarboxilato e um elétron que é transferido para a nanopartícula; o outro processo seria a redução dos íons de prata na superfície da nanopartícula sendo incorporados em sua estrutura conforme o esquema abaixo.

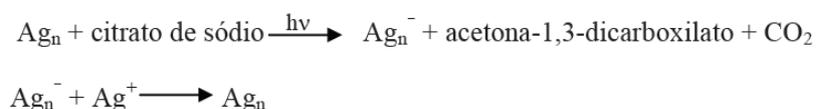


Figura 59: Mecanismo fotoquímico que ocorre durante a síntese das nanopartículas de prata. A luz incidente é representada por $h\nu$ e Ag_n representa uma nanopartícula de prata com n átomos.

Na segunda equação, a nanopartícula reduzida quimicamente no processo anterior cede um elétron a um íon de prata disperso na solução e que eventualmente se choca com esta, resultando em uma partícula de valência semelhante àquela do início do processo e pronta para interagir novamente com o citrato na presença de um fóton de energia $h\nu$. De maneira geral, o número de íons de prata livres na solução é diferente do número de moléculas de citrato

disponíveis para a reação de óxido-redução. Este seria o primeiro estágio de crescimento do colóide semente. Como apresentado na seção 2.3.1 alguns trabalhos sugerem a interação seletiva entre polímeros, surfactantes e a superfície do metal como mecanismo de evolução de diversas anisotropias [44, 84, 85]. Sem luz, apenas partículas esféricas são formadas como exibido na coloração final da amostra sem irradiar da Figura 46 (a). Como foi dito, de forma geral, quando nanopartículas metálicas são excitadas por luz, um campo eletromagnético correspondente é induzido na vizinhança das partículas excitadas. Este campo pode induzir agregação e este mesmo campo é utilizado em nossa metodologia para causar agregação transiente do colóide semente resultando nas mudanças no espectro de absorção dos *clusters*. No caso de nanopartículas de prata, este campo induzido é extremamente alto em comparação com outros metais [82], e este provavelmente é o motivo pelo qual a fotoconversão de nanopartículas metálicas em outras formas é dominada pela prata conforme é discutido na literatura.

Embora estes efeitos de amplificação de campo localmente devido a plasmons e a agregação de átomos induzida pela luz possa contribuir para o crescimento do colóide, a luz por si só não é o agente capaz de produzir tais anisotropias e morfologias exóticas como as mostradas em nossos experimentos. Alguns autores têm indicado que a estrutura cristalina das sementes pode ter um papel fundamental nos mecanismos de crescimento de estruturas anisotrópicas, conforme apresentado na seção 2.3.1. O mecanismo de formação de nanocilindros de ouro, por exemplo, pode estar relacionado ao crescimento em uma direção preferencial induzida pela presença de defeitos cristalográficos nas nanopartículas em estágios iniciais da síntese [86]. A presença de falhas de empilhamento dos planos cristalinos observada em nanopartículas planas de prata pode estar relacionada à formação deste tipo morfológico [87] e a estabilização preferencial de algumas faces das nanopartículas pode impedir o crescimento dessas faces e permitir o crescimento de outras não estabilizadas o suficiente, dando origem às formas observadas [85]. Portanto, a cristalografia e os defeitos estruturais presentes no colóide semente, somados aos efeitos de estabilização preferencial são os processos que originam e guiam essas anisotropias.

Controlar a forma de nanopartículas é importante tecnologicamente porque propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas dependem criticamente não apenas do tamanho como da forma da partícula [3]. Muitos métodos têm sido desenvolvidos na preparação de nanopartículas com uma variedade de formas, incluindo bastões [88], prismas e discos [33], fios [89] e poliedros [84]. Entretanto, sínteses que proporcionem alto rendimento

de nanopartículas monodispersas com tamanho e forma bem definidos e boa reprodutibilidade é ainda um desafio.

Diodos emissores de luz representam uma alternativa de baixo custo, boa qualidade espectral, versatilidade e controle sobre tamanho e morfologia de uma variedade de nanopartículas. Além disso, nesta síntese fotoquímica de nanoprismas de prata, mostramos que misturas de uma variedade de reagentes e diferentes agentes estabilizantes na mesma solução não são necessários para a formação de tais nanopartículas, como sugerem alguns trabalhos [84]. A metodologia apresentada é bastante simples e as partículas obtidas exibem absorção óptica cujo espectro é controlável no visível e infravermelho próximo. Além disso, outra vantagem é que não possuem polímeros ou outras estruturas químicas de cadeia longa adsorvidas na superfície o que representaria diminuição da amplificação óptica de processos emissivos [90].

5.4. Síntese fotoquímica de micro e nanopartículas de ouro utilizando LEDs.

Na Figura 60 abaixo pode-se ver o espectro de extinção dos colóides irradiados por 72 horas com LED em 475 e 520 nm bem como o espectro do sistema antes de sofrer irradiação.

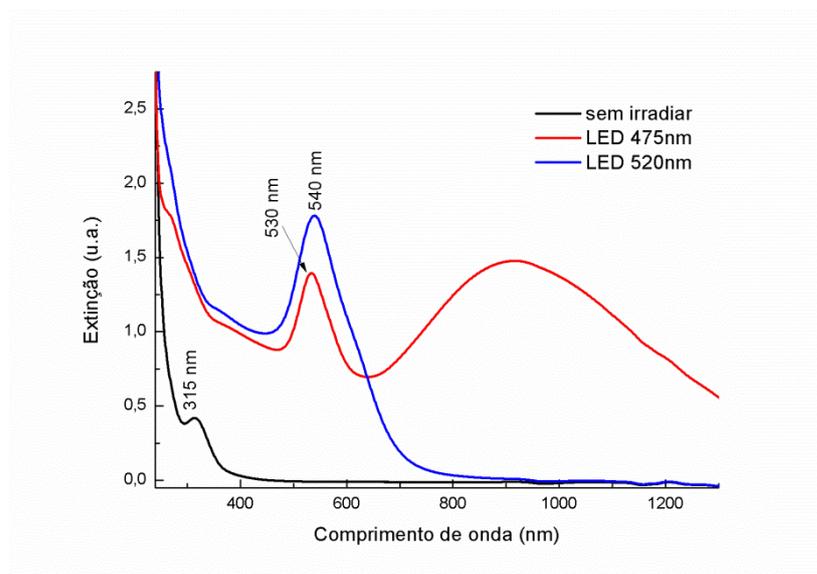
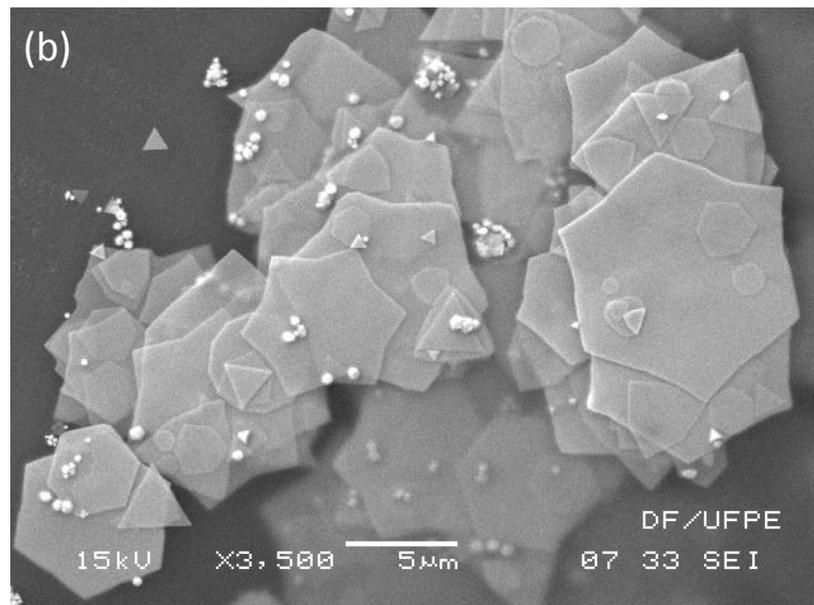
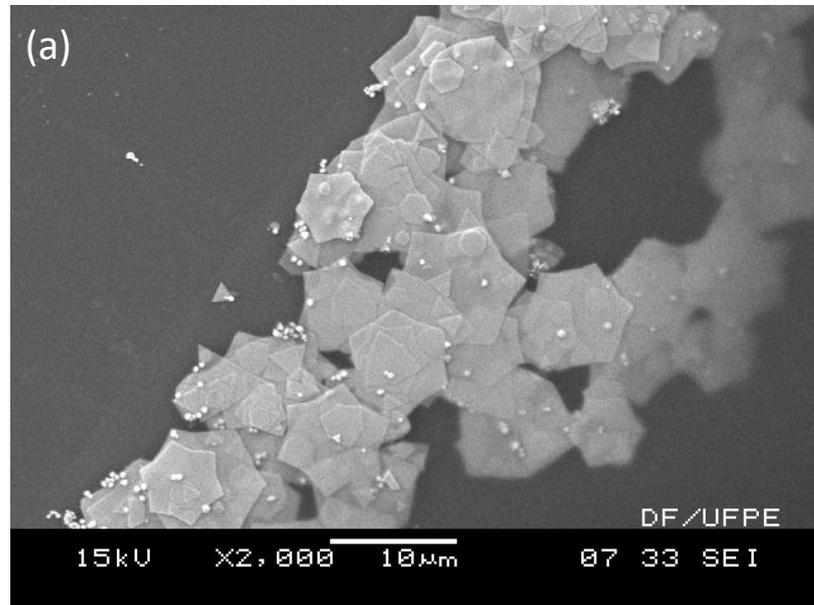


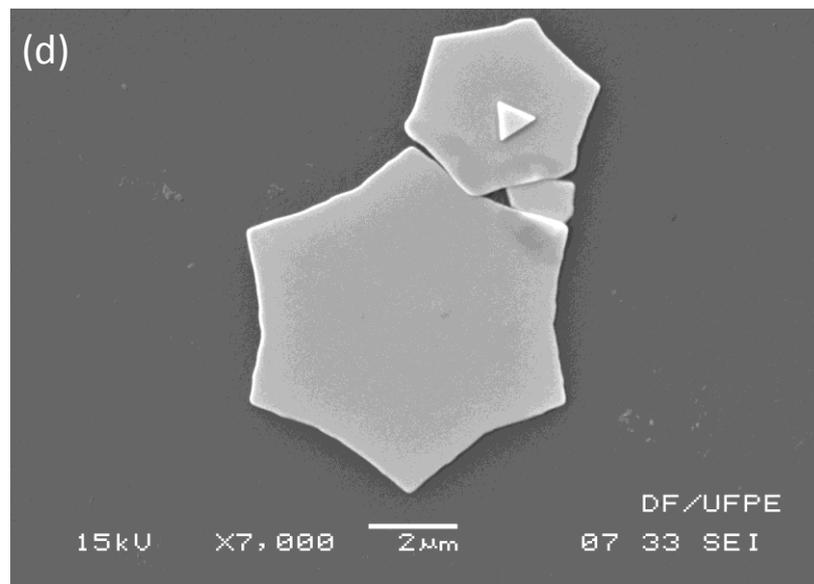
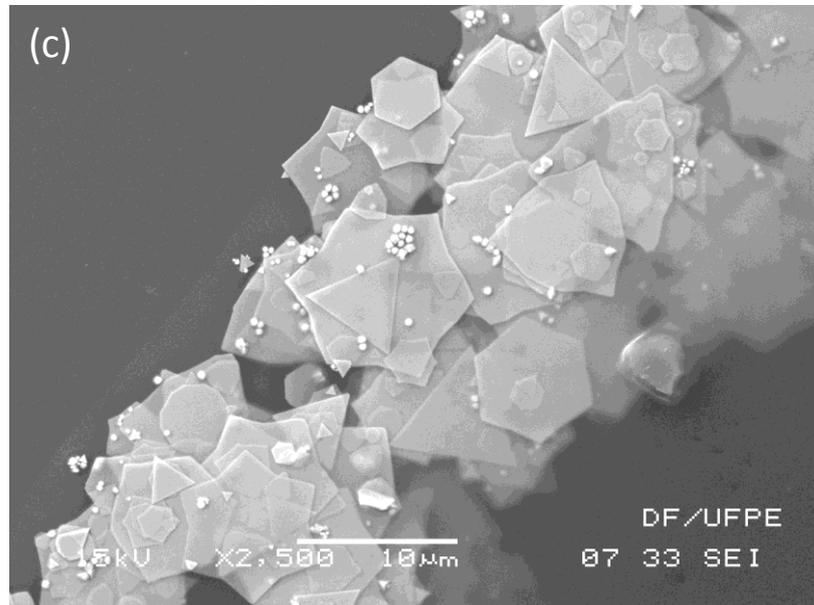
Figura 60: Espectro de extinção dos colóides de ouro irradiados por LEDs.

O colóide irradiado pelo LED em 630 nm permaneceu inalterado, mesmo durante semanas de irradiação, com o espectro de extinção semelhante ao do colóide armazenado ao abrigo de luz. Tanto o etilenoglicol quanto o PVP agem ao mesmo tempo como estabilizantes e redutores fracos, permitindo uma redução lenta do colóide de ouro. O espectro do colóide sem irradiar foi tomado algumas horas depois (10 horas) da adição de todos os reagentes e exibe a pequena banda em 315 nm e uma porção muito intensa pouco antes de 250 nm que satura todos os três espectros mostrados. Tais bandas são atribuídas ao processo de transferência de carga metal-ligante do sal de ouro [91, 92]. As bandas em 530 e 540 nm podem ser atribuídas a partículas poliédricas presentes no colóide [93, 94] como os nanocubos abundantemente observados na amostra irradiada com LED em 520 nm. Finalmente a larga banda centrada em 950 nm é atribuída à ressonância de dipolo no plano de nanoprismas de ouro [95, 96]. Estes nanoprismas crescem bastante neste colóide e alcançam dimensões de placas micrométricas em duas dimensões, fotoconvertendo-se em estrelas de seis pontas, como será visto mais adiante. Dentro de nosso conhecimento atual, tais partículas tipo estrelas micrométricas ainda não foram reportadas na literatura.

Dois tipos de partículas de ouro em forma de estrela foram reportados. Uma não é bidimensional e não tem seis pontas como as observadas aqui. São as chamadas partículas de pontas ramificadas (*branched nanoparticles*) e trata-se de um sistema sem anisotropias [97]. A outra reportada tem forma semelhante, mas de tamanho da ordem 100 a 200 nm e com bordas e pontas bem menos afiladas. As apresentadas na presente tese seriam classificáveis como “estrelas de Davi” devido sua grande semelhança com o símbolo. Além disso, na síntese dessa última partícula mencionada faz-se uso de nanopartículas de TiO_2 no processo de crescimento [98].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura abaixo mostram essas partículas gigantes encontradas na amostra irradiada em 475 nm e a montagem de recortes na sequência tem o objetivo de contribuir para o esclarecimento dos diferentes estágios da fotoconversão de placas prismáticas e hexagonais em estrelas de seis pontas. Algumas regiões das micrografias têm o aspecto de desfocalização. Isto se deve a uma espessa camada de PVP + EG na qual algumas partículas estão imersas e que não possui bom contraste nas imagens. É possível identificar nas imagens através de uma ampliação, a presença de inúmeras partículas muito menores, de ouro, poliédricas (não-anisotrópicas) como decaedros, octaedros, bipirâmides e partículas tetragonais. Embora não tenha sido feito na época do registro dessas imagens, é possível separar essas formas das anisotropias gigantes com relativa facilidade na centrifugação convencional devido a imensa diferença na massa dessas estruturas cristalinas.





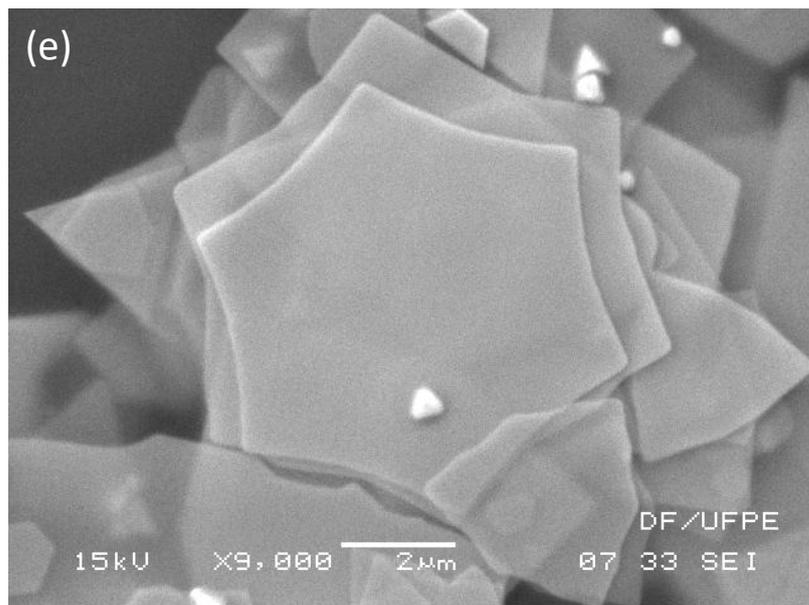


Figura 61: De (a) até (e): micrografias de transmissão eletrônica de varredura dos colóides irradiados pelo LED em 475 nm.

Na sequência de recortes abaixo, retirados das micrografias do colóide irradiado em 475 nm, fica evidente a rota seguida nos processos de fotoconversão de placas hexagonais em estrelas (sequência (a) na Figura 62) e dos prismas em placas hexagonais e conseqüentemente em estrelas (sequência (b)). Em (a) pode-se observar uma placa hexagonal totalmente simétrica ter suas pontas salientadas nos estágios seguintes, até se tornar uma estrela simétrica no estágio 5. Em (b), no estágio 1, observa-se uma placa prismática na forma de um triângulo isósceles. É muito freqüente ao analisar as micrografias dessa amostra, encontrar partículas nos estágios 2 e 3, indicando claramente que o triângulo assume uma forma mais torneada nas laterais, semelhante a um “brasão” ou “escudo”. A partir desse abaulamento vê-se o surgimento de pontas, como no estágio 3, como se um triângulo estivesse surgindo de dentro do outro, com orientação oposta (estágio 4 da sequência (b) na Figura 62). A partir daí, estas pontas se tornam cada vez maiores até que a estrutura se torne muito próxima a uma placa hexagonal simétrica (estágio 5). Nesta fase, a sequência (a) a partir do estágio (3) se confunde com o estágio (5) da sequência (b). Evidentemente, tem-se vários estágios e diferentes tamanhos de partículas coexistindo no mesmo colóide como apresentado na seção 2.3 sobre os processos de crescimento, mas a forma final, e provavelmente a que apresenta menor energia de superfície, é a estrela de seis pontas simétrica do estágio 5 na sequência (a).

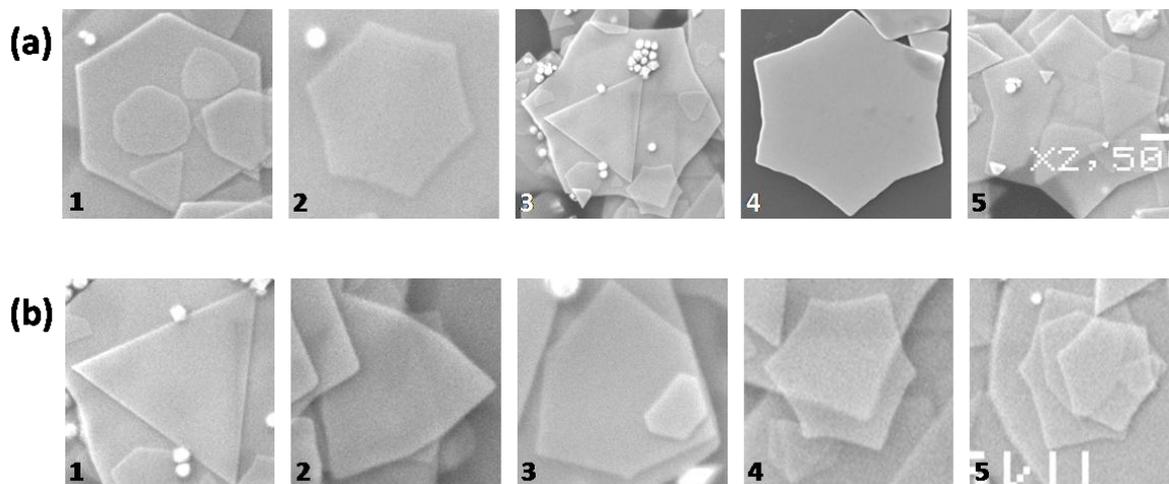


Figura 62: Sequência de recortes de MEV salientando as sutilezas da fotoconversão de placas hexagonais em estrelas de seis pontas na sequência (a) e da fotoconversão de prismas em placas hexagonais em (b). Repare que o estágio 5 da sequência (b) pode ser idêntico (ou indistinguível) ao estágio 3 da sequência (a). Dimensões dessas estruturas estão entre 500 a 5000 nm.

Embora alguns autores tenham relatado ser imprescindível o processo térmico ou a irradiação com luz visível ou ultravioleta para a transformação de partículas esféricas de ouro ou de prata em nanoprismas [99-101], Shankar et al e Deivaraj et al [102, 103] demonstraram que nanoesferas de prata ou ouro podem se converter em prismas através do processo de *ripening de Ostwald* sem a necessidade de irradiação ou tratamento térmico. No entanto, nossos resultados não mostraram a formação de nenhuma partícula nas amostras que não receberam radiação. Embora não tenhamos feito microscopia neste colóide armazenado no escuro, é certo afirmar que nada se formou porque ele permaneceu com a mesma tonalidade do início da síntese. Tampouco o espectro de extinção sugere a formação de qualquer tipo de partícula, anisotrópica ou não. Polímeros e surfatantes tais como o PVP tem sido largamente empregados como agentes direcionadores de formas [104] para controlar o crescimento preferencial das sementes dos cristais de metais nobres na preparação de prismas [100, 103], bastões [105] e cubos [41, 106].

Com a intenção de caracterizar essa amostra também por MET, deixou-se o colóide em repouso por aproximadamente 6 semanas. Foi observado a decantação de muitas partículas no fundo do becker. Introduzido uma lamínula no fundo do becker, as partículas ali se

sedimentaram. Uma análise de MEV confirmou que se tratava das gigantescas placas de ouro exibidas nas micrografias acima. No caso dessas, a energia gravitacional supera a energia térmica e a própria estabilização do colóide. A partir do sobrenadante, gotejou-se um volume aproximado de 7 microlitros sobre uma grade de microscopia com 300 mesh. As imagens de MET do sobrenadante se encontram na figura 63.

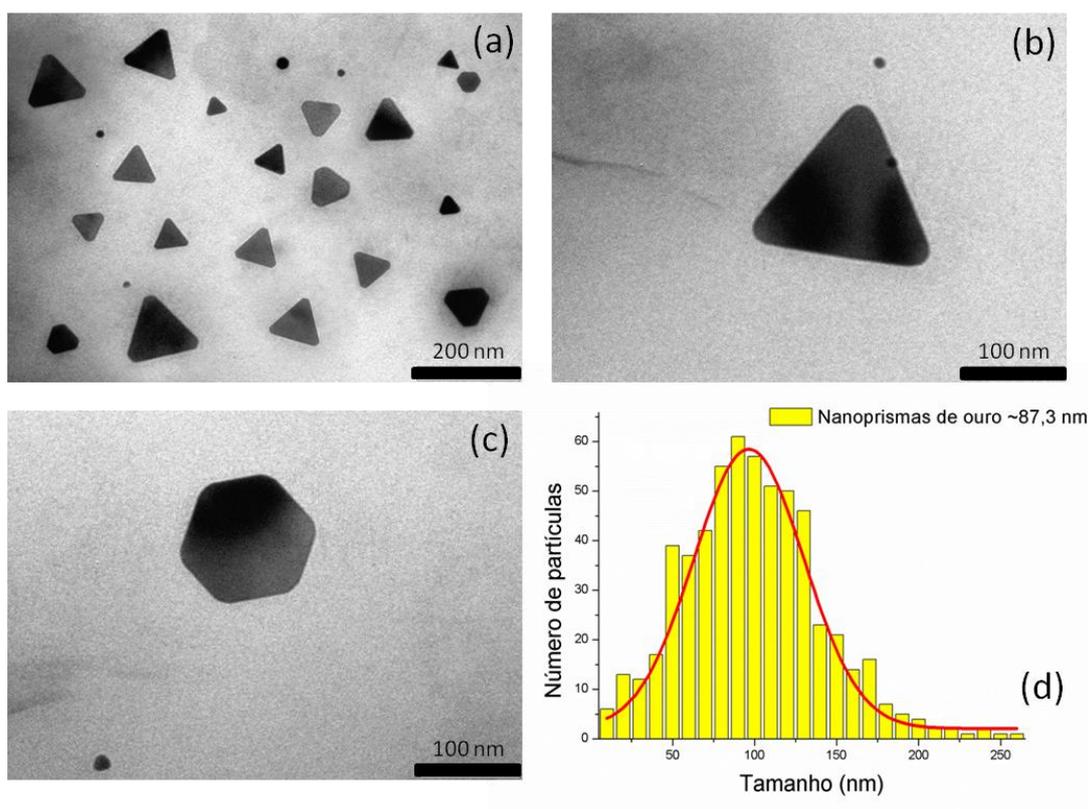
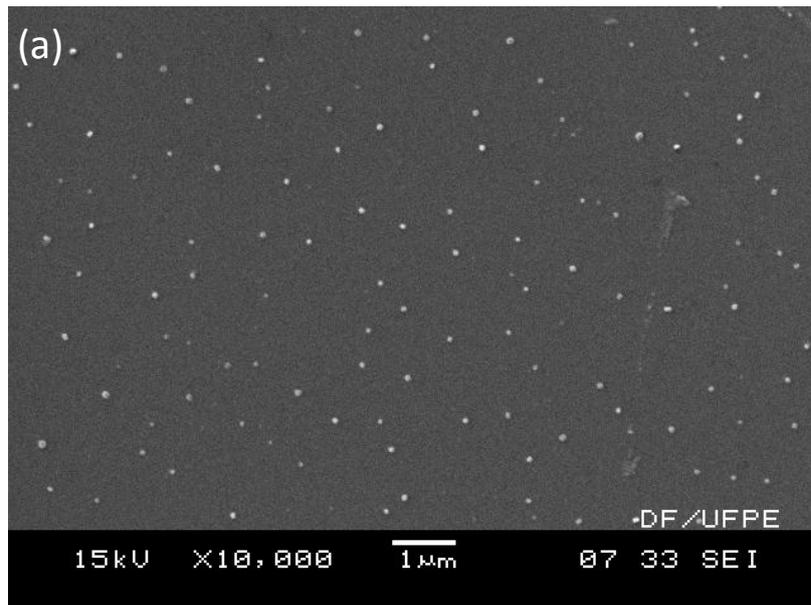


Figura 63: Micrografias de MET do sobrenadante do colóide de ouro irradiado em 475 nm e (a), (b) e (c). Em (d) o histograma com o tamanho médio encontrado ~ 87 nm.

A amostra do colóide irradiado em 520 nm foi analisado por MEV e foi esta amostra utilizada para imobilizar as nanopartículas sobre substratos de vidro, pelo fato de ser uma amostra mais homogênea com relação às formas presentes (Não se observou a presença de placas micrométricas como na outra amostra). Estas imagens estão apresentadas no tópico adiante.

5.5. Imobilização de nanopartículas de ouro em substratos de vidro.

Para muitas aplicações em catálise e sensoriamento em nanotecnologia, faz-se necessário a fixação de nanopartículas numa superfície plana. Várias abordagens já foram exploradas para tal procedimento em superfícies metálicas, poliméricas e vítreas, entre elas podemos destacar a simples evaporação do solvente [107], o arranjo auto-montável via interações covalentes (SAMs) [108] e a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [109, 110]. O colóide de ouro produzido pelo LED em 520 nm apresentou nanopartículas com estreita distribuição de tamanhos em torno de 100 nm. O resultado dos procedimentos feitos na seção 4.5 foi a deposição de uma monocamada homogênea de nanopartículas bastante espaçadas umas das outras e estão nas micrografias da Figura 64.



]

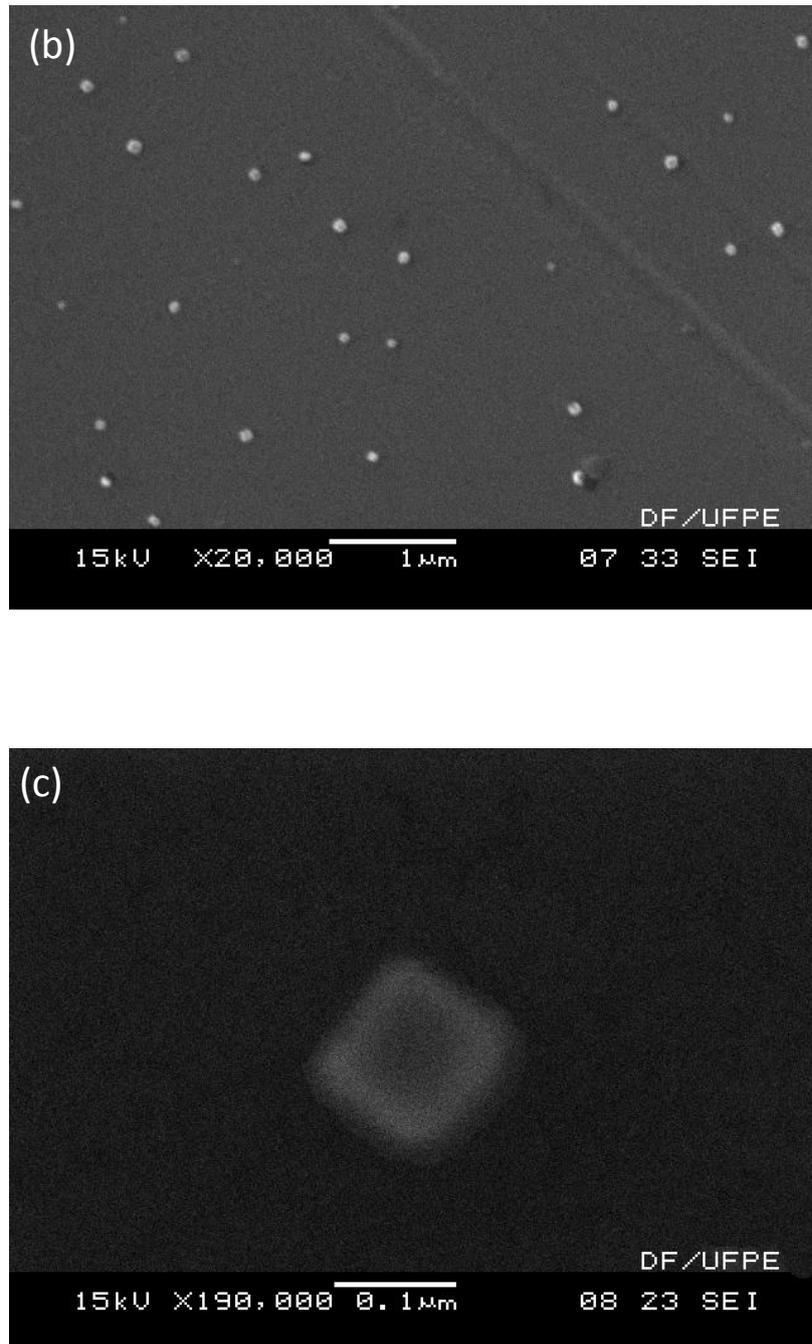


Figura 64: Micrografias de MEV do colóide de ouro irradiado em 520 nm e imobilizado sobre lamínulas de microscópio em (a), (b) e (c).

Na última imagem vemos uma micrografia feita com o maior poder de resolução do microscópio eletrônico de varredura. É possível perceber a morfologia cúbica da nanopartícula,

que foi a forma predominantemente encontrada. O ataque químico gerado pelo ácido carboxílico gera na superfície das lamínulas de microscópio, grupos -NH₂ também conhecidos como amina secundária. Essa função orgânica nitrogenada tem alta afinidade química com metais [111, 112] e é a responsável pela fixação das partículas junto ao substrato.

5.6. Purificação das amostras por centrifugação em gradiente viscoso.

Diversas técnicas de purificação de partículas vêm sendo utilizadas para separar formas e tamanhos, melhorando a homogeneidade coloidal. Dentre essas técnicas empregadas – cabe citar aqui a precipitação seletiva [113], eletroforese [114], separação magnética [115], cromatografia [116] e filtração por membrana [117]; a técnica de centrifugação convencional e centrifugação em gradiente de viscosidade é considerada uma das mais importantes e eficientes metodologias para se purificar colóides de nanopartículas, sendo muito empregada em ciência de materiais e biologia celular e molecular [118, 119].

Objetos mais densos que o meio líquido no qual estão imersos tendem a decantar naturalmente devido a gravidade. Entretanto este processo pode demorar muito tempo. Em sistemas coloidais com partículas muito pequenas (da ordem de algumas dezenas de nanômetros) a energia gravitacional é muito pequena para que ocorra uma decantação espontânea, sendo comparável à energia térmica da partícula e por isso uma decantação só seria possível no caso de agregação de partículas (fundamento da técnica de precipitação seletiva), o que é improvável em um sistema bem estabilizado. A força centrífuga nestes casos acelera o processo fazendo as partículas se moverem na direção radial, afastando-as do eixo de rotação e pode ser útil para separar formas e tamanhos.

Em um campo de força centrífuga, três forças principais atuam em uma partícula: a força centrífuga ($F_c = \rho_p V \omega^2 r$), a força de buoyant ou de empuxo ($F_b = -\rho_f V \omega^2 r$) e a força friccional ou de resistência do meio ($F_f = -fv$), onde ρ_p e ρ_f são as densidades da partícula e do fluido respectivamente, V é o volume da partícula, ω a velocidade angular, r denota a distância até o eixo de rotação, v é a velocidade da partícula e f é o coeficiente friccional e depende da forma e tamanho da partícula. A partícula será acelerada no campo centrífugo até que encontre o equilíbrio, onde $F_c + F_b = F_f$. A partir deste ponto, continuará migrando com uma velocidade constante dada por: $v = [V(\rho_p - \rho_f) \omega^2 r] / f$. Ou seja, partículas com formas e/ou tamanho

diferentes se deslocam com velocidades distintas. Isto implica na formação de bandas de deslocamento dentro do tubo de centrifugação, com cada banda hospedando partículas com velocidades próximas. Entretanto, se as partículas são similares, em termos de f , a separação em bandas é pobre. Por isso emprega-se a construção de camadas com diferentes viscosidades. Mesmo que as partículas tenham f próximo, a diferença entre suas velocidades receberá um incremento. Existem duas variantes desta técnica: a centrifugação *isopycnic* e a centrifugação por taxa de zona (RZC). No primeiro caso, a densidade das partículas está numa faixa entre a densidade mais baixa das camadas e a densidade mais alta. No segundo, que é o caso de nossas partículas metálicas, a densidade da partícula é maior que a densidade de qualquer camada construída no tubo.

Cada camada promove um distanciamento cada vez maior entre as bandas enquanto as partículas a atravessam. As interfaces das camadas, por sua vez, podem funcionar como filtros seletivos de forma e tamanho. Algumas partículas podem ser “barradas” numa interface que ofereça uma diferença de viscosidade capaz de diminuir drasticamente suas velocidades. Quanto menor a diferença de viscosidade de uma camada para a seguinte, mais “seletivo” são os filtros, porém, mais difícil é na prática se construir as camadas sem que estas se misturem caso tenham densidades muito próximas. Na prática, construir as camadas com diferença de concentração de sacarose inferior a 10% é impossível manualmente.

Na Figura 65 pode-se observar o resultado da centrifugação em gradiente viscoso de sacarose para a amostra coloidal feita por fotorredução com LED em 630 nm. A centrifugação foi executada a 4500 rpm em 23 °C. Para cada trinta minutos de centrifugação foram tomadas fotos dos tubos para se acompanhar o deslocamento das bandas de partículas. Como pode ser visto, há um pequeno deslocamento da amostra em direção ao fundo do tubo sem, no entanto, se delinear com precisão as interfaces das bandas de nanopartículas. Na parte superior do tubo depois de 120 minutos de centrifugação, percebe-se uma tonalidade arroxeadada que transita para uma tonalidade azulada de forma praticamente contínua.

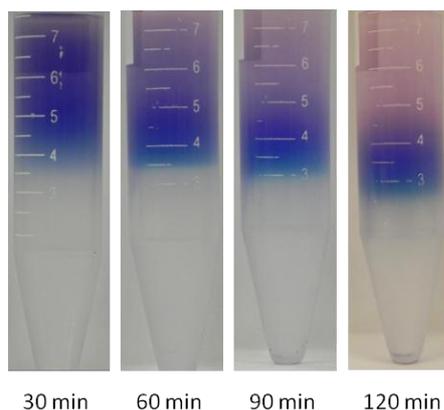


Figura 65: Evolução das bandas na centrifugação do coloide em gradiente de sacarose a 23 °C

A mesma amostra foi centrifugada em Triton (X-100) a 4500 rpm em 23 °C. Percebeu-se a separação do coloide em duas bandas. A azulada em cima e uma amarelada e mais estreita em baixo.

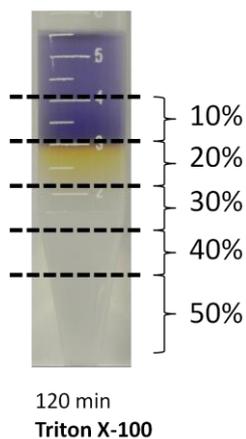


Figura 66: Posição das bandas após 120 minutos de centrifugação do coloide em gradiente de Triton X-100

Entretanto, ao se abaixar a temperatura da centrifugação em sacarose, percebeu-se uma tendência de definição das bandas por causa do aumento da viscosidade nas camadas do meio (figura 67). Nesse sentido, construiu-se um gradiente mais viscoso com variação de 15% de concentração de sacarose entre as camadas da coluna e o resultado pode ser visto na Figura 68.

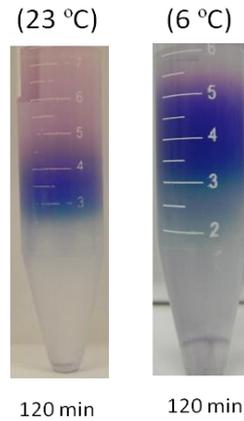


Figura 67: Evolução das bandas após 120 minutos de centrifugação em gradiente viscoso construído com 10% de diferença de concentração de sacarose entre as camadas.

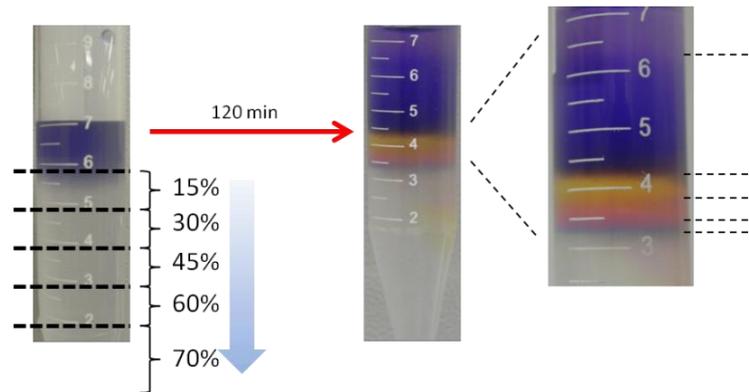


Figura 68: Evolução das bandas após 120 minutos de centrifugação a 4500 rpm e 23 °C em gradiente de sacarose construído conforme figura acima à esquerda. À direita tem-se um recorte da figura central ampliada com as linhas tracejadas delimitando as interfaces bem definidas das bandas.

A diferença de 15% de concentração de sacarose entre as camadas foi a construção do gradiente em que melhor se distinguiu as bandas. Pode-se ver a primeira banda arroxeadada (de cima para baixo na Figura ampliada) seguida de uma larga banda azul. Na sequência temos uma estreita faixa azul escura seguida de uma faixa amarela um pouco mais larga. A banda rosa em seguida possui um pouco menos de espessura do que a amarela e na última existe uma tendência de se desdobrar em duas: uma azul clara e outra de tonalidade mais verde. A coleta da alíquota nestas últimas regiões para se analisar por MET, foi particularmente difícil em virtude da perturbação que a ponta do micropipetador causa nessas camadas estreitas quando é

inserido até o fundo. Na prática, o que se pôde fazer foi coletar uma alíquota da camada verde / rosa como uma só amostra. Nas interfaces de cada banda (principalmente na transição da fina azul-escura para a amarela) pode existir um grande número de partículas confinadas. Essas partículas atravessaram a última camada que puderam com velocidades especialmente baixas e não possuem energia cinética suficiente para seguir adiante e atravessar a interface devido a diferença de viscosidade. As cores observadas nas bandas se deve a separação de tamanhos e formas, o que confere o espectro de extinção peculiar de cada tamanho ou forma observados. Uma alíquota de aproximadamente 7 microlitros foi coletada de quatro camadas e depositadas sobre grades de microscopia (300 mesh). O resultado das imagens de MET pode ser visto na Figura 69, que exhibe prismas de tamanho médio da ordem de 105 nm e 86 nm nas duas primeiras camadas (roxa e azul) e esferas e pequenos discos circulares e prismáticos da ordem de 37 nm e 23 nm nas últimas camadas (amarela e verde / rosa).

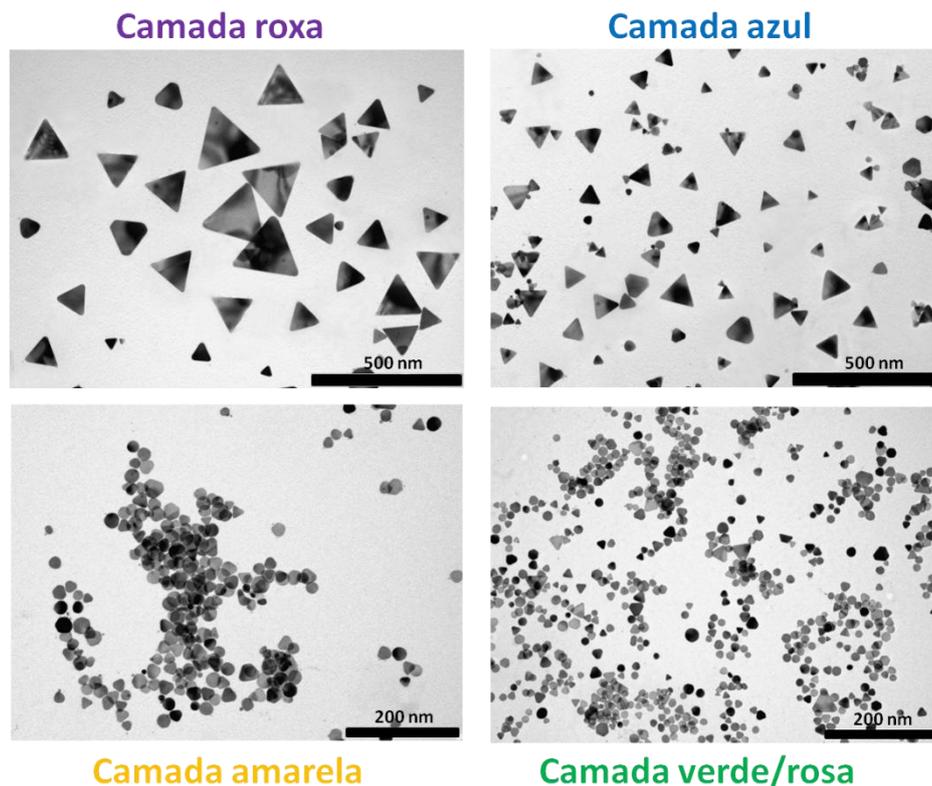


Figura 69: Imagens representativas MET das quatro camadas observadas na Figura 68.

Cada amostra coloidal produzida pelo mesmo LED na síntese fotoquímica possui uma distribuição de tamanhos muito peculiar. Este fato é tão importante, que um experimento

simples foi feito para demonstrar a sensibilidade da técnica em definir as bandas numa dada população de partículas diferente. Optou-se por sintetizar o mesmo coloide em 630 nm de irradiação em um pH levemente diferente da primeira amostra, que foi em torno de 7 e gera um espectro de extinção semelhante ao mostrado na Figura 46 (b) com pico de plasmon em 725 nm. Tal coloide do experimento, com pH 6 e espectro de extinção semelhante ao exibido na Figura 55, apresentou uma estrutura de bandas após 120 minutos de centrifugação bastante diferente (como mostrado na Figura 70 abaixo) e as duas primeiras bandas, arroxeadas e azul, no topo do tubo da Figura 68, tornaram-se tão pálidas que praticamente não se observam na última fotografia da Figura abaixo.

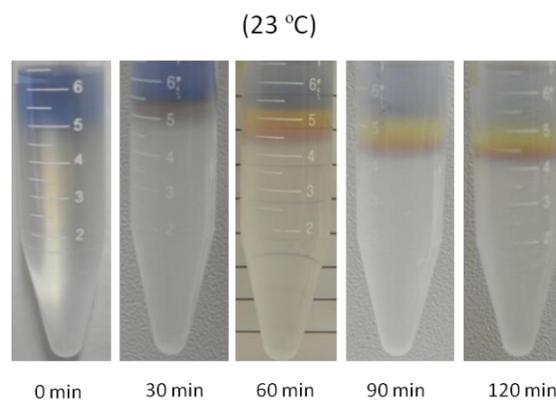


Figura 70: Evolução das bandas do coloide irradiado em 630 nm com pH próximo de 6 e banda de plasmon ligeiramente diferente do primeiro colóide. Centrifugação feita em camadas de sacarose com variação de 15%.

5.7 Aspectos básicos da técnica de Z-Scan

Intensificou-se nos últimos anos a procura por novos materiais com propriedades não lineares intensas e tempos de resposta curtos, sobretudo para o desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos [120, 121]. Atualmente, fenômenos de óptica não linear vem sendo estudados devido ao interesse de usá-los em sistemas de comunicação, processamento de informação e chaveamento óptico, como por exemplo, um equivalente óptico para o transistor semiconductor.

Desde o advento do laser na década de 1960 – que permitiu experimentos com uma intensidade do campo elétrico da luz comparável aos campos interatômicos do material no qual o feixe atravessa – foi possível observar mudanças nas propriedades ópticas do meio, alterando, por exemplo, seu índice de refração ou coeficiente de absorção. Quando isso acontece, a luz que provocou a mudança nas propriedades do material também tem sua propagação afetada de uma maneira não linear. Isto pode ser descrito por uma expansão da polarização do meio em uma série de potências do campo elétrico, onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... definem o grau de não linearidade da resposta de um meio ao campo [118]. Uma consequência importante dessa interação do feixe de alta intensidade com o material é que o índice de refração do mesmo passa a depender da intensidade da luz na forma $n(I) = n + n_2 I$, onde n_2 é o índice de refração não linear. Considerando-se um feixe gaussiano propagando-se através do material, uma variação espacial no índice de refração na forma $\Delta n = n_2 I$ pode ser observada. Se o índice de refração não linear do meio for maior que zero ($n_2 > 0$), essa variação faz com que o meio apresente um comportamento semelhante a uma lente convergente (efeito de autofocalização), ou divergente (autodesfocalização), se o índice de refração for menor que zero ($n_2 < 0$) [122].

Em 1989 e 1990 Sheik-Bahae et al. [123, 124] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear, relacionado a susceptibilidade de terceira ordem. A técnica, denominada de varredura-z (Z-scan), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Nesta técnica o que se mede é a potência transmitida através de uma íris de raio r_a (fenda) localizada logo a frente do detector quando um feixe focalizado atravessa a amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Esta movimentação da amostra ao redor da posição focal, permite que esta fique sujeita a diferentes intensidades, o

que acarretará, ou não, a manifestação do efeito não linear. A quantidade denominada transmitância normalizada é a razão entre a potência transmitida quando a amostra está numa dada posição z e a potência transmitida quando a amostra está no campo distante, onde os efeitos não lineares não estão presentes.

Duas configurações são utilizadas para efetuar medidas com a técnica de Z-Scan, uma com a fenda parcialmente fechada e outra com a fenda totalmente aberta. No primeiro caso, pode se estudar o efeito não linear refrativo. No segundo, onde todo o feixe é monitorado pelo detector, tem-se que a variação total da transmitância do feixe pelo meio é estudada em função da posição da amostra e é possível analisar o coeficiente de absorção não linear (α_2) [123]. Na Figura 71 abaixo encontra-se uma representação esquemática da técnica (w_a é a cintura do feixe na posição da íris).

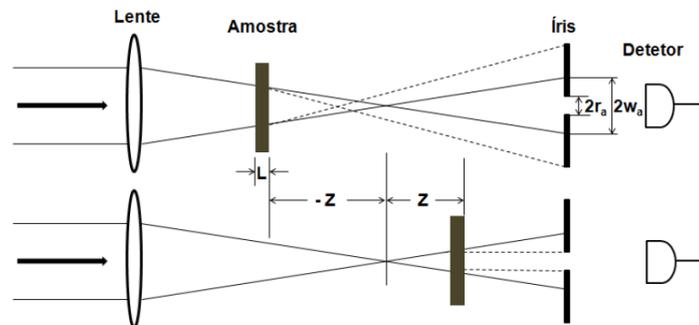


Figura 71: Ilustração esquemática da técnica de varredura z para uma amostra com $n_2 > 0$. Fonte [120].

Na Figura 72 abaixo encontra-se a ilustração de uma curva característica de varredura z de uma amostra com $n_2 > 0$ obtida na configuração de fenda parcialmente fechada

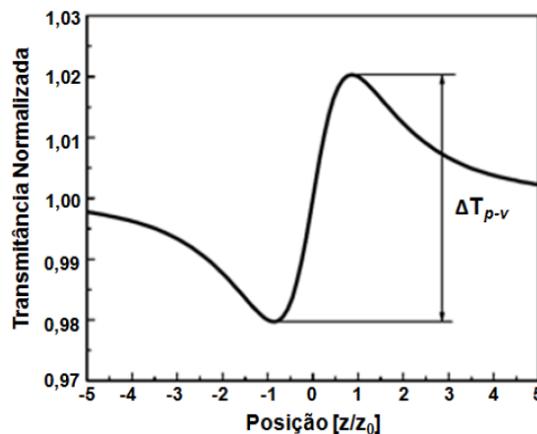


Figura 72: Curva característica de varredura z de uma amostra com $n_2 > 0$ obtida na configuração de fenda parcialmente fechada. Fonte [122]

Na Figura 73 encontra-se uma curva típica de transmitância de amostras constituídas por materiais com absorção não linear positiva, obtida na configuração de fenda totalmente aberta.

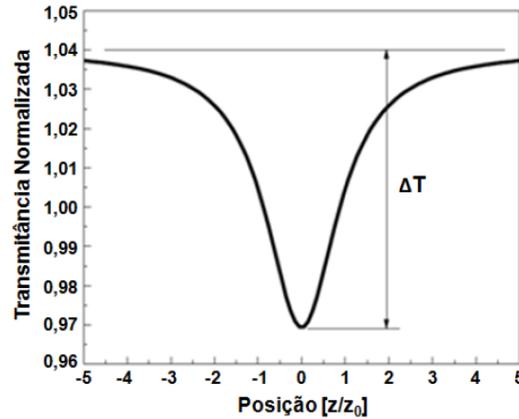


Figura 73: Curva típica de transmitância de amostras constituídas por materiais com absorção não linear positiva, obtida na configuração de fenda totalmente aberta. Fonte [122]

Obtidos os valores experimentais de ΔT extraídos de curvas típicas de varredura z , como as ilustradas nas duas figuras acima e utilizando as equações obtidas a partir do artigo de Sheik-Bahae [123], é possível calcular os valores do índice de refração não linear (n_2) e do coeficiente de absorção não linear (α_2) do material.

Neste estudo utilizamos a configuração de fenda totalmente aberta para explorar o fenômeno de absorção saturada (SA) e absorção saturada reversa (RSA) do coloide contendo nanoprismas de ouro dispersos em água e etileno glicol.

5.7.1 Caracterização óptica não linear dos nanoprismas de ouro.

As medidas de Z-Scan na configuração de fenda aberta, realizada nos nanoprismas de ouro sintetizados pelo LED em 475 (espectro de extinção na Figura 60 e micrografias na figura 63 a, b e c) podem ser vistas no gráfico da Figura 74.

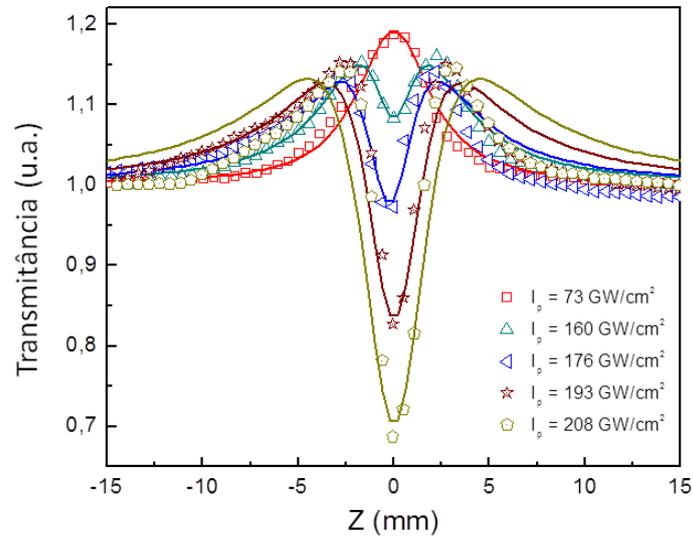


Figura 74: Medidas de Z-Scan de fenda aberta realizada nos nanoprismas de ouro mostrando a transição do fenômeno de absorção saturada para absorção saturada reversa a partir de 160 GW/cm^2 de intensidade do feixe laser em 800 nm .

Na primeira curva em vermelho no gráfico (símbolo quadrado), observamos o fenômeno de absorção saturada (SA), que ocorre na mistura solvente e nanoprismas de ouro. A partir de uma intensidade de excitação próxima de 160 GW/cm^2 observamos a transmitância se inverter (curva verde, símbolo triângulo). Este é o efeito conhecido como absorção saturada reversa (RSA) e tem o comportamento dependente da intensidade de bombeio, conforme mostram as curvas em azul (triângulo inclinado), marrom (estrelas) e verde (círculos). A mesma medida foi realizada no solvente do coloide (etileno glicol e água) e as medidas podem ser vistas na Figura 75.

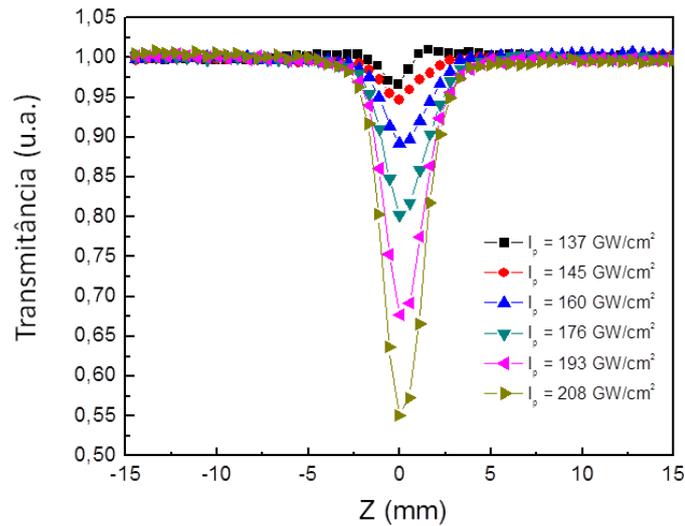


Figura 75: Medidas de Z-Scan de fenda aberta realizadas na mistura água e etileno glicol exibindo o efeito de absorção saturada reversa a partir de 137 GW/cm². Feixe de excitação em 800 nm.

Observa-se que em tão altas intensidades de excitação, o solvente também apresenta RSA, a partir de 137 GW/cm². Entretanto, o sistema partículas + solvente é o objeto de estudo. Existe contribuição para a RSA tanto do solvente (como pode ser visto da Figura 75) quanto das nanopartículas [125-128]. Todavia, os gráficos acima exibem um processo competitivo entre a forte absorção saturada das partículas e absorção saturada reversa do solvente. Além disso, o sistema partículas + solvente na Figura 74 apresenta maior RSA do que simplesmente o solvente na Figura 75, considerando que a intensidade da transmitância começa quase em 1,2 e termina abaixo de 0,7 na Figura 74.

Em um modelo para a transmitância considerando as contribuições da absorção saturada e da absorção de três fótons, inspirado na referência [129], considera-se um coeficiente de absorção não linear da forma:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 + \frac{I(z)}{I_s}}} + \alpha_3 I^2$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, α_3 é o coeficiente de absorção de três fótons, $I(z)$ a intensidade do laser e I_s a intensidade de saturação. O primeiro termo dessa equação descreve uma absorção não linear negativa tal como a SA e o segundo termo descreve uma absorção não linear positiva, tal como a RSA. O ajuste teórico da transmitância modificada por essa equação (que está bem discutido na referência [129]) está ilustrado no gráfico da Figura 76 juntamente com um modelo semelhante (absorção de dois fótons, curva em azul) que considera um coeficiente de absorção não linear da forma:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I(z)}{I_s}} + \alpha_2 I$$

onde α_2 é o coeficiente de absorção de dois fótons. Ambos os ajustes foram testados e o resultado pode ser visto no gráfico de transmitância da Figura abaixo, feitos para intensidade do laser em 208 GW/cm^2 .

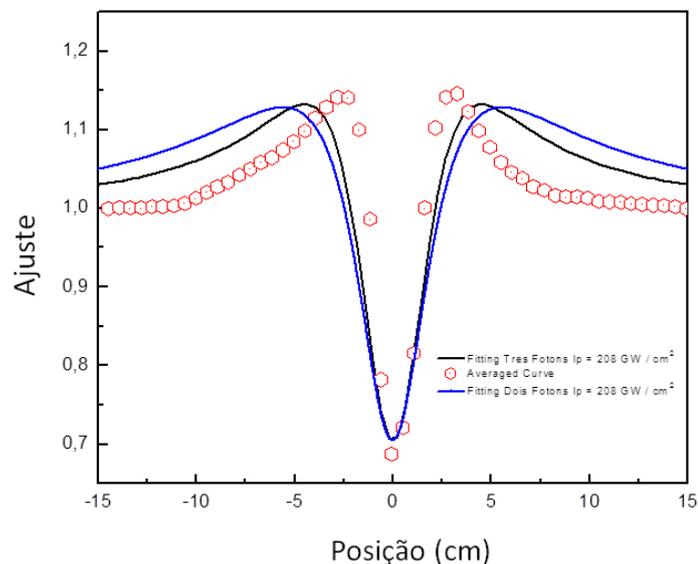


Figura 76: Ajuste teórico da transmitância modificada considerando absorção de dois e três fótons, através dos coeficientes de absorção apresentados nas equações cima para uma intensidade de bombeio de 208 GW/cm^2 . Feixe de excitação em 800nm . Pontos em círculo representam a média dos pontos experimentais.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 76, o modelo que mais se aproxima dos pontos experimentais é o que considera absorção de três fótons no sistema coloidal (curva em preto). Na intensidade mencionada, temos uma intensidade de saturação (I_s) estimada em 3.10^{10} W/cm² e um coeficiente de absorção de três fótons (α_3) da ordem de $8,9.10^{-21}$ cm³/W².

Estes interessantes fenômenos não lineares exibidos por nanopartículas metálicas em sistemas coloidais, matrizes vítreas e compósitos, fazem destes sistemas, materiais úteis em aplicações no campo da fotônica como em dispositivos de limitação óptica, chaveamento óptico, guias de onda plasmônicos, nanosensores entre outras [6-8, 11, 130-132]. Nanoprismas de ouro e prata têm recebido especial atenção de pesquisadores nas áreas de óptica e materiais fotônicos devido às suas não linearidades ópticas e seus intensos e sintonizáveis efeitos de plásmom de superfície localizado [133]. As propriedades ópticas não lineares desses materiais são fortemente dependentes do tamanho, forma e constante dielétrica do meio [134]. Recentemente, Viarbitskaya et al exploraram luminescência de dois fótons em nanoprismas de ouro para medir a densidade local de estados de plasmon de superfície (SP-LDOS) nas partículas [135] e Ziyu et al, mediram o coeficiente de absorção não linear de terceira ordem dessas partículas utilizando um laser Ti:Safira em femtosegundos como bombeio de um sistema OPO cujo feixe de saída no infravermelho, com duração de pulso de 200 fs e taxa de repetição de 76 MHz foi utilizado em experimentos de Z-Scan nos modos de fenda aberta e parcialmente fechada [7]. Enquanto medidas de Z-Scan de fenda parcialmente fechada podem fornecer informações sobre propriedades refrativas não lineares dessas nanopartículas, a configuração de fenda aberta pode ajudar a elucidar a natureza de sua absorção não linear [123]

Medidas de Z-Scan com fenda aberta em coloides de prata, ouro, bimetálicos e platina mostraram ambos os fenômenos: absorção saturada (SA) e absorção saturada reversa (RSA), dependendo da intensidade da radiação incidente [125-128]. Até alguns anos atrás, acreditava-se que este tipo de resposta óptica em nanopartículas era oriundo de absorção não linear e processos de espalhamento [136]. Mais recentemente, entretanto, a literatura tem atribuído o forte comportamento da absorção saturada reversa à absorção de estado excitado e absorção multifótons amplificada pelos plasmons de superfície [134, 137-139], embora espalhamento não linear também possa contribuir para o comportamento RSA observado em altas intensidades de excitação [130].

6. Conclusões e Perspectivas

6.1. Conclusões

Neste trabalho, produzimos colóides de ouro e prata com diversidade de tamanho e forma, controlados por parâmetros de três metodologias diferentes empregadas: ablação em ambiente líquido, redução química na presença de agente oxidante e síntese fotoquímica utilizando LEDs de alta e baixa potência emitindo na região do visível. As amostras coloidais foram estudadas e caracterizadas por diversas técnicas. As partículas prismáticas de prata apresentaram boa sintonizabilidade na região do visível-infravermelho.

Com a ablação laser em ambiente líquido (LAL) fabricamos colóides de prata com pulso laser em 532 nm, 20 mJ de energia por pulso e taxa de repetição de 10 Hz em diferentes meios: água deionizada, álcool etílico e etileno glicol estabilizadas por PVP. Estudamos a cinética de formação destas partículas por monitorar a absorbância do pico de plasmon em 405nm aproximadamente e concluímos que a presença do polímero melhora a homogeneidade do coloide e aumenta a eficiência de formação. Os colóides produzidos em etileno glicol e PVP foram os mais eficientes e apresentaram tamanho médio em torno de 18,7 nm. Os produzidos em água e PVP e álcool e PVP apresentaram tamanho médio de 26,2 nm e 21,6 nm respectivamente.

Pela técnica de redução química, produzimos nanoprismas de prata com banda sintonizável através da quantidade de prata adicionada ao sistema na presença de um agente oxidante e catalisador que provoca defeitos estruturais nos clusters e é fundamental para a produção deste tipo de anisotropia. A síntese é rápida, entretanto, os espectros possuem bandas de plásmons superficiais muito largas devido aos fatores discutidos.

Na síntese fotoquímica das partículas de prata, começamos utilizando lâmpadas fluorescentes convencionais e filtros ópticos, o que resultou em longo tempo de síntese devido à baixa densidade espectral dentro da região de transmitância dos filtros, partículas com formas pouco definidas e alargamento homogêneo do espectro de extinção. Mostramos que com LEDs de boa qualidade espectral é possível melhorar a distribuição de tamanho dos colóides e sintonizar o plásmon – e, portanto o tamanho médio das partículas, que variou numa faixa de 30 a 150 nm dependendo do comprimento de onda dos LED utilizado na síntese. Estudamos os efeitos da concentração do estabilizante citrato de sódio nas soluções irradiadas. Tais concentrações mostraram ser importante tanto no controle da morfologia quanto na estabilidade dos colóides a médio prazo – período de 4 meses. Pelo espectro de extinção e por

análise de MET foi possível identificar o envelhecimento do coloide pelo contínuo processo de oxido-redução entre o citrato de sódio e a prata, aumentando o tamanho médio do coloide, abaulamento das pontas e bordas e introduzindo estruturas tipo “degraus” na superfície de algumas partículas. Demonstramos também uma maneira complementar de sintonização do espectro de extinção dos nanoprismas de prata através do ajuste do pH da solução e também o resultado de interações eletrodinâmicas atrativas que surgem entre nanoprismas de prata com estabilidade incipiente diante de dipolos e multipolos induzidos enquanto o sistema coloidal depositado sobre grades de microscopia eletrônica eram secos na presença da intensa radiação que os gerou.

Na síntese fotoquímica das partículas de ouro irradiadas em 475 nm observamos a formação de partículas micrométricas e as micrografias revelam o processo de fotoconversão de prismas e placas hexagonais em formas do tipo estrela de seis pontas. A análise do sobrenadante deste coloide por microscopia de transmissão, após a decantação espontânea das partículas micrométricas durante algumas semanas, mostrou a presença de nanoprismas de ouro com tamanhos na faixa de 30 a 250 nm. Com as partículas obtidas pela irradiação em 520 nm foi feita a imobilização sobre lamínulas de microscópio utilizando um organossilano, cuja análise por microscopia eletrônica de varredura demonstrou nas lamínulas uma monocamada homogênea de partículas cúbicas e bem fixadas, muito provavelmente por grupamentos amina. Demonstramos também a possibilidade de purificação dos coloides de prata pela técnica de centrifugação em gradiente viscoso, utilizando sacarose para construção das camadas de diferentes densidades. Pelas micrografias de transmissão eletrônica é possível perceber uma separação bastante razoável de formas e tamanhos no colóide.

Não linearidades ópticas em nanoprismas de ouro em solução de água e etileno glicol foram brevemente investigadas pelo uso da técnica Z-Scan com pulsos de fentosegundos em 800 nm. A amostra exibiu uma mudança de comportamento de absorção saturada para absorção saturada reversa quando a intensidade de excitação aumentou. Ficou evidente um processo competitivo entre a forte SA nos nanoprismas de ouro e a RSA do solvente. O comportamento da RSA pode ser atribuído à absorção de estado excitado e absorção multifotônica destes materiais. A competição de diferentes processos é responsável pela mudança de comportamento observada. O coeficiente de absorção de três fótons foi estimado ser da ordem de $8,9 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{W}^2$. Materiais metálicos nanoestruturados com tais propriedades podem ser úteis como dispositivos de limitação óptica, chaves ópticas, entre outras aplicações.

6.2. Perspectivas

Como perspectivas, podemos citar:

- Caracterização óptica não linear dos nanoprismas de prata e outras nanopartículas obtidas pelo sistema de LEDs, como aquelas exibidas na Figura 9 da seção 2.3.1.
- Estudo e caracterização do sistema de nanopartículas de prata formado por redução química com surfatante Triton X-100.
- Em vista da bem sucedida imobilização de nanopartículas de ouro em substratos de vidro, proceder com caracterização SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) de algumas das nanopartículas produzidas fotoquimicamente com os LEDs utilizando Rodamina 6G. É o passo imediatamente posterior e os procedimentos deste estudo já se encontram em andamento.
- Construção de estruturas do tipo *layer by layer* e SAM's através de polieletrólitos na superfície dos nanoprismas e outras estruturas com o objetivo de trocar a carga de superfície das partículas. A partir disso, será possível imobilizá-las também sobre substratos metálicos, torná-las estáveis e solúveis em outros solventes orgânicos com diferentes constantes dielétricas e promover ligações eletrostáticas com diferentes moléculas-alvo ligadas à sua superfície (funcionalização). Os procedimentos destes estudos também já se encontram em andamento.
- Proposição de um mecanismo que contribua para o entendimento da fotoconversão de prismas e placas hexagonais de ouro nas estrelas de seis pontas micrométricas observadas na seção 5.4 através de imagens de MEV.

Referências Bibliográficas

- [1] Maier, S. A., *Plasmônics: Fundamentals and applications*. Second ed., **2007**.
- [2] Richards, E. K, *Nanoscale materials in chemistry*. Second ed., **2009**
- [3] Rangel, H.S.F.M.C., *Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise*. *Química Nova*, **2009**. 32(7): p. 11.
- [4] Kelly, K.L., et al., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**. 107(3): p. 668-677.
- [5] Cade, N. I., T.R.M, Kwakwa, D. Richards, The plasmonic engineering of metal nanoparticles for enhanced fluorescence and Raman scattering. *Nanotechnol.*, **2009**. 20.
- [6] Hamanaka, Y., et al., Crossover Phenomenon in Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities of Gold Nanoparticles from Plasmons to Discrete Electronic States. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**. 116(19): p. 10760-10765.
- [7] Ziyu Chen, H.D., Jiaming Liu, Hui Xu, Zixuan Li, Zhang-Kai Zhou and Jun-Bo Han, Dipole plasmon resonance induced large third-order optical nonlinearity of Au triangular nanoprism in infrared region. *Opt. Express*, **2013**. 21(15): p. 17568.
- [8] Chien-Chang Chao, C.-M.W., and Jenq-Yang Chang, Spatial distribution of absorption in plasmonic thin film solar cells. *Opt. Express* **2010**. 18: p. 9.
- [9] Temple, T.L., et al., Influence of localized surface plasmon excitation in silver nanoparticles on the performance of silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2009**. 93(11): p. 1978-1985.
- [10] Wang, C. M.; Y.C.C., M. N. Abbas, M. H. Shih, D. P. Tsai, T-shaped plasmonic array as a narrow-band thermal emitter or biosensor. *Opt. Express*, **2009**. 17: p. 6.
- [11] Prasad, E.B.A.P. (**2003**) Small spheres, big potential. SPIE Digital Library/Biomedical Optics & Medical Imaging. Spie Newsroom, DOI: 10.1117/2.5200307.0003.
- [12] Okamoto, K., I.N., A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer, Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. *Nat. Mater*, **2004**. 3: p. 5.
- [13] C. M., Y.L.T., S. H. Tu, C. C. Lee, C. H. Kuo, J. Y. Chang, Optical properties of Wang light emitting diodes with a cascading plasmonic grating. *Opt. Express*, **2010**. **18**: p. 6.
- [14] Wang, C.M., Exploiting plasmonics in active photonic devices. SPIE Newsroom/Nanotechnology., **2011**: p. 3.
- [15] Knight, M.W., et al., Photodetection with Active Optical Antennas. *Science*, **2011**. 332(6030): p. 702-704.
- [16] Akimov, A. V., A.M., C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park & M. D. Lukin, Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, **2007**. 450: p. 402-406.

- [17] Ren-Min Ma, R.F.O., Volker J. Sorger, Guy Bartal & Xiang Zhang, Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection. *Nature Materials*, **2011**. 10: p. 110-113.
- [18] Jörg Merlein, M.K., Annika Zuschlag, Alexander Sell, Andreas Halm, Johannes Boneberg, Paul Leiderer, Alfred Leitenstorfer & Rudolf Bratschitsch, Nanomechanical control of an optical antenna. *Nature Photonics*, **2008**. 2: p. 230-233.
- [19] Xiong, X., et al., Silver nanowires for photonics applications. *Laser & Photonics Reviews*, **2013**.
- [20] Luo, Y., M. Chamanzar, and A. Adibi, Compact on-chip plasmonic light concentration based on a hybrid photonic-plasmonic structure. *Opt. Express*, **2013**. 21(2): p. 1898-1910.
- [21] Lima, E.R.A., Cálculo de Propriedades Físico Químicas de Sistemas Coloidais via equação de Poisson-Boltzmann, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 144.
- [22] Kappl, H. J. A.M., Surface and Interfacial Forces. **2010**: WILEY-VCH.
- [23] Potencial Zeta e estabilidade coloidal. [cited 2011 11/07/2011]; Available from: <http://www.instrutec.com.br/v2/represen/bic/teoriazeta.html>.
- [24] Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, 1985. Standard D4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985
- [25] Disponível em: <http://www.instrutec.com.br/v2/represen/bic/zetapals.html> visitado em 22/06/2013.
- [26] Turkevich, John; P.C.S.a.J.H., A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, , **1951**. 11: p. 55-75.
- [27] Turkevich, J., G. Garton, and P.C. Stevenson, The color of colloidal gold. *Journal of Colloid Science*, **1954**. 9, p. 26-35.
- [28] Bawendi, C.B.M, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystal and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* , **2000**. 30: p. 545-610.
- [29] Neto, E.A.B., Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas. **2010**, Universidade de São Paulo.
- [30] Kahlweit, M., Ostwald Ripening of Precipitates. *Advances in Colloid and Interface Science* **1975**. 5(1): p. 1-35.
- [31] Zanchet, T.C.R.R.a.D., Structural defects and their role in the Growth of Ag Triangular nanoplates. *J. Phys. Chem. C*, **2007**. 111: p. 6989-6993.
- [32] Maillard, M., P. Huang, and L. Brus, Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]. *Nano Letters*, **2003**. 3(11): p. 1611-1615.

- [33] Túlio C. R. Rocha, H.W., Eduard Westphal and Daniela Zanchet, Formation Kinetics of Silver Triangular Nanoplates. **J. Phys. Chem. C**, 2007. 111: p. 7.
- [34] Rocha, T.C.R., Nanopartículas Metálicas Anisotróicas: Mecanismos de Formação e Aplicações Ópticas. **2008**, Universidade Estadual de Campinas.
- [35] G., W., On the question of the rate of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z. Kristallogr. Miner*, **1901**. 34: p. 449-530.
- [36] Pimpinelli A, V.J., Physics of Crystal Growth. **1998**, Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press. 408.
- [37] Kaiser, N., Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth. *Appl. Opt.*, **2002**. 41(16): p. 3053-3060.
- [38] JA., V., Introduction to Surface and Thin Film Processes. **2000**, Cambridge univ. Press.: Cambridge, UK.
- [39] Xue, C. and C.A. Mirkin, pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**. 46(12): p. 2036-2038.
- [40] Murphy, L.G.a.C.J., Fine-tuning the Shape of gold nanorods. *Chemical Materials*, **2005**. 17: p. 3668-3672.
- [41] Xia, Y.S.a.y., Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, **2002**. 298: p. 2176-2179.
- [42] Xiong, Y. and Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Advanced Materials*, **2007**. 19(20): p. 3385-3391.
- [43] Wang, Z.L., Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**. 104(6): p. 1153-1175.
- [44] Chang Chen, L.W., Guohua Jiang and Haojie Yu, Chemical preparation of special-shaped metal nanomaterials through encapsulation or inducement in soft solution. *Advanced Materials*, **2006**. 11: p. 1-18.
- [45] Smith Dj, P.-L.A., Wallenberg LR, Bovin JO, Dynamic atomic-level rearrangements in small gold particles. *Science*, **1986**. 233: p. 872-875.
- [46] Fox, M., Optical Properties of Solids. **2001**: Oxford University Press. 305.
- [47] Wooten, F., Optical Properties of Solids, N.Y.A. Press, Editor. **1972**.
- [48] Draine BT, F.P., Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am.* , **1994**. 11: p. 1491-1499.
- [49] Wen-Hui Yang, G.C.S.R.P.V.D., Discrete dipole approximation for calculating extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. **J. Chem. Phys.**, **1995**. 103: p. 869-875.

- [50] Christy, P.B.J.R.W., Optical Constants of Solids. *Phys. Rev. B*, **1972**: p. 6, 4370.
- [51] Reddy, V.R., Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications. **2006**: p. 3.
- [52] Mason, T. J and Lorimer, J. P. Applied Sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing. **2002**, Wiley-VCH.
- [53] Dolgaev, S.I., et al., Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied Surface Science*, **2002**. 186(1-4): p. 546-551.
- [54] Hubenthal, F., Noble Metal Nanoparticles: Synthesis and Optical Properties, in Comprehensive Nanoscience and Technology, L.A. David, D.S. Gregory, and P.W. Gary, Editors. **2011**, Academic Press: Amsterdam. p. 375-435.
- [55] Maiman, T.H., Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 1960. 187: p. 2.
- [56] Yang, G.W., Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*, **2007**. 52(4): p. 648-698.
- [57] Tsuji, T., et al., Preparation of nano-sized functional materials using laser ablation in liquids. *Applied Surface Science*, **2009**. 255(24): p. 9626-9629.
- [58] Tsuji, T., et al., Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles. *Applied Surface Science*, **2005**. 243(1-4): p. 214-219.
- [59] Liang, C., et al., Pulsed-laser ablation of Mg in liquids: surfactant-directing nanoparticle assembly for magnesium hydroxide nanostructures. *Chemical Physics Letters*, **2004**. 389(1-3): p. 58-63.
- [60] Tsuji, T., T. Kakita, and M. Tsuji, Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water. *Applied Surface Science*, **2003**. 206(1-4): p. 314-320.
- [61] Nikolov, A.S., et al., Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water. *Applied Surface Science*, **2011**. 257(12): p. 5278-5282.
- [62] Ruth, A.A. and Young, J.A., Generation of CdSe and CdTe nanoparticles by laser ablation in liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2006**. 279(1-3): p. 121-127.
- [63] Costa, L. P., Sigoli, F. A. e Mazali I. O. Estudo comparativo da formação de nanopartículas de prata pela redução química em N,N dimetilacetamida e N,N dimetilformamida, in 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de química. **2011**. p. 1.
- [64] Shi, W. and Z. Ma, Amperometric glucose biosensor based on a triangular silver nanoprisms/chitosan composite film as immobilization matrix. *Biosensors and Bioelectronics*, **2010**. 26(3): p. 1098-1103.

- [65] Tsuji, M., et al., Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H₂O₂. *Langmuir*, **2012**. 28(24): p. 8845-8861.
- [66] Darmanin, T., Gilliland, D., Ceccone, G., Pascual C., De Berardis, B., Guittard, F., Rossi, F., Microwave-assisted synthesis of silver nanoprisms/nanoplates using a modified polyol process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**. 395: p. 7.
- [67] Xu, G.N., et al. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**. 320(1-3): p. 222-226.
- [68] Biswal, J., et al., Short aspect ratio gold nanorods prepared using gamma radiation in the presence of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a directing agent. *Radiation Physics and Chemistry*, **2010**. 79(4): p. 441-445.
- [69] Darmanin, T., et al., Microwave-assisted synthesis of silver nanoprisms/nanoplates using a “modified polyol process”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2012**. 395(0): p. 145-151.
- [70] Lu, L., et al., Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Chemistry of Materials*, **2006**. 18(20): p. 4894-4901.
- [71] Kumar Ghosh, S., et al., Studies on the Evolution of Silver Nanoparticles in Micelle by UV-Photoactivation. *Journal of Nanoparticle Research*, **2003**. 5(5-6): p. 577-587.
- [72] Tarasankar, M.M.K.S.S.k.G.a.P., Micelle-mediated UV-photoactivation route for the evolution of Pdcore-Aushell and Pdcore-Agshell bimetallics from photogenerated Pdnanoparticles. *Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry*, **2004**. 167(1): p. 17-22.
- [73] Kim, F., J.H. Song, and P. Yang, Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. 124(48): p. 14316-14317.
- [74] Wang, L., et al., Photochemical synthesis and self-assembly of gold nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**. 312(2-3): p. 148-153.
- [75] Le, A.-T., et al., Novel silver nanoparticles: synthesis, properties and applications. *International Journal of Nanotechnology*, **2011**. 8(3): p. 278-290.
- [76] Satoh, N., et al., Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids. *The Journal of Physical Chemistry*, **1994**. 98(8): p. 2143-2147.
- [77] Palermo, L. T., Sanchez, E.M.S. and Felisbert, M.I. Avaliação da miscibilidade de blendas de PVA/PVP em solução a partir de medidas viscosimétricas. in Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais. **2000**. São Pedro-SP.

- [78] Swei, J; Talbot, J. B. Viscosity correlation for aqueous polyvinylpyrrolidone (PVP) solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, 90, 4, 1153-1155.
- [79] Gutierrez, M. and A. Henglein, *Formation of colloidal silver by "push-pull" reduction of silver(I+)*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(44): p. 11368-11370.
- [80] Chen, Y.-H. and C.-S. Yeh, Laser ablation method: use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**. 197(1-3): p. 133-139.
- [81] Sujit Kumar Ghosh, S.K., Madhuri Mandal, Sudip Nath and Tarasankar Pal, *Studies on the evolution of silver nanoparticles in micelle by Uv-photoactivation*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003. **5**: p. 10.
- [82] Tanabe, K., Field Enhancement around Metal Nanoparticles and Nanoshells: A Systematic Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 112(40): p. 15721-15728.
- [83] Tanaka, Y., et al., Surface Enhanced Raman Scattering from Pseudoisocyanine on Ag Nanoaggregates Produced by Optical Trapping with a Linearly Polarized Laser Beam†. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**. 113(27): p. 11856-11860.
- [84] Y. Gao, P.J., L. Song, J.X. Wang, L.F. Liu, D.F. Liu, Y.J. Xiang, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, S.D. Luo, W.Y. Zhou, S.S. Xie., Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction. *Journal of Crystal Growth*, **2006**. 289: p. 5.
- [85] Johnson, C.J., et al., Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**. 12(6): p. 1765-1770.
- [86] Gai, P.L. and M.A. Harmer, Surface Atomic Defect Structures and Growth of Gold Nanorods. *Nano Letters*, **2002**. 2(7): p. 771-774.
- [87] Germain, V., et al., Stacking Faults in Formation of Silver Nanodisks. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2003**. 107(34): p. 8717-8720.
- [88] Jiu, J., et al., Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process. *Materials Chemistry and Physics*, **2009**. 114(1): p. 333-338.
- [89] Sarkar, R., et al., Synthesis and photoluminescence properties of silver nanowires. *Current Applied Physics*, **2010**. 10(3): p. 853-857.
- [90] M.V. Cañamares, J.V.G.-r., S. Sanchez-Cortes, M. Castillejo, M. Oujja, Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**. 326: p. 7.

- [91] Pastoriza-Santos, I. and L.M. Liz-Marzán, Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF. *Langmuir*, **2002**. 18(7): p. 2888-2894.
- [92] C. Li, W.C., Y. Li, J. Hu, P. Liu, Ultrasonically induced Au nanoprisms and their size manipulation based on aging. *J. Phys. Chem. B*, **2006**. 110: p. 1546-1552.
- [93] Hsin-Lun Wu, C.-H.K., and Michael H. Huang, Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Trisoctahedral and Rhombic Dodecahedral Structures. *Langmuir*, **2010**. 26(14): p. 12307-12313.
- [94] Dongheun Kim, J.h., Minjung Kim, Young Wook Lee, Sang Woo Han, Size controlled synthesis of monodisperse gold nanooctahedrons and their surface-enhanced Raman scattering properties. *Chemical Physics Letters* **2009**. 468: p. 245-248.
- [95] Métraux, G.S., et al., Triangular Nanoframes Made of Gold and Silver. *Nano Letters*, **2003**. 3(4): p. 519-522.
- [96] Millstone, J.E., G.S. Métraux, and C.A. Mirkin, Controlling the Edge Length of Gold Nanoprisms via a Seed-Mediated Approach. *Advanced Functional Materials*, **2006**. 16(9): p. 1209-1214.
- [97] Colleen L. Nehl, H.L., and Jason H. Hafner, Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. *Nano Letters*, **2006**. 6(4): p. 683-688.
- [98] Huang, X., et al., Photochemically Controlled Synthesis of Anisotropic Au Nanostructures: Platelet-like Au Nanorods and Six-Star Au Nanoparticles. *ACS Nano*, **2010**. 4(10): p. 6196-6202.
- [99] Jin, R., et al., Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science*, **2001**. 294(5548): p. 1901-1903.
- [100] Sun, Y., B. Mayers, and Y. Xia, Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process. *Nano Letters*, **2003**. 3(5): p. 675-679.
- [101] Millstone, J.E., et al., Observation of a Quadrupole Plasmon Mode for a Colloidal Solution of Gold Nanoprisms. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**. 127(15): p. 5312-5313.
- [102] S.S. Shankar, A.R., B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nat. Mater*, **2004**. 3.
- [103] Deivaraj, T.C., N.L. Lala, and J.Y. Lee, Solvent-induced shape evolution of PVP protected spherical silver nanoparticles into triangular nanoplates and nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**. 289(2): p. 402-409.
- [104] Feng, X., et al., Aqueous-Organic Phase-Transfer of Highly Stable Gold, Silver, and Platinum Nanoparticles and New Route for Fabrication of Gold Nanofilms at the Oil/Water Interface and on Solid Supports. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**. 110(25): p. 12311-12317.

- [105] Sun, Y. and Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, **2002**. 298(5601): p. 2176-2179.
- [106] Im, S.H., et al., Large-Scale Synthesis of Silver Nanocubes: The Role of HCl in Promoting Cube Perfection and Monodispersity. *Angewandte Chemie*, **2005**. 117(14): p. 2192-2195.
- [107] Connolly, S.F., S.; Korgel, B.; Fitzmaurice, D, *J.Am.Chem. Soc*, **1998**. 120: p. 2969.
- [108] Gole, A., C.J. Orendorff, and C.J. Murphy, Immobilization of Gold Nanorods onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers via Electrostatic Interactions. *Langmuir*, **2004**. 20(17): p. 7117-7122.
- [109] Song, H., et al., Pt Nanocrystals: Shape Control and Langmuir–Blodgett Monolayer Formation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**. 109(1): p. 188-193.
- [110] Kotov, N.A., et al., Spreading of Clay Organocomplexes on Aqueous Solutions: Construction of Langmuir-Blodgett Clay Organocomplex Multilayer Films. *Langmuir*, **1994**. 10(10): p. 3797-3804.
- [111] Galina A Petkova, k.Z., Pavel Zvátora and Vladimír Král, Gold and Silver nanoparticles for biomolecule immobilization and enzymatic catalysis. *Nanoscale Research Letters*, **2012**. **7**: p. 287.
- [112] Rafael L. Oliveira, D.Z., Pedro k. Kiyohara and Liane M. Rossi, On the stabilization of gold nanoparticles over sílica-based magnetic supports modified with organosilanes. *A European Journal* **2011**. 211: p. 4226.
- [113] Lee JS, S.S., Mirkin CA., DNA-induced size-selective separation of mixtures of gold nanoparticles. *J Am Chem Soc* **2006**. 128: p. 8899–903.
- [114] M, P.S., Zins I, et al., Separation of nanoparticles by gel electrophoresis according to size-and shape. *Nano Letters*, **2007**. **7**: p. 2881–5.
- [115] Latham, A.H., et al., Capillary Magnetic Field Flow Fractionation and Analysis of Magnetic Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, **2005**. **77**(15): p. 5055-5062.
- [116] Siebrands, T., et al., Steric exclusion chromatography of nanometer-sized gold particles. *Langmuir*, **1993**. 9(9): p. 2297-2300.
- [117] Sweeney SF, W.G., Hutchison JE, Rapid purification and size separation of gold nanoparticles via diafiltration. . *J Am Chem Soc*, **2006**. 128: p. 3190–7.
- [118] Bancroft, J.B., Purification and properties of bean pod mottle virus and associated centrifugal and electrophoretic components. *Virology*, **1962**. 16(4): p. 419-427.

- [119] Kowalczyk, B., I. Lagzi, and B.A. Grzybowski, Nanoseparations: Strategies for size and/or shape-selective purification of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2011**. 16(2): p. 135-148.
- [120] Gómez, L.A., Espectroscopia óptica não linear de vidros especiais e colóides. **2008**, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
- [121] Filho, E.L.F., Propriedades não lineares de nanocompósitos e vidros especiais. **2005**, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
- [122] Correa, G.B., Síntese e Caracterização de nanopartículas metálicas e óxidos de metais de transição para aplicações em fotônica. **2012**, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
- [123] M Sheik-Bahae, A.S., TH Wei, DJ Hagan, EW Van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990. **26**: p. 760.
- [124] Sheik-Bahae, M, A.S., Stryland E. W Van, High-sensitivity, single-beam n² measurements. *Opt. Lett.*, **1989**. 14(17): p. 955-957.
- [125] Y. Deng, Y.Y.S., P. Wang, D. G. Zhang, X, J. Jiao, H. Ming, Q. J. Zhang, Y. Jiao, and X. Q. Sun, *Current Applied Physics*, 2008. **8**(13).
- [126] Gao, Y. C., X.R.Z., Y. L. Li, H. F. Liu, Y. X. Wang, Q. Chang, W. Y. Jiao, and Y. L. Song., *Opt Commun*, 2005. **251**(429).
- [127] Seo, J. T., Q.G.Y., W. J. Kim, J. Heo, S. M. Ma, J. Austin, W. S. Yon, S. S. Jung, S. W. Han, b. Tabibi, and D. Temple, *Opt. Lett.*, 2009. **34**(307).
- [128] Xu, L.P.a.Q.H., *Nanotechnology*, **2008**. 19(075601).
- [129] Pushpa Ann Kurian, C.V., CS Suchand Sandeep, Reji Philip and k Sathiyamoorthy, Two-photon-assisted excited state absorption in nanocomposite films of PbS stabilized in a synthetic glue matrix. *Nanotechnology*, **2007**. 18: p. 075708.
- [130] Polavarapu, L., et al., Optical limiting properties of silver nanoprisms. *Applied Physics Letters*, **2008**. 92(26): p. 263110-263110-3.
- [131] Pan, H., W.Z.C., Feng, Y. P., W. Ji, and j. Y. Lin., *Appl. Phys. Lett.*, 2006. **88**: p. 223106.
- [132] Hendry I. Elim, J.Y., Jim-Yang Lee, Jun Mi and Wei Ji, Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**. 88(083107): p. 1-3.
- [133] Dionne, J.A., Plasmons rock in metal bands, in *Nanoplasmonics/Nature Materials*. **2013**. p. 380.

- [134] El-Sayed, S.L.M.A., Optical Properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry*, **2003**. 54: p. 331.
- [135] Sviatlana V. A. T., Renaud, M. Sharma, J. Girard, C. Arbouet, A. and Dujardin, E. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature Materials*, **2013**. 12: p. 426.
- [136] Hache, F., D.R., C. Flytzanis, and U. Kreibig, *Appl. Phys. A: Solids Surf*, **1988**. 47(347).
- [137] Elim, H.I., et al., Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. *Applied Physics Letters*, **2006**. 88(8): p. 083107-083107-3.
- [138] Link, S., C.B., Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, Electron dynamics in gold and gold–silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron–phonon relaxation. *J. Chem. Phys.*, **1999**. 111: p. 1255.
- [139] Mohamed, M.B., et al., The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*, **2000**. 317(6): p. 517-523.