UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Processos de Agregação e Fusão de Nanopartículas de Ouro:
Uma Abordagem Química**

Dissertação de Mestrado

Leonardo da Silva Bonifácio

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

Dedico a meus pais, Bonifácio e Cidinha

Agradecimentos

Embora uma dissertação seja entendida como um trabalho individual, diversas pessoas foram fundamentais para que a presente dissertação se tornasse realidade, atuando tanto no âmbito profissional quanto no pessoal.

Aos professores do IQ que se esforçaram na nada trivial tarefa de transmitir conhecimentos devo boa parte de minha formação, com menção especial ao Prof. José Manuel Riveros Nigra, reflexo de um verdadeiro acadêmico em essência e ao Prof. Hans Viertler, pelo auxílio altruísta com questões importantes para o bom andamento da carreira científica.

Agradeço a todos os colegas de laboratório e ao Prof. Koiti Araki pela amizade, pelo suporte científico e técnico e pelos momentos divertidos, fundamentais para superar obstáculos com maior coragem e determinação.

Profs. Vera Constantino e Denise de Oliveira Silva merecem uma menção especial pelas colaborações, pela amizade, pela paciência e pelo apoio nos momentos difíceis.

Agradeço ao Prof. Henrique Eisi Toma por compartilhar uma significativa amizade, pela paciência e por transmitir algo fundamental para qualquer pesquisador: Empolgação.

Gostaria de expressar minha especial gratidão à minha esposa Cláudia à qual devo não só parte dos resultados apresentados devido a colaborações, mas também um apoio e um carinho especiais, que foram imprescindíveis para a conclusão desta dissertação. A estrutura racional de um cientista não tem significado sem um apoio emocional rígido e consistente.

Agradeço a meu irmão Rafael pelo companheirismo e apoio e, por fim, agradeço intensamente a meus pais Bonifácio e Cidinha, alicerces de toda estrutura. Dedicação, presença e apoio são palavras que descrevem o que ambos entendem por “criar um filho”.

RESUMO

Sob o olhar nanotecnológico, a dimensionalidade passa a ser um fator preponderante nas propriedades dos materiais. O ouro metálico com dimensões reduzidas para a escala nanométrica passa a exibir um comportamento peculiar em termos de sua estrutura eletrônica e reatividade.

No trabalho realizado busca-se um melhor entendimento das propriedades das nanopartículas de ouro através de uma abordagem química, com foco nas interações superficiais e suas correlações com fenômenos de agregação.

No campo mais fundamental, foram realizados estudos visando entender a influência de ligantes de diferentes comprimentos de cadeia nos processos de agregação e de fusão de nanopartículas, utilizando-se para tal ligantes de interesse para a química supramolecular: pirazina, 4,4'-bipiridina, 1,2-bis (4-piridil)etano e 1,4-bis[(4-piridil)etenil]benzeno.

Além disso, foram realizados estudos que permitiram a obtenção de nanopartículas de ouro passivadas com o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$, gerando um bloco de construção interessante para a geração de materiais nanoestruturados a partir de ligações do tipo azul da Prússia.

Por fim, estudos da interação de nanopartículas de ouro como o suporte inorgânico hidrotalcita foram realizados, possibilitando a geração de um material colorido composto de nanopartículas de ouro suportadas na superfície da matriz inorgânica. O material exibe ainda efeitos de mudança de coloração com o aumento da temperatura, correlacionados com o estado de agregação das nanopartículas metálicas.

ABSTRACT

Under the nanotechnological point of view, the dimensionality comes into play when one is dealing with many properties from the materials. Bulk gold with dimensions reduced to the nanometric scale shows singular reactivity and electronic properties.

In the present work a further knowledge of the gold nanoparticles properties is sought from a chemical approach, through the investigation of surface interactions and their correlations with aggregation phenomena.

Studies aiming a further understanding on the influence of different length ligands in the aggregation and fusional processes were performed with the ligands: pyrazine, 4,4'-bipyridine, 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene.

Furthermore, the investigation of nanoparticles surface interaction with the ligands 2 and 4-mercaptopyridine and their complexes with pentacyanoferrate was also investigated allowing the obtainment of building block potentially useful for the generation of nanostructured materials through Prussian blue-like bonds.

Finally, the obtainment of a new material based on surface interactions of gold nanoparticles on the inorganic support hydrotalcite was possible. The material exhibits peculiar thermochromic properties with colors dependent on the aggregation state of the nanoparticles.

Lista de Abreviações (Em Ordem Alfabética)

2-pySH – 2-mercaptopiridina;

4-pySH – 4-mercaptopiridina;

AuHT – Material híbrido de hidrotalcita e nanopartículas de ouro;

BAuNps – Nanopartículas de ouro obtidas pelo método de Brust modificado;

bipy – 4,4'-bipiridina;

bpe - 1,2-bis (4-piridil)etano;

bpeb - 1,4-bis[(4-piridil)etenil]benzeno;

CCD – carboximetil- β -ciclodextrina;

DrTGA – *Derivative termogravimetric analysis*;

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*;

HDL – Hidróxido duplo lamelar;

HOMO – *Highest occupied molecular orbital*;

HT – Hidrotalcita;

pz – pirazina;

SERS – *Surface enhanced Raman scattering*;

STM – *Scanning Tunneling Microscopy*;

TAuNps – Nanopartículas de ouro obtidas pelo método de Turkevitch;

TEM – *Transmission electron microscopy*;

TGA – *Termogravimetric analysis*.

ÍNDICE

1. APRESENTAÇÃO	3
2. AS CORES DO OURO METÁLICO	5
2.1. A origem da Cor das Nanopartículas de Ouro	7
2.1.1. Modelo Semi-Clássico Simples	7
2.1.2. Espalhamento e Absorção de Luz por Nanopartículas Metálicas	10
2.1.3. Além da Teoria de Mie: A Agregação	14
2.2. Tirando Proveito dos Campos Evanescentes: O Efeito SERS	16
2.3. Efeitos Quânticos de Tamanho	19
3. OBTENÇÃO E PASSIVAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO: BLOCOS DE CONSTRUÇÃO PARA TODOS OS GOSTOS E NECESSIDADES	23
3.1. Métodos físicos	23
3.2. Métodos químicos	24
3.2.1. Sistemas Moleculares	24
3.2.2. Sistemas Biológicos	27
3.2.3. Nanomateriais	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Procedimentos Experimentais	39
4.2. Técnicas Empregadas	42
5. INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES SUPERFICIAIS	46
5.1. Interação de Nanopartículas de Ouro com ligantes N-heterocíclicos	46
6. DESENVOLVIMENTO DE BLOCOS DE CONSTRUÇÃO	58
6.1. Interação de Nanopartículas de Ouro com Pentacianoferratos	58
7. DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS DE OURO E HIDROTALCITA	70
7.1. A Hidrotalcita	72
7.2. Interação de AuNps com HT	79
7.3. Estudo de Efeitos Termocrômicos	88
8. CONCLUSÕES	97

9. REFERÊNCIAS

101

1. Apresentação

Neste trabalho a partir de um enfoque químico, foi conduzida a investigação dos processos de fusão e agregação de nanopartículas de ouro (AuNps), explorando a modulação das interações superficiais e sua contribuição no grau de estabilização das nanopartículas.

Além de promover um maior entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de (des)estabilização de AuNps, esse tipo de abordagem pode ser estendido para o desenvolvimento de blocos de construção de novos materiais de grande interesse no atual contexto nanotecnológico.

A dissertação foi organizada em crescentes níveis de complexidade dos sistemas estudados.

Em uma primeira etapa, buscou-se investigar a ligação de espécies ambidentadas capazes de atuar como pontes quando ancoradas na superfície das nanopartículas. Empregou-se ligantes de diferentes tamanhos de cadeia com o propósito de entender qual a influência das dimensões do ligante nos processos de fusão e de agregação de nanopartículas de ouro.

Em etapa posterior, procurou-se expandir os estudos de passivação de nanopartículas, empregando conceitos e analogias com a Química de Coordenação. De fato, as moléculas ambidentadas permitem a ligação de complexos metálicos à superfície de nanopartículas metálicas, proporcionando um caminho interessante para gerar sistemas onde é possível conjugar a química dos complexos às propriedades opto-eletrônicas peculiares de sistemas nanoparticulados.

Esse tipo de enfoque possui uma vantagem adicional: A passivação de nanopartículas com complexos metálicos permite a geração de blocos de construção que podem ser empregados na obtenção de materiais nanoestruturados, ampliando as idéias da química supramolecular apresentadas por Jean-Marie Lehn¹.

Empregou-se para tais fins, complexos de pentacianoferrato(II) com dois isômeros da mercaptopiridina (após estudos com os ligantes livres). Estudos através de espectroscopia eletrônica e Raman permitiram um melhor entendimento dos diferentes comportamentos observados para os ligantes livres e complexados na passivação de AuNps. Por fim, como etapa final do trabalho, foram realizados estudos focando a interação das nanopartículas de ouro com a hidrotalcita, que é um hidróxido duplo de estrutura lamelar.

Nesse caso, uma forte interação das nanopartículas com a lamela foi observada, dando origem a um sólido de coloração roxa. Estudos de efeitos do aumento de temperatura foram realizados, observando-se uma mudança de coloração para o violeta (150° C) e para o vermelho (900° C). Estudos por espectroscopia eletrônica, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de varredura por tunelamento permitiram correlacionar a cor das amostras aos estados de agregação das nanopartículas adsorvidas na superfície da matriz lamelar.

2. As Cores do Ouro Metálico

Emblema de nobreza e símbolo do poder, o ouro sempre esteve presente na história da humanidade em seus mais distintos momentos. Como adorno no interior de pirâmides ou como objeto de negociação no mercado contemporâneo, seu valor sempre foi reconhecido e suas características macroscópicas admiradas.

Do ponto de vista da alquimia medieval, o ouro é mais do que um objeto de estudo, passando ao status de objetivo. A eterna busca nunca concretizada pela pedra filosofal, capaz de converter qualquer metal em ouro, revela o fascínio que esse metal amarelo reluzente exercia nos homens da época.

Apesar de tanto valor, o ouro não despertou em grande intensidade a curiosidade de pesquisadores nos áureos tempos da química moderna, por ser um metal inerte.

Entretanto, com o advento da nanotecnologia, um novo olhar foi lançado sobre os sistemas previamente conhecidos, buscando-se entender a influência de um fator preponderante no entendimento das propriedades micro e macroscópicas dos mais diversos materiais: A dimensionalidade. De fato, a redução do tamanho de partículas de ouro para a escala nanométrica é responsável por alterações consideráveis em propriedades fundamentais do ouro metálico, como a cor.

Os registros mais antigos da existência de partículas de ouro em pequenas dimensões datam de cerca de 400 a.C com o copo de Licurgo³.

O copo, manufaturado por um vidreiro romano anônimo, retrata a lenda do rei Licurgo (ver apêndice A). Ele exibe uma peculiar coloração esverdeada quando visualizada por reflexão e vermelha quando visualizada por transmissão. Embora os óxidos que compõem o vidro possuam composição muito semelhante aos vidros modernos, nanopartículas de ouro e de prata incorporadas na estrutura do copo são responsáveis por esse efeito (Figura 1).

Figura 1: Imagem mostrando o copo de Licurgo visualizado por reflexão (esquerda) e por transmissão de luz (direita)².

Na idade média, ouro nanoparticulado também foi empregado empiricamente e de forma pouco criteriosa no tratamento dos mais diversos males, como disenteria, epilepsia e problemas cardíacos, através da ingestão do denominado “ouro potável” (partículas de ouro coloidal)¹.

Do ponto de vista científico, Michael Faraday foi o primeiro a estudar o ouro particulado em 1857, desenvolvendo o primeiro método de síntese. Tal método baseia-se na redução do anion AuCl_4^- em meio bifásico $\text{H}_2\text{O} / \text{CS}_2$.

O interesse pelo ouro nanoparticulado passou então, por um período de estagnação, com um número pequeno de trabalhos na literatura. Destaca-se, entretanto, a publicação de um novo método sintético, por Turkevitch et al⁴ na década de 40, baseado na redução de AuCl_4^- por íons citrato que também atuam como passivantes evitando a ocorrência de processos de agregação.

Com o recente desenvolvimento da nanotecnologia, as partículas de ouro tomaram novo fôlego, passando a ser peças fundamentais na área de nanomateriais.

Posteriormente, outro método sintético desenvolvido por Brust et al⁵ somou-se ao elenco dos trabalhos que alavancaram o desenvolvimento dos estudos experimentais das nanopartículas de ouro, por permitir a obtenção de nanopartículas com um tamanho reduzido e uma estreita distribuição de tamanhos. Tal método foi inspirado na síntese de Faraday, utilizando NaBH_4 como agente redutor e alcanotóis de cadeia longa como agentes passivantes em um meio bifásico de tolueno e água.

2.1. A origem da Cor das Nanopartículas de Ouro

2.1.1. Modelo Semi-Clássico Simples

Em contraste ao ouro metálico e aos complexos de ouro em solução, como o $[\text{AuCl}_4]^-$ que possui coloração amarelada, o ouro nanoparticulado apresenta uma intensa coloração vermelha, quando o diâmetro médio está perto de 20 nm (Figura 2). Com o aumento de tamanho, a coloração da suspensão passa para o roxo, e depois azul.

Ouro Metálico

Ouro Coloidal

Ouro “aquoso”

Figura 2: Fotografias mostrando o contraste existente entre o ouro metálico macroscópico (esquerda), uma solução de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ (direita) e o ouro nanoparticulado no centro (o espalhamento do feixe de laser através do efeito Tyndall, evidencia a presença de partículas em suspensão).

O modelo físico aplicado no entendimento da interação da luz com as partículas baseia-se no comportamento dos plasmons de superfície. Um plasmon pode ser entendido como uma onda proveniente da oscilação coletiva de cargas em um dado meio; e corresponderia à oscilação dos elétrons de superfície, no caso dos metais.

É interessante notar que na escala nanométrica, a dimensão dos sistemas é da mesma ordem da profundidade de penetração da radiação eletromagnética nos metais, motivo pelo qual a denominação plasmon superficial não seria aplicável^{6,7} a rigor, embora seja freqüentemente usada.

A consequência da formação do plasmon é a excitação coletiva dos elétrons livres da partícula gerando uma separação dipolar de cargas (Figura 3).

O resultado da geração de cargas opostas, em lados opostos da partícula se acopla ao surgimento de uma força restauradora, originada em virtude da atração eletrostática, que contribui para a formação do plasmon.

Figura 3: Esquema ilustrando a excitação dipolar de uma nanopartícula, através da polarização.

Se a frequência da radiação incidente estiver em ressonância com a autofrequência da oscilação coletiva, mesmo um campo incidente de baixa intensidade será capaz de gerar intensas oscilações. A magnitude das oscilações depende dos mecanismos de dissipação envolvidos, que podem ser radiativos (espalhamento) ou não-radiativos (absorção).

Com isso, o processo de extinção de luz visível, que no caso de sistemas moleculares é dominado pela absorção passa a ser composto pelos dois processos, absorção e espalhamento, com importância relativa dependente das dimensões do sistema.

A frequência de ressonância está relacionada com a intensidade da força restauradora, ou seja, da separação das cargas e do tamanho da partícula, por consequência. Por essa razão observa-se mudança de cor quando se altera o tamanho das partículas.

2.1.2. Espalhamento e Absorção de Luz por Nanopartículas Metálicas

A explicação da dependência da cor com o tamanho foi concebida inicialmente pelo físico alemão Gustav Mie⁸ em 1908. Mie resolveu as equações de Maxwell para sistemas esféricos com dimensões da ordem ou menores do que o comprimento de onda da radiação incidente. Estabelecendo condições de contorno adequadas, foi possível realizar o cálculo do coeficiente de extinção dependente da frequência incidente C_{ext} , que é uma combinação dos coeficientes de absorção C_{abs} e de espalhamento da radiação C_{esp} :

$$\begin{aligned} C_{abs} &= C_{ext} - C_{esp} \\ C_{ext} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \\ C_{esp} &= \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L+1)(a_L^2 + b_L^2) \end{aligned} \quad (1)$$

Nessa equação, k é um parâmetro diretamente proporcional à dimensão da partícula, L refere-se à ordem de excitação ($L=1$, excitação dipolar) e a_L e b_L são parâmetros expressos por funções do tipo Ricatti-Bessel empregadas na resolução das equações de Maxwell (Re indica que a parte real dos parâmetros é empregada).

Considerando tanto as excitações dipolares quanto as multipolares, Mie foi capaz de prever com alto grau de concordância os espectros de extinção para partículas de diferentes tamanhos, partindo apenas das constantes dielétricas do meio e da partícula (componentes reais e imaginárias dependentes da frequência), já que a intensidade de extinção da luz está relacionada ao coeficiente de extinção:

$$A = \log \frac{I_i}{I_T} = 0,43.N.d.C_{ext} \quad (2)$$

Onde I_i e I_T são as intensidades incidentes e transmitidas, N é a densidade de partículas e d é o caminho óptico.

A teoria de Mie considera os processos de relaxação como resultantes de colisões entre elétrons, e permite prever corretamente o aumento da largura de banda para partículas maiores, já que as colisões intereletrônicas seriam mais freqüentes (Efeitos extrínsecos de tamanho).

Entretanto para partículas pequenas (< 10 nm) a teoria de Mie falha⁹ ao se observar um aumento na largura de banda com a diminuição do tamanho. De acordo com Mie, para partículas menores, onde excitações dipolares são predominantes, não há uma dependência de C_{ext} com o tamanho da partícula¹⁰:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 a_1^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2(\omega)} \quad (3)$$

Onde a_1 é um parâmetro dependente de funções Ricatti-Bessel, empregadas na resolução das equações de Maxwell, ϵ_m é o índice de refração do meio, $\epsilon_1(\omega)$ é o índice de refração real da partícula, $\epsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária (associada à absorção) e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Experimentalmente, o aumento da largura de banda com a diminuição do tamanho tem demonstrado que os processos de relaxação também são importantes para partículas pequenas, embora as excitações multipolares sejam desprezíveis.

O esclarecimento desse ponto só foi possível com a ampliação da teoria de Mie, como nos trabalhos de Kreibig et al¹¹, que consideram o fato de que para partículas muito pequenas a dimensão do sistema é da ordem do caminho

livre médio dos elétrons. Dessa forma um novo componente foi adicionado à constante de dissipação γ_0 da partícula, correspondente à perda de coerência devido à colisão dos elétrons com a borda da partícula:

$$\gamma(a) = \gamma_0 + \frac{A v_f}{a} \quad (4)$$

Onde γ_0 é a constante de dissipação independente de a (diâmetro da partícula), que leva em conta apenas colisões eletrônicas; v_F é a velocidade de Fermi dos elétrons.

Com isso, a constante dielétrica passa a ter uma dependência com o tamanho, já que ela depende do valor de γ e o comportamento espectral pode ser corretamente previsto em qualquer faixa de tamanho.

É importante mencionar que a razão $C_{\text{esp}}/C_{\text{abs}}$ varia sensivelmente com o tamanho da partícula, sendo que os processos de espalhamento são dominantes para partículas maiores, enquanto processos de absorção são determinantes para a cor de partículas menores.

Deve-se enfatizar ainda que os processos de espalhamento em partículas são elásticos, ou seja, a radiação emitida não é resultado de luminescência (inelástico). O fato de o espectro eletrônico exibir uma banda é resultado da perda de coerência dos elétrons que permite a excitação em uma faixa maior de energias (lembrando que na aquisição de um espectro utiliza-se luz branca). Caso se utilize luz monocromática com energia equivalente à autofrequência de oscilação, o espectro de extinção exibiria uma linha, contrastando ao caso dos corantes em que a excitação monocromática pode gerar emissão em diferentes energias (espalhamento não-elástico), como ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Ilustração mostrando os diferentes comportamentos de corantes (dye) e nanopartículas quando excitadas por radiação mono e policromática.

No caso do ouro a ressonância ocorre por volta de 2,38 eV (520 nm) para partículas próximas a 20 nm de diâmetro (Figura 5).

Figura 5: Espectro de extinção (espectro eletrônico) de uma suspensão de AuNps.

2.1.3. Além da Teoria de Mie: A Agregação

A teoria de Mie parte de pressuposto de que as partículas não possuem nenhum tipo de interação entre si; suposição perfeitamente aplicável a partículas em suspensões coloidais diluídas¹².

Entretanto, sabe-se que quando partículas metálicas apresentam-se desprovidas de uma camada de passivação eficiente, capaz de estabilizar eletrostaticamente ou estericamente, o fenômeno de agregação é observado.

No caso do ouro a agregação gera uma coloração roxa e o espectro eletrônico exibe uma nova banda próxima a 650 nm (Figura 6).

Figura 6: Espectro de extinção de agregados de AuNps em suspensão, mostrando uma nova banda em 650 nm.

Nesse caso, a explicação pode ser formulada a partir dos campos elétricos superficiais das partículas. Considera-se que a geração do plasmon dá origem a um campo elétrico oscilante na superfície da partícula, denominado

campo elétrico evanescente, por decair exponencialmente com a distância da superfície.

Quando a formação de agregados é observada, os campos evanescentes de partículas adjacentes sofrem interferências mútuas, gerando ressonâncias em energias menores, o que explica o surgimento da banda em 650 nm. Um modelo teórico capaz de explicar eficientemente o comportamento agregados ainda é assunto de investigação, em especial pelo campo da física do campo próximo ou *near field*.

Nesse ponto é importante fazer a distinção entre processos de agregação e de fusão de partículas. No processo de fusão duas ou mais partículas se unem formando uma nova partícula de tamanho maior. Nesse caso a banda de agregação em 650 nm não é observada e apenas o deslocamento do máximo de absorção (ressonância plasmônica) e o alargamento da banda ocorrem.

Já o processo de agregação é observado quando duas ou mais partículas se aproximam o suficiente para que a interferência dos campos evanescentes ocorra, mas sem se fundirem. Observa-se então, o surgimento da banda em 650 nm. Esse tipo de comportamento é observado quando a camada de passivação é suficiente para evitar a fusão, mas ineficiente no impedimento da aproximação (Figura 7).

Figura 7: Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão, no qual duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de agregação, no qual duas ou mais partículas se aproximam o suficiente para que haja acoplamento plasmônico.

2.2. Tirando Proveito dos Campos Evanescerentes: O Efeito SERS

Na espectroscopia Raman, um dos pontos de grande interesse é o desenvolvimento de substratos eficientes para a observação do efeito de intensificação por superfície (SERS, *surface enhanced Raman scattering*).

A intensificação Raman em uma partícula esférica é dada pela expressão¹³:

$$G = \left| i + \frac{a^3 g_0 [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{i}) - i]}{r^3} + \frac{a^3}{r^3} g \left\{ \left(\frac{a^3}{r^3} - 1 \right) i + \left(\frac{a^3 g_0}{r^3} + 1 \right) [3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{i})] \right\} \right|^2 \quad (5)$$

Onde i refere-se à polarização do campo incidente em $\mathbf{r}'$ (ou seja, $E(\mathbf{r}', \omega_0) = E_0 i$), $\mathbf{n} = \mathbf{r}'/r$, a é o raio da partícula e g e g_0 são os valores da função $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ avaliadas para ω (radiação espalhada) e ω_0 (radiação incidente),

respectivamente. ϵ é a razão entre a parte complexa da função dielétrica da partícula e a do ambiente.

Na condição em que a molécula se apresenta o mais próximo possível à superfície da partícula ($r'=a$) e quando a polarização das ondas incidentes e espalhadas pela molécula é perpendicular ao plano de espalhamento, a equação 5 toma a forma:

$$G = 5[1 + 2g_0 + 2g + 4gg_0]^2 \quad (6)$$

Nesse caso a intensificação é máxima para a condição $\epsilon' = -2\epsilon_m$, que é justamente a condição de ressonância para a excitação plasmônica em nanopartículas (o máximo da equação 3). Ou seja, o efeito SERS é observado por meio de um mecanismo ressonante; é necessário que haja excitação dos elétrons livres da partícula. Como o laser utilizado nos experimentos possui um comprimento de onda de 785 nm, a intensificação ressonante não é observada para partículas dispersas, cuja banda apresenta-se em 520 nm. Por esse mecanismo, em 785 nm a observação do efeito SERS é favorecida para os agregados, que invariavelmente apresentam bandas largas nessa região.

Uma ilustração desse efeito pode ser encontrada nos trabalhos desenvolvidos por Talley et al¹⁴. Combinando técnicas de microscopia confocal, AFM e Raman, os autores observaram uma intensificação de campo mais expressiva nas formas associadas (diméricas) de nanopartículas do que em nanopartículas isoladas (Figura 8).

Figura 8: Imagens de microscopia confocal da luz espalhada inelasticamente (a) e de AFM da mesma região mostrando a detalhes em alta resolução dos dímeros (barra = 100 nm) (b); Espectro Raman obtido a partir do dímero da esquerda com laser em 725 nm (c). (adaptado de 14).

O espectro Raman do ácido *para*-mercaptobenzóico adsorvido nas partículas foi obtido a partir de um único dímero, mostrando a intensificação SERS por um único agregado.

2.3. Efeitos Quânticos de Tamanho

A escala nanométrica é especialmente interessante para a ciência de materiais e para a química supramolecular por fazer a interface entre a escala molecular (Å) da mecânica quântica e a escala macroscópica da eletrodinâmica clássica (µm).

Nesse sentido, analisando-se a estrutura eletrônica sob o ponto de vista *top-down*, que parte do macro para o microscópico, tem-se uma escala em que já começam a aparecer os denominados efeitos quânticos de tamanho.

O confinamento eletrônico passa a dar origem a estados quantizados de energia, descritos satisfatoriamente sob o ponto de vista da mecânica quântica e conferindo características peculiares aos materiais.

Quando se menciona confinamento eletrônico, deve-se detalhar a questão dos graus de liberdade. Partindo-se, por exemplo, de um metal massivo (*bulk*) no qual os elétrons livres apresentam graus de liberdade nas três dimensões, pode-se confiná-los em duas dimensões por exemplo, para gerar os poços quânticos (*quantum wells*). Eliminando-se mais um grau de liberdade, pode-se confinar os elétrons em uma dimensão, e gerar os denominados fios quânticos (*quantum wires*). Por fim pode-se confinar ainda mais os elétrons, chegando-se aos denominados pontos quânticos de dimensão zero (*zero dimensional quantum dots*).

A grande vantagem de se utilizar nanopartículas metálicas como *quantum dots* é a possibilidade de observar as denominadas transições de um elétron (*single electron transitions*) graças aos efeitos quânticos de tamanho¹⁵.

Um *quantum dot* pode atuar nesse sentido em arranjos característicos, como ilustrado na Figura 9. Três eletrodos são colocados próximos às partículas e aplica-se diferenças de potencial entre a fonte (*Source*) e o dreno (*Drain*) e entre a porta (*Gate*) e o dreno.

Figura 9: Ilustração mostrando o arranjo comumente empregado para o estudo dos *quantum dots*.

Trabalhando-se em um regime de temperaturas em que a repulsão eletrostática supera a energia térmica do sistema ($kT \ll e^2/2C$, onde k é a constante de Boltzmann e C é a capacitância do material) e isolando-se o *quantum dot* da fonte de elétrons e do dreno através de duas barreiras de potencial, a aplicação de uma diferença de potencial no sistema conduz a uma situação na qual elétrons não poderão ser adicionados se a energia de Fermi for inferior à dos níveis livres do *quantum dot* (Figura 10). Essa condição é conhecida como bloqueio coulombiano ou *Coulomb Blockade*.

Figura 10: Esquema ilustrando o funcionamento de um *quantum dot*. (a) *quantum dot* na situação de *Coulomb Blockade*, onde há um potencial eletrostático que impede a entrada e a saída de elétrons (c). Em (b) vê-se a situação em que a corrente é observada, pois níveis N e N+1 apresentam a mesma energia (d). (adaptado de 15)

Entretanto, os níveis do *quantum dot* podem ser modulados através da aplicação da diferença de potencial paralela (V_g), obtendo-se uma situação na qual a corrente de tunelamento é observada.

Desse modo têm-se um sistema interessante no desenvolvimento de diodos e transistores em escala nanométrica. Para um dado valor de V_g , a corrente de tunelamento é nula (*output* 0). Modulando-se o valor de V_g , a corrente é observada (*output* 1).

A observação do bloqueio coulombiano em nanopartículas de ouro foi reportada pela primeira vez em 1998 por Chi et al¹⁶, através de estudos por

espectroscopia de tunelamento *in situ* e microscopia de varredura por tunelamento em nanopartículas do tipo $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (PPh = trifenilfosfina), com um diâmetro médio de 2,1 nm. Artigos de revisão enfatizando as propriedades eletrônicas do ouro nanoparticulado e as possíveis aplicações em nanoeletrônica também têm sido reportados^{17,18,19}.

3. Obtenção e Passivação de Nanopartículas de Ouro: Blocos de Construção para todos os gostos e necessidades

As AuNps são sistemas interessantes no desenvolvimento dos mais diversos tipos de materiais nanoestruturados graças à versatilidade de funcionalização superficial, permitindo a obtenção de blocos de construção e de nanomateriais de diversos tipos.

A presente seção tem como objetivo apresentar os principais métodos de obtenção de AuNps e mostrar exemplos de trabalhos capazes de ilustrar a grande variedade de possibilidades de aplicações de AuNps.

3.1. Métodos físicos

Classifica-se como métodos físicos de obtenção de AuNps aqueles nos quais as partículas são obtidas utilizando-se ouro metálico como precursor e reduzindo suas dimensões através de diferentes métodos.

Sob essa perspectiva, um dos métodos mais simples de se conceber é a utilização de vapor de ouro, constituído por átomos de ouro. A condensação controlada desses vapores permite a obtenção de ouro particulado através do método denominado de síntese metal-vapor⁶.

Lasers também são comumente empregados tanto na obtenção^{20,21,22,23,24} quanto no controle de tamanho de AuNps^{25,26,27,28,29,30}. Nanopartículas com uma distribuição estreita de tamanhos foi obtida com diâmetro médio de 1,7 e 3,4 nm através da irradiação de placas de ouro metálico com um laser em 532 nm³¹.

O uso de gradientes de temperatura também é uma alternativa para a obtenção de ouro nanoparticulado a partir do ouro metálico³².

3.2. Métodos químicos

Os métodos químicos são mais empregados na obtenção de AuNps por proporcionar uma maior versatilidade em termos da passivação e por permitir a geração de partículas com um menor grau de dispersão e tamanho controlado.

Devido à grande quantidade de trabalhos existentes focando a obtenção e a passivação de AuNps, procurou-se selecionar alguns capazes de ilustrar a riqueza de possibilidades que o sistema proporciona, principalmente quando se leva em conta a funcionalização de AuNps.

A seguir será feito uma apreciação do tema em três níveis: Sistemas moleculares, Sistemas Biológicos e Nanomateriais.

3.2.1. Sistemas Moleculares

Sistemas moleculares pode ser uma forma aceitável para designar moléculas de baixo peso molecular, utilizadas na passivação de nanopartículas de ouro. Como a separação entre as áreas de síntese e passivação de nanopartículas é muito tênue, também serão apresentados os principais métodos de obtenção de nanopartículas de ouro utilizando-se agentes redutores.

Um dos métodos primordiais e mais populares para a obtenção de AuNpas baseia-se na redução de íons AuCl_4^- por citrato em meio aquoso

através do método desenvolvido por Turkevitch⁴ em 1951. Em 1973 Frens³³ reportou a possibilidade de se controlar o tamanho médio das partículas através da modulação da razão $[\text{AuCl}_4^-]/\text{Citrato}$, agregando ainda mais valor à rota.

O método baseia-se na redução de íons $[\text{AuCl}_4^-]$ por citrato de sódio em um método simples e rápido. Os íons citrato atuam tanto na redução como na passivação de AuNps, evitando a agregação graças a alta densidade de carga negativa proporcionada pelos grupos carboxilato ancorados na superfície.

Apesar de antigo, o método do citrato ainda é continuamente empregado quando se deseja partículas com um diâmetro médio entre 12 e 50 nm com uma camada passivante de fácil substituição^{34,35} e em meio aquoso.

No campo de estudos que visa o desenvolvimento de métodos para um maior controle de tamanho, o cluster de Schmid $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ permaneceu soberano durante longo tempo no estudo de *quantum dots* graças a seu pequeno tamanho e baixo nível de dispersão ($1,4 \pm 0,4$ nm), embora seja obtido através de um delicado método de síntese³⁶.

A obtenção de nanopartículas com tamanho e dispersão comparáveis só foi possível com o método desenvolvido por Brust et al⁵ em 1994, permitindo a obtenção de nanopartículas de ouro estabilizadas com alcanotóis, que por serem consideravelmente estáveis, podem ser isoladas em estado sólido e posteriormente ressuspensas em solvente orgânico.

Tal técnica, inspirada no método bifásico de Faraday, baseia-se na redução de íons AuCl_4^- por NaBH_4 em meio água/tolueno. Os íons AuCl_4^- são transferidos para fase orgânica utilizando-se brometo de tetraoctilamônio como reagente de transferência de fase. O íons de ouro são reduzidos na presença dos agentes passivantes; isto é, alcanotóis, no caso convencional.

O trabalho de Brust permitiu o desenvolvimento de nanopartículas estabilizadas pelos mais diversos sistemas contendo tióis funcionalizados, dando o origem aos estudos dos clusters protegidos por monocamada (*Monolayer Protected Clusters*)³⁷, que podem ser obtidos tanto pela síntese de nanopartículas na presença do agente passivante de interesse ou pela lenta substituição de alcanotióis por tióis funcionalizados através da suspensão de nanopartículas em meio contendo excesso da espécie substituinte³⁸.

Através desses métodos, diversos tipos de sistemas podem ser concebidos. Um exemplo que ilustra bem a complexidade que a camada passivante pode adquirir, é a passivação de nanopartículas com estruturas dendriméricas incorporando complexos metálicos, como mostrado por Astruc et al (Figura 11)⁶¹.

Figura 11: Esquema ilustrando o processo de obtenção de nanopartículas de ouro passivadas por dendrímeros contendo ferrocenos. (Adaptado de 61)

Este exemplo também ilustra um aspecto importante que emerge ao se utilizar complexos metálicos na passivação de nanopartículas de ouro: Funcionalidade. O bloco de construção obtido exibe propriedades de reconhecimento seletivo de H_2PO_4^- , HSO_4^- e ânions adenosina-5'-trifosfato (ATP^{2-}).

3.2.2. Sistemas Biológicos

As nanopartículas metálicas têm sido alvo de estudos com os mais variados enfoques no campo biológico, como pode ser constatado no extenso artigo de revisão publicado por Willner e Katz³⁹, que mostram aplicações em áreas que abrange terapia gênica e nanocircuitos.

Estudos mais fundamentais, como a simples funcionalização de nanopartículas de ouro com o aminoácido lisina têm sido reportados, gerando um sistema com potencial para aplicações no campo biológico³⁹.

Um sistema um pouco mais elaborado, visando a liberação controlada de aminoácidos foi reportada por Thomas et al⁴¹. Explorando as propriedades fotocrômicas da molécula espiropirano, que possui fotoisômeros facilmente interconvertíveis através de irradiação (Figura 12), os autores demonstraram a possibilidade de “desconectar” aminoácidos ligados ao espiropirano através de interações eletrostáticas, por meio da luz.

Figura 12: Esquema que mostra a interconversão fotoquímica entre os isômeros na presença e na ausência de aminoácidos. (Adaptado de 41)

Fukuzumi et al⁴² propôs um método para a modificação de porfirinas com o grupo tiol e mostrou as diferenças de comportamento entre tais porfirinas adsorvidas em substratos de ouro e em AuNps. A supressão do estado excitado singlete da porfirina mostrou ser muito menor no sistema nanoparticulado, tornando o sistema uma alternativa no desenvolvimento de sensores bioquímicos, fotocatalisadores e dispositivos moleculares.

A interação de AuNps com clorofila-*a* também foi investigada e a transferência eletrônica fotoinduzida da molécula para a partícula foi observada⁴³. Os autores também observaram que a injeção de elétrons na partícula é capaz de induzir a emissão de radiação pela clorofila.

A funcionalização de AuNps com DNA é uma importante vertente a ser explorada no desenvolvimento de sistemas para terapia gênica e sequenciamento, na obtenção de arquiteturas de estruturas com um maior nível de organização, no desenvolvimento de sensores entre outras áreas devido a especificidade das ligações entre bases nitrogenadas.

Chad Mirkin tem se destacado nessa área por seus trabalhos envolvendo a funcionalização de AuNps com DNA, buscando gerar padrões de nanopartículas aproveitando-se das interações específicas do mesmo.

Em um de seus trabalhos, é demonstrada a obtenção das denominadas “partículas satélites” ⁴⁴.

Empregando AuNps de tamanhos diferentes funcionalizadas com seqüências de bases complementares (modificadas em uma das extremidades com grupamentos tióis), foi possível a obtenção de estruturas como as mostradas nas micrografias e no esquema da Figura 13, compostas de uma partícula maior rodeada por partículas menores. Este exemplo, mais do que uma curiosidade, é uma demonstração clara do poder que a funcionalização com DNA pode ter na obtenção de maiores hierarquias organizacionais.

Figura 13: Esquema mostrando a obtenção da estrutura composta de “partículas satélite”. A figura também mostra imagens do sistema com seqüências complementares em diferentes magnificações (A e B) e um experimento controle com seqüências de DNA não complementares C. (Adaptado de 44)

O mesmo autor também demonstrou as vantagens de se unir técnicas de nanolitografia (nanolitografia *dip-pen*) e as interações específicas do DNA na obtenção de padrões organizados de AuNps.

A nanolitografia *dip-pen* é uma técnica de aplicação relativamente simples que utiliza uma ponta de AFM na funcionalização de substratos⁴⁵. A ponta é recoberta com um alcanotiol que é transferido para o substrato por capilaridade (através do menisco de água, inerente a qualquer substrato exposto ao ar) e adsorvido nas regiões de contato. Com isso pode-se gerar os mais diferentes padrões de monocamadas auto organizadas (SAMs, *self-assembled monolayers*), utilizando a ponta de AFM como uma espécie de “caneta-tinteiro”.

A técnica foi utilizada na funcionalização de substratos com oligômeros de dois tipos de seqüências não complementares (obtendo-se um padrão ABABABAB no substrato)⁴⁶. Dois tipos de AuNps de tamanhos diferentes, funcionalizadas com oligômeros de seqüências complementares a A ou a B foram depositadas no substrato, permitindo a obtenção de padrões organizados de partículas grandes e pequenas, como observado na Figura 14.

Figura 14: Imagem de AFM de não contato de um substrato de ouro com nanopartículas de 13 e de 30 nm adsorvidas (tamanho da barra: 30 nm). Também é mostrado um perfil de alturas na região indicada pelas setas. (Adaptado de 46)

A funcionalização com DNA também foi empregada no desenvolvimento de um método colorimétrico adequado para a análise de expressão gênica e sequenciamento⁴⁷. Utilizando dois tipos de partículas funcionalizadas com cadeias não complementares A e B, é possível analisar a presença de uma seqüência de nucleotídeos com uma extremidade complementar a A e outra complementar a B, já que a hibridização levaria à agregação gerando uma mudança no espectro. Essa estratégia permitiria a princípio a utilização de AuNps em arranjos semelhantes ao chips de DNA ou *micro-arrays* (Figura 15).

Figura 15: Esquema mostrando a agregação de AuNps induzida pela seqüência “DNA-Linker”. Também é mostrado os espectros sem agregação e com agregação e a comparação entre um “AuNps-array” e um *micro-array*. (Adaptado de 47)

Weizmann et al⁴⁸ também reportaram métodos para se aproveitar as hibridizações do DNA na obtenção de padrões organizados de AuNps, fazendo uso de seqüências geradas pela telomerase, que gera um conjunto periódico de bases na extremidade de uma cadeia de DNA.

Em um dos métodos propostos, AuNps são funcionalizadas com seqüências complementares às geradas pela telomerase, gerando uma cadeia de DNA “decorada” com AuNps, que têm o seu tamanho aumentado através do tratamento com NH_2OH na presença de HAuCl_4 , permitindo a geração de nanofios como mostrado na Figura 16.

Figura 16: Imagens de AFM e de TEM de nanofios gerados pelo crescimento de AUNps ligadas a um telômero. (Adaptado de 48)

Uma outra aproximação inovadora na funcionalização de partículas com DNA gerou um novo conceito denominado hibridização remota. Através do acoplamento indutivo de um campo de radiofrequência com AuNps de 1,4 nm, que funcionam como antenas no conjugado de DNA, a temperatura local é aumentada e a desnaturação é observada apenas nos conjugados contendo partículas⁴⁹ (Figura 17A).

Figura 17: (A) Hibridização reversível de uma cadeia de nucleotídeos através do chaveamento do campo de radiofrequências. Os dados em círculos mostram o experimento controle de cadeias sem nanopartículas. (B) Esquema mostrando a supressão de fluorescência através do controle remoto da hibridização. (Adaptado de 39).

Um modo interessante de se aproveitar tal propriedade é ilustrada por Dubertret et al⁵⁰ (Figura 17B). Utilizando uma sequência de nucleotídeos com extremidades complementares e conectando uma AuNp a uma das extremidades e uma espécie fluorescente na outra extremidade, atinge-se uma situação em que a emissão pelo corante é suprimida pela partícula, devido à proximidade de ambos. Ao se aplicar um campo de radiofrequência, o DNA é

desnaturado e a partícula fica a uma distância suficientemente grande do corante para que a emissão seja observada.

3.2.3. Nanomateriais

Os materiais baseados em AuNps, podem ser classificados em dois tipos: Materiais de incorporação, obtidos a partir da incorporação ou da síntese de AuNps em matrizes inorgânicas em especial ou materiais de passivação, nos quais o enfoque é dado à passivação das AuNps, levando posteriormente à formação do material de interesse após etapas subseqüentes. Este último enfoque é especialmente empregado no campo dos polímeros.

Como material típico de incorporação pode-se citar o trabalho desenvolvido por Pol et al⁵¹. Os autores reportaram a redução de HAuCl_4 através de um campo ultrassônico na presença de microesferas de sílica, gerando AuNps de cerca de 5 nm incorporadas nos defeitos das microesferas. A Figura 18 mostra micrografias obtidas por SEM do material, que permitem uma clara distinção entre as nanopartículas incorporadas e a microesfera.

Figura 18: Imagem de SEM mostrando uma microesfera de sílica com AuNps incorporadas. (Adaptado de 51).

A incorporação de AuNps em nanotubos de carbono modificados através de interações eletrostáticas também foi investigada⁵². No mesmo campo, Raghuveer et al⁵³ reportaram a funcionalização de nanotubos de carbono com AuNps utilizando uma combinação de microondas e redução de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ em um método simples, com de um único passo (Figura 19).

Figura 19: Imagens de TEM do material obtido pela incorporação de AuNps em nanotubos de carbono em diferentes magnificações (a,b e c) e padrão de difração eletrônica mostrando pontos correspondentes ao plano dos nanotubos e anéis associados à difração do ouro nanoparticulado policristalino. (Adaptado de 53).

A utilização da sílica mesoporosa MCM-41 como reator para a síntese de AuNps no interior dos poros foi reportada por Bore et al⁵⁴, que também mostrou um estudo completo da influência do tamanho e do formato dos poros na estabilidade térmica das nanopartículas.

A utilização de nanopartículas de ouro para aumentar a eficiência fotoquímica de filmes de TiO₂ foi demonstrada por Kamat et al⁵⁵. Na Figura 20 está exibida a resposta de fotocorrente em função do tempo para filmes de TiO₂ com e sem AuNps, mostrando um aumento considerável na fotocorrente. As AuNps seriam responsáveis por um aumento na separação de carga do sistema. O deslocamento do nível de Fermi de um sistema similar foi obtido experimentalmente pelos mesmos autores em trabalho posterior⁵⁶.

Figura 20: Gráfico de fotocorrente em função do tempo mostrando o aumento da eficiência no caso do material com AuNps incorporadas (potencial aplicado: 0,75 V; Eletrólito: NaOH 0,05 mol.dm⁻³; ET: Pt; ER: SCE. (Adaptado de 55)

AuNps também foram empregadas no aumento da eficiência do diodo emissor de luz composto inicialmente pelo polímero poli(9,9'-dioctilfluoreno) (PDOF)⁵⁷. A utilização do nanocompósito AuNps/PDOF aumenta a eficiência do

sistema pois a nanopartícula é capaz de atuar como supressora do estado excitado triplete que é responsável pela geração de oxigênio singlete *in situ*, causando a indesejável degradação da matriz polimérica. Além disso, as AuNps atuam como fontes injetoras de elétrons e bloqueiam a migração de buracos.

A incorporação de AuNps em polímeros também permite a modulação da cor através do controle do tamanho das partículas. A redução de íons $[AuCl]^-$ por benzofenona na presença de PVA resulta na formação de nanopartículas na matriz polimérica. A incidência de laser em certos locais gera radicais benzofenona no estado excitado, mais eficientes no processo de redução, gerando filmes bicolores⁵⁸.

As nanopartículas de ouro também foram empregadas recentemente na obtenção de cristais fotônicos metálicos⁵⁹.

Cristais fotônicos são estruturas periódicas com propriedades análogas às dos semicondutores, exibindo uma lacuna de estados permitidos (*band-gap*) na qual a passagem de luz em certos comprimentos de onda não é observada. Em geral emprega-se dielétricos na obtenção desses materiais, nos quais fenômenos de absorção raramente são observados. Estudos focando cristais fotônicos metálicos são mais raros.

A obtenção do cristal de AuNps foi possível através de técnicas de nanolitografia, através das quais foram gerados canaletas em um substrato de óxido de índio e estanho, posteriormente preenchidas com nanopartículas de ouro (Figura 21). As propriedades fotônicas do material foram demonstradas pelos autores.

Figura 21: Imagem obtida por SEM e AFM, mostrando a estrutura periódica obtida e a morfologia de uma canaleta preenchida com AuNps, respectivamente. (Adaptado de 59).

A utilização de nanopartículas de ouro nas mais diversificadas vertentes dentro da grande área nanotecnológica é cada vez mais evidente e as AuNps têm se mostrado peças importantes no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados funcionais. O tipo e a finalidade das possíveis aplicações são limitados apenas pela criatividade.

4. Materiais e Métodos

4.1. Procedimentos Experimentais

4.1.1. Síntese de Nanopartículas de Ouro pelo Método de Turkevitch⁴ (TAuNps)

Rotas químicas para a obtenção de nanopartículas são alternativas vantajosas para o controle de tamanho, dispersão e funcionalização. Turkevitch et al¹⁰ foram um dos primeiros a demonstrar tal possibilidade para o caso do ouro.

O método baseia-se na redução de íons $[\text{AuCl}_4]^-$ por íons citrato que, por possuir vários grupos com carga negativa, é capaz de atuar como passivante, evitando a ocorrência de processos de agregação e fusão por repulsão eletrostática. As reações de oxidação e de redução estão ilustradas na Figura 22.

Figura 22: Esquema mostrando a redução do AuCl_4^- a ouro metálico pelo ácido cítrico.

300 mL de uma solução 0,01% em massa de AuCl_3 (Alkimia) são aquecidos à ebulição. Adiciona-se então 8,25 mL de uma solução 1% de citrato de sódio. A solução torna-se avermelhada após cerca de 3 min, depois de passar pelo azul e pelo roxo. A banda de absorção próxima a 520 nm no espectro eletrônico evidencia a formação das AuNps.

4.1.2. Obtenção de Nanopartículas de Ouro pelo Método de Brust Modificado⁷⁰ (BAuNps)

O método de Brust é conhecido por gerar AuNps passivadas com alcanotóis de cadeia longa, proporcionando uma alta estabilidade. Nos estudos realizados utilizou-se uma amostra fornecida pelo Prof. Koiti Araki, que introduziu uma modificação no método de Brust fazendo a interrupção da reação antes de atingir sua, totalidade. Essa modificação ainda proporciona a geração de nanopartículas estáveis, que podem ser armazenadas na forma de pó e ressuspensas em solventes orgânicos. Sua vantagem, porém, é de apresentar uma maior reatividade com relação à incorporação de substratos na superfície, em virtude da disponibilidade de sítios vagos (apenas cerca de 30% da superfície apresenta-se revestida com t-dodecanotiol), quando comparado com o material obtido pelo método de Brust. As nanopartículas foram suspensas em clorofórmio para a realização dos experimentos.

4.1.3. Obtenção do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ em solução

Mistura-se 23 mg de 4-pySH ($2,06 \times 10^{-4}$ mol) dissolvidas em 5 mL de H_2O a 59 mg ($2,29 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 5 mL de H_2O . A coloração da solução muda rapidamente de amarelo para marrom. A reação foi monitorada através do espectro eletrônico.

4.1.4. Obtenção do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(2\text{-pySH})]^{3-}$ em solução

Mistura-se 23 mg de 2-pySH ($2,06 \times 10^{-4}$ mol) dissolvidas em 5 mL de H_2O a 59 mg de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,29 \times 10^{-4}$ mol) dissolvidos em 5 mL de H_2O .

A coloração da solução muda rapidamente de amarelo para laranja. A reação foi monitorada através do espectro eletrônico.

4.1.5. Síntese da Hitrotalcita

Para a obtenção do HDL Hidrotalcita, utiliza-se um balão de três bocas de 500 mL contendo 100 mL de água destilada, cujo pH deve ser previamente elevado para 10 pela adição de uma solução de hidróxido de sódio de 2,0 mol/L, ao qual adapta-se um sensor de pHmetro (Digimed DM20) e dois funis de adição. Um dos funis é preenchido com uma solução contendo nitrato de magnésio (89,7 mmol, 23,07g) e nitrato de alumínio (29,9 mmol 11,25g) em 240 mL de água destilada, e outro com uma solução de carbonato de sódio (20,9 mmol, 2,22g) em 210 mL de água destilada. Os conteúdos dos funis são adicionados simultaneamente e lentamente sob agitação magnética de modo a manter o pH do sistema sempre constante, próximo de 10. Ao final da adição da solução de carbonato de sódio realiza-se a adição subsequente de uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol/L até que toda a solução dos nitratos seja adicionada. A suspensão branca formada é mantida sob aquecimento a 80°C por 12 horas seguidas, e um condensador de bolas é adaptado ao balão. O precipitado branco é isolado e lavado com uma solução 0,1 mol/L de carbonato de sódio, seguida por mais dez lavagens consecutivas com água destilada. O produto sólido é separado das águas de lavagem por centrifugação (10 minutos, 14.000 rpm). O material obtido é seco em estufa com temperatura ajustada para 80°C por 48 horas.

Foram obtidos 8,3 g do produto, correspondendo a um rendimento de 83%.

4.1.6. Incorporação de AuNps em HT

A incorporação é realizada através da suspensão de 300 mg de HT em 200 mL de uma suspensão de AuNps, sob borbulhamento de nitrogênio. A agitação é mantida por 24 h. O sólido roxo formado é separado por centrifugação e lavado com água. O tratamento térmico foi feito por aquecimento na faixa de 150 e 900°C, durante 10 min, utilizando um forno da Carbolite.

4.2. Técnicas Empregadas

4.2.1. Espectroscopia Eletrônica

As análises por espectroscopia eletrônica em solução foram feitas em espectrofotômetro Hewlett-Packard 8453A equipado com rede de diodos, utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico medindo 1 cm.

As análises de amostras sólidas foram realizadas em espectrofotômetro de fibra ótica Guided Wave, modelo 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de Si (200 a 1000 nm) e de germânio (800 a 1600 nm).

4.2.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados num espectrofotômetro portátil, modelo In Photonics, fabricado pela InPhotote, o qual opera com um laser estabilizado de diodo como fonte de excitação no comprimento de onda de 785 nm.

4.2.3. Análise elementar

Os experimentos de análise elementar CHN para amostras sólidas dos materiais foram realizados pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, com utilização do equipamento Perkin Elmer CHN 2000.

As análises por ICP-AES de Cu, Mg e Al foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por espectrometria de emissão atômica de plasma utilizando-se um equipamento Spectro Analytical Instruments. As amostras foram dissolvidas em solução de ácido nítrico 1% (v/v).

4.2.4. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros vibracionais por reflectância difusa de dispersão dos compostos em KBr foram registrados na região do infra-vermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro FTIR ABB Bomem, mod. 120, com resolução de 4 cm^{-1} , (perfazendo uma média de 64 varreduras por espectro).

4.2.5. Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos em colaboração com o grupo das Prof. Dr. Vera R. L. Constantino e Denise O. Silva do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um difratômetro de raios-X para pó, Rigaku Miniflex, com radiação Cu $K\alpha$ (1,541 Å, 30 kV, 15 mA, passo de 0,03°, no

intervalo de valores de 2θ de 3 a 70°. As amostras dos pós foram prensadas sobre placas de quartzo.

As amostras na forma de filmes orientados foram preparadas a partir da evaporação do solvente de uma suspensão aquosa do material em placa de quartzo.

4.2.6. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas das amostras sólidas foram realizadas usando-se cadinho de platina, no aparelho TGA50/Termogravimetric Analyser – Shimadzu, sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 50 mL/min.) e intervalo de temperatura de 25 a 900°C (10°C/min.).

4.2.7. Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM, *scanning tunneling microscopy*)

As análises por STM foram realizadas no equipamento Pico SPM da Molecular Imaging, utilizando-se como sonda uma ponta de platina-irídio. As amostras foram preparadas por evaporação de solvente sobre substratos de ouro (adquiridos na *Molecular Imaging*®).

No caso específico das amostras de AuNps com pentacianoferratos, as imagens foram obtidas no microscópio Nanoscope 3A da Digital Instruments, disponível durante o oferecimento da disciplina Microscopia de Força Atômica e Tunelamento no laboratório da Prof. Dr. Maria Cecília Salvadori do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, cursada no primeiro semestre de 2005.

4.2.8. Microscopias Eletrônicas

As análises por microscopia eletrônica foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*) foram realizadas em um microscópio Philips CM200 operando a 200 kV. As amostras foram preparadas por evaporação do solvente em uma grade de cobre.

5. Investigação de Interações Superficiais

5.1. Interação de Nanopartículas de Ouro com ligantes N-heterocíclicos

Nos processos de fusão e de agregação de nanopartículas de ouro, um fator importante a se considerar é a separação entre nanopartículas. Para avaliar tal efeito estudou-se a influência de conectores de diferentes tamanhos de cadeia

Para tanto, quatro tipos de ligantes N-heterocíclicos foram empregados (Figura 23). Utilizou-se a pirazina (pz) como ligante de menor comprimento de cadeia, seguida da 4,4'-bipiridina (bipy), 1,2-bis (4-piridil)etano (bpe) e 1,4-bis[(4-piridil)etenil]benzeno (bpeb) como ligantes mais longos.

Figura 23: Esquema mostrando os ligantes utilizados no estudo. Os valores entre parênteses indicam as distancias entre os átomos de nitrogênio estimadas para as configurações mostradas.

As partículas utilizadas foram obtidas através de dois métodos distintos, o de Turkevitch e o de Brust modificado, conforme já descrito no capítulo anterior.

A primeira questão emergente concerne a ocorrência ou não da interação do ouro com os ligantes N-heterocíclicos. Nos sistemas nanoparticulados derivados de metais como o ouro, é bem conhecida a propriedade de intensificação dos campos elétricos na superfície da partícula, responsável pelo efeito SERS. Como a água é um fraco espalhador, a interação dos ligantes com as nanopartículas pode ser demonstrada através do espectro SERS de amostras em água. Pela compatibilidade com sistemas aquosos, foram empregadas as nanopartículas obtidas pelo método de Turkevitch, TAU Nps.

Os espectros Raman obtidos para cada um dos ligantes estão exibidos na Figura 24.

As atribuições para a pz, bipy e bpeb, mostradas na figura 7 foram feitas por comparação com a literatura^{71,72}.

No caso da pz, um espectro relativamente simples é observado com predominância dos modos de estiramento assimétrico CH e de respiração do anel. A tabela I mostra a atribuição dos modos em comparação aos resultados da literatura (Espectroscopia no Infravermelho).

No caso da bipy, o nível de complexidade aumenta, observando-se com maior intensidade os modos de estiramento simétrico CC, deformação angular anel piridínico – C – H e respiração do anel.

Figura 24: Espectros Raman obtidos das TAuNps após a adição dos ligantes pz (A), bipy (B), bpe (C) e bpeb (D). Concentração dos ligantes: $3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$; estimativa da concentração de AuNps: $4,9 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ (considerando um diâmetro de 18 nm).

Para a bpe um estudo teórico e experimental da composição dos modos normais foi publicado por Yang et al⁷³, também mostrando concordância com o espectro obtido.

Os autores demonstraram uma análise completa das diferenças entre espectros infra-vermelho, Raman, SERS e SEHRS (*surface enhanced hyper Raman scattering*) experimentais e calculados da bpe. Como substrato SERS eles utilizaram esferas de poliestireno recobertas por prata metálica (por CVD, *chemical vapour deposition*).

O espectro SERS apresenta um alto grau de correlação com o espectro Raman convencional. O pico intenso observado em 1640 cm^{-1} (1635 cm^{-1} no nosso caso) é atribuído ao estiramento do grupo etilênico central da molécula. O outro pico de alta intensidade em 1609 cm^{-1} (1607 cm^{-1}) é atribuído ao estiramento C=C dos anéis. Um terceiro pico de intensidade considerável é observado em 1338 cm^{-1} (1337 cm^{-1} no nosso caso), atribuído ao CH *wag*.

O pico intenso 1200 cm^{-1} (1198 cm^{-1} no nosso caso) é interpretado na realidade, como um dubleto constituído de dois modos calculados para esta faixa de energia. Trata-se de modos vibracionais mais complexos com uma alta contribuição do estiramento do grupo etilênico central e da deformação angular dos grupos hidrogênios dos anéis piridínicos. O pico em 1020 cm^{-1} corresponde ao modo de respiração do anel.

Um outro detalhe digno de menção relaciona-se aos espectros SERS calculados pelos autores em função da orientação da molécula em relação ao substrato. Os autores verificaram que o aumento do ângulo entre o eixo molecular da bpe e a normal em relação a superfície causa uma redução na intensidade relativa do pico em 1640 cm^{-1} (1635 cm^{-1}). No caso dos resultados

por eles publicados, esse pico apresentou uma intensidade consideravelmente alta, o que lhes permitiu considerar uma adsorção de bpe perpendicularmente à superfície da prata metálica.

No nosso caso, embora adsorção deva ocorrer perpendicularmente, devido à posição do N do anel da bpe, foi observado uma intensidade relativa consideravelmente baixa quando comparada com os resultados publicados pelos autores. Nesse caso a explicação pode-se basear no baixo grau de simetria dos agregados de partículas (que deixam de ser sistemas esféricos devido ao caráter aleatório de crescimento de partículas de agregados), fazendo com que moléculas adsorvidas na superfície sofram a ação de campos evanescentes em diferentes direções. A Figura 25 mostra um caso extremo do efeito. As linhas vermelhas representam um campo com direção paralela ao eixo molecular responsável pela intensificação do modo em 1635 cm^{-1} , enquanto as componentes perpendiculares em verde seriam responsáveis pela diminuição da intensidade relativa do modo. O espectro observado experimentalmente corresponderia a um efeito médio entre os dois extremos.

Figura 25: Ilustração mostrando o efeito da anisotropia dos campos evanescentes. As linhas vermelhas e verdes mostram campos com direção perpendicular e paralela ao eixo molecular, respectivamente.

No caso da bpeb, os modos vibracionais foram atribuídos em concordância com Li et al⁷⁴. Observam-se os modos de estiramento do anel fenílico e dos grupos vinil em 1625 cm^{-1} , os modos de deformação angular py-C-H em 1525 cm^{-1} , vinil-C-H e py-C-H em 1179 cm^{-1} . O pico em 923 cm^{-1} corresponde ao modo de respiração do anel.

Quanto às análises por espectroscopia eletrônica, duas proposições puderam a princípio ser postas como resultados esperados para a investigação dos espectros eletrônicos:

1 – Ligantes de menor comprimento de cadeia deveriam dar origem a processos de agregação e fusão em uma extensão maior do que no caso dos

ligantes de cadeia longa, já que as partículas são submetidas a uma maior aproximação;

2 – Este tipo de comportamento deveria ser independente do tipo de nanopartícula empregado (TAuNps ou BAuNps), já que ambas são espécies extremamente reativas.

As investigações da variação dos espectros eletrônicos em função do tempo para pz estão exibidas na Figura 26.

Figura 26: Espectros eletrônicos obtidos após a adição de 10 μL de uma solução 1×10^{-3} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de pz a 3 mL de TAuNps (A) e de BAuNps (B). Os espectros foram adquiridos a cada segundo durante um minuto.

Observa-se claramente no caso das BAuNps um alargamento de banda concomitante a um deslocamento do máximo de absorção para energias menores. Esse comportamento pode ser devido a três efeitos: i) aumento de tamanho de partículas (processos fusionais), ii) mudanças nos valores de refração provocadas pelas trocas químicas na esfera de passivação, iii) início de um processo de aglomeração.

Já no caso das TAuNps não se observou expressivas modificações espectrais com a adição de pirazina. Para o caso da bipy o comportamento também foi destoante (Figura 27). Observou-se no caso das BAuNps um alargamento de banda e um leve deslocamento no máximo de absorção. No caso das TAuNps, o máximo de formação do plasmon não se desloca, mas surge a banda característica da formação de agregados gerada a partir do acoplamento dos campos elétricos na região inter-partícula.

Figura 27: Espectros eletrônicos obtidos após a adição de 10 μL de uma solução 1×10^{-3} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de bipy a 3 mL de TAU Nps (A) e de BAU Nps (B). Os espectros foram adquiridos a cada segundo durante um minuto.

Para a bpe, o mesmo caso é observado, mas com uma maior intensificação da banda de acoplamento (Figura 28).

Figura 28: Espectros eletrônicos obtidos após a adição de 10 μL de uma solução 1×10^{-3} $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de bpe a 3 mL de TAU Nps (A) e de BAuNps (B). Os espectros foram adquiridos a cada segundo durante um minuto.

Por fim, para o bpeb um comportamento semelhante ao caso da bpe é observado, com processos de agregação pronunciados para o caso das TAU Nps (Figura 29).

Figura 29: Espectros eletrônicos obtidos após a adição de 10 μL de uma solução 1×10^{-3} mol.dm^{-3} de bpeb a 3 mL de TAuNps (A) e de BAuNps (B). Os espectros foram adquiridos a cada segundo durante um minuto.

Observa-se, com exceção do caso da pz, uma tendência maior de indução de agregação para as TAuNps em relação às BAuNps. Embora as TAuNps sejam extremamente reativas, é possível que nem todo o citrato ligado à superfície da partícula tenha sido substituído.

Nesse caso, gera-se um sistema no qual os ligantes apresentam-se conectados à superfície concomitantemente com íons citrato remanescentes (Figura 30) mantendo ainda uma barreira de potencial capaz de dificultar a aproximação entre partículas.

Figura 30: Esquema ilustrando a influência da carga remanescente na superfície da partícula nos processos de aproximação inter-partículas.

Por se tratar de um ligante de curto comprimento de cadeia, a pz mostrou-se incapaz de transpor a barreira de potencial eletrostático, e de induzir qualquer processo de fusão ou de agregação no caso das TAuNps.

Nota-se a partir dos resultados obtidos, que na estabilização de nanopartículas de ouro, deve-se considerar como fatores importantes não só a carga e a estrutura molecular do ligante, mas também a carga superficial remanescente de espécies previamente ligadas a superfície, mesmo no caso de ligantes fracamente coordenantes, como o citrato.

6. Desenvolvimento de Blocos de Construção

6.1. Interação de Nanopartículas de Ouro com Pentacianoferratos

Uma vertente pouco explorada no estudo da passivação de nanopartículas é a interação de nanopartículas com complexos metálicos. A combinação das propriedades eletrônicas e catalíticas de complexos com os peculiares efeitos gerados por plasmons superficiais em nanopartículas pode ser uma alternativa promissora no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados funcionais, especialmente ao se considerar a possibilidade de desenvolvimento de blocos de construção auto-montáveis através da química supramolecular.

Nesse sentido, buscou-se o desenvolvimento de blocos de construção a partir da conexão de complexos de pentacianoferratos com nanopartículas de ouro. Além disso, o estudo realizado proporcionou uma análise mais profunda dos fatores que influenciam a agregação de nanopartículas de ouro.

Foi investigada inicialmente a interação dos isômeros 2 e 4-mercaptopiridina com nanopartículas de ouro. Foram adquiridos espectros eletrônicos sucessivos durante 2 minutos, a cada segundo, para quatro concentrações distintas dos ligantes adicionadas a suspensões de TAUmps.

A figura 19 exibe os espectros obtidos para ambos os casos. Nota-se que ambos os ligantes são capazes de deslocar a camada estabilizante de citrato e promover processos de agregação, em concordância com resultados recentes da literatura⁷⁶.

A ocorrência do fenômeno de agregação em maior extensão para concentrações maiores sugere que parte do citrato permanece ligado à

superfície da partícula após a adição de uma quantidade pequena dos ligantes, dificultando a ocorrência de processos de agregação em concentrações menores de ligante.

Figura 31: Espectros eletrônicos de TAU Nps obtidos a cada segundo durante dois minutos para adições da 2 e 4-mercaptopiridina a 3mL de uma suspensão de TAU Nps, em diferentes concentrações.

Também é notória, em particular para baixas concentrações, uma maior eficiência no processo de indução de agregação para o caso da 4-mercaptopiridina, como sugerido pelo rápido e mais intenso crescimento da banda em 650 nm. Tal fato é explicado pela possibilidade de atuação da 4-mercaptopiridina como conector entre partículas, favorecida pela posição *para* do grupo SH com relação ao nitrogênio do grupo piridínico. No caso da 2-mercaptopiridina a configuração *orto* impede a atuação da molécula como um conector eficiente tornando o processo de agregação menos favorável.

Os espectros Raman proporcionam mais uma evidência da interação de ambos os ligantes com nanopartículas de ouro (Figura 32). A interação da 4-mercaptopiridina com colóides de ouro e de prata é um tema relativamente bem estudado^{77,78,79,80}. Zhu et al⁷⁹ demonstraram a ocorrência da intensificação SERS em SAMs (*self - assembled monolayers*) compostas por camadas de 4-mercaptopiridina adsorvidas em substrato de ouro pelo grupo tiol e ligadas a nanopartículas de ouro pelo nitrogênio piridínico, mostrando a intensificação SERS mesmo no caso de uma incidência indireta do feixe, já que o sistema estudado era composto de moléculas de 4-mercaptopiridina adsorvidas em um substrato de ouro e recobertas com AuNps. Investigações do espectro SERS da 2-mercaptopiridina são mais escassas, já que a 4-mercaptopiridina é um alvo de maior interesse no desenvolvimento de superfícies funcionalizadas.

Figura 32: Espectros Raman da 2-mercaptopiridina (A) e da 4-mercaptopiridina (B) na presença de nanopartículas de ouro. Concentração dos ligantes: $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

No caso da 2-pySH, o espectro Raman é dominado por picos referentes a modos vibracionais no plano β_{CH} e $\nu_{\text{C=C/C=N}}$ entre 1200 e 1550 cm^{-1} e pelos modos de respiração do anel entre 1001 e 1116 cm^{-1} .

No espectro da 4-pySH observa-se apenas picos relevantes em 1098 (ν_{CS}), 1001 (respiração do anel) 1582 e 1615 cm^{-1} ($\nu_{C=C/C=N}$). Esse resultado sugere uma maior simetria molecular, consistente com uma orientação perpendicular da molécula em relação à superfície da partícula.

A estabilização eficiente de nanopartículas foi então investigada empregando-se complexos de pentacianoferrato ligado à 2 e a 4-mercaptopiridina. A idéia inicial baseia-se na alta densidade de carga negativa, que impediria a ocorrência de processos de agregação devido à repulsão eletrostática. A interação do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ com substratos de ouro já foi reportada⁸⁰, mas não há outros registros de estudos da interação dessa classe de complexos com nanopartículas de ouro.

A Figura 33 exibe os resultados dos experimentos realizados de modo análogo aos da Figura 31 para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(2\text{-pySH})]^{3-}$. Observa-se claramente o destoante comportamento dos dois complexos.

Figura 33: Espectros eletrônicos de TAU Nps obtidos a cada segundo durante dois minutos para adições dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(2\text{-pySH})]^{3-}$ em diferentes concentrações.

No caso do complexo com 2-mercaptopiridina a formação da banda em 650 nm, referente a processos de agregação é observada, indicando o

deslocamento da camada de citrato. O complexo não é capaz de se ancorar à superfície na nanopartícula através do ligante 2-mercaptopiridina³⁵, já que o enxofre apresenta-se coordenado ao ferro (II) e o nitrogênio piridínico apresenta-se estericamente inacessível para a coordenação à superfície.

O espectro Raman mostra os modos vibracionais da 2-pySH, além de um intenso pico em 508 cm^{-1} correspondente ao modo $\nu_{\text{Fe-CN}}$ ⁸¹ (Figura 34).

Figura 34: Espectros Raman do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(2\text{-pySH})]^{3-}$ na presença de nanopartículas de ouro. Concentração do ligante: $3,3 \times 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$.

Este resultado pode ser atribuído a uma coordenação de complexos através dos grupamentos cianeto, que por apresentar uma afinidade relativamente baixa com átomos de ouro (comparada às dos tióis por exemplo), não se adsorve em quantidade suficiente para proporcionar uma estabilização

eficiente. Além disso, pode estar ocorrendo a quebra do complexo e a ligação de moléculas de 2-pySH à superfície do ouro.

Quando o complexo com a 4-pySH é adicionado, não se observa o crescimento da banda de agregação, independentemente da concentração utilizada.

Dessa forma, têm-se duas hipóteses: O complexo com a 4-pySH pode simplesmente não estar interagindo com a partícula e a camada de citrato mantém-se intacta, ou o complexo está interagindo e estabilizando eficientemente as partículas, evitando a ocorrência de processos de agregação.

Para se investigar a interação não é possível a utilização do efeito SERS em espectroscopia Raman, já que a intensificação é observada somente em sistemas com baixa simetria (agregados de nanopartículas no caso).

A ocorrência da interação pode ser comprovada aproveitando-se da sensibilidade da camada passivante à força iônica do meio. Comparando-se a variação da absorbância em 520 e em 650 nm na presença e na ausência do complexo com o aumento da força iônica do meio, é possível detectar a interação. Observa-se uma clara distinção entre as curvas tanto para 520 nm quanto para 650 nm (Figura 35).

Figura 35: Curvas de titulação de 3mL de uma suspensão de TAuNps na presença (linha pontilhada) e na ausência do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ (linha sólida). Foram realizadas adições de 10 uL de uma solução 1 mol.dm^{-3} de NaCl na suspensão de AuNps.

Um fato marcante nas curvas apresentadas é o não decaimento da absorbância em 650 nm acima de após $[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$ no caso da amostra com o complexo. O decaimento caracteriza o processo de precipitação, observado apenas quando o processo de agregação ocorre em considerável extensão, gerando partículas suficientemente grandes para que haja a deposição. Esse fato reforça a tese de que os complexos ligados à superfície da partícula são capazes de atuar como passivantes.

Através dos estudos realizados nessa etapa, foi possível observar que o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$ é um sistema eficiente na estabilização de nanopartículas de ouro, gerando nanopartículas como a mostrada na Figura 36.

Figura 36: Esquema mostrando uma nanopartícula passivada pelo complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pySH})]^{3-}$.

Testes preliminares foram realizados na direção de se obter materiais nanoestruturados obtidos através da ligação entre grupos ciano dos complexos conectados através da adição de metais como o níquel.

Ao se adicionar Ni^{2+} a uma solução de nanopartículas de ouro estabilizadas pelo complexo observa-se a precipitação de um sólido vermelho. Tal fato indica que as interações ao nível plasmônico, como se observa nos processos de aglomeração, não tem efeito nesse sólido caso contrário se esperaria formação um material de coloração roxa. A imagem de STM mostrada na Figura 37 revela a formação de um agregado de partículas, podendo eventualmente ser resultante da conexão entre partículas através dos complexos. No detalhe mostrado nota-se a existência de um arranjo hexagonal, com um diâmetro de partícula da ordem de 18 nm. Estudos objetivando a

68

caracterização mais profunda do material e o efeito da concentração do metal conector se fazem necessários.

Figura 37: Imagem de STM obtida a partir do material evaporado sobre HOPG. O detalhe mostra a área marcada em maior resolução. Também é exibido o perfil de alturas selecionado no detalhe mostrando um tamanho de partícula próximo a 18 nm.

7. Desenvolvimento de Materiais Híbridos Baseados em Nanopartículas de Ouro e Hidrotalcita

Nas partes anteriores procurou-se demonstrar a importância da cor da AuNps e de sua correlação com estados de fusão e agregação no estudo de interações superficiais e no desenvolvimento de blocos de construção. Entretanto o conhecimento de como se empregar corretamente essas propriedades permite a geração de materiais nanoestruturados de interesse tecnológico.

Nesta etapa do trabalho, investigou-se outro tipo diferenciado de interação superficial: A interação AuNps-Suporte inorgânico.

A geração de materiais incorporando metais nanoparticulados que exibam estabilidade e uma superfície desprovida de contaminantes ou passivantes fortemente conectados é um grande desafio e uma área bastante ativa no campo, especialmente quando se objetiva o desenvolvimento de substratos para sensores químicos. Quando em suspensão, processos de agregação e fusão somente são evitados quando as partículas metálicas apresentam-se passivadas por ligantes carregados ou de cadeia longa. Nesse sentido uma possível alternativa é a imobilização de nanopartículas em materiais suporte orgânicos ou inorgânicos^{1,82}. Os estudos realizados objetivaram a investigação da interação de nanopartículas de ouro com o hidróxido duplo lamelar hidrotalcita (HT).

A hidrotalcita é um mineral de ocorrência natural, de composição $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e com estrutura lamelar semelhante à da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), mas com alguns dos sítios octaédricos ocupados originalmente por

70

íons magnésio substituídos por íons Al^{3+} . Desse modo gera-se um excesso de carga positiva na lamela, que passa a assumir uma estrutura característica, com contra-íons (carbonato, por exemplo) e moléculas de água intercalados nas regiões interlamelares, de modo que a carga positiva seja compensada (Figura 38).

Figura 38: Esquema ilustrativo mostrando placas de HT com íons carbonato e moléculas de água intercalados.

Diversos estudos envolvendo a síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) com combinações variadas de metais e de contra-íons (inclusive com a hidrotalcita sintética) mostraram o potencial do sistema para diversas aplicações como trocadores iônicos, catalisadores, suporte para catalisadores, carregadores de fármacos entre outras^{83,84}. Óxidos metálicos mistos obtidos a partir da decomposição térmica dos HDL também são materiais de interesse por promover reações catalisadas por base de interesse industrial e ambiental^{85,86}. Catalisadores a base de partículas metálicas podem ser gerados utilizando-se HDL calcinado contendo metais de transição na região interlamelar e reduzindo ao estado metálico posteriormente. Entretanto, estudos sobre a interação de partículas metálicas com HDL são escassos na literatura. Nanopartículas de níquel e paládio foram incorporados em HDL usando hidrosóis^{87,88}. Metais

nobres como ouro, paládio e platina também podem ser imobilizados através da impregnação de um complexo metálico (como AuCl_4^-) na superfície externa^{89,90} ou intercalação entre as lamelas⁹¹, seguido da redução por citrato ou hidrazina. Em contraste, no trabalho realizado, explorou-se a interação direta da hidrotalcita com nanopartículas previamente obtidas em suspensão.

7.1. A Hidrotalcita

A HT foi sintetizada pelo método da coprecipitação em pH constante, ou método do sal-base^{83,84}. Este é um dos principais métodos empregados para síntese de HDLs contendo íons de diversas naturezas na região interlamelar, e a reação pode ser representada através da seguinte equação genérica:

Onde M^{I} é um cátion monovalente (Na^+ ou K^+) e X^- é um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-).

No método da coprecipitação as condições de síntese devem ser bem controladas, pois fatores como a concentração das soluções, velocidade de adição, pH do meio reacional, velocidade de agitação e a temperatura, afetam a homogeneidade e a cristalinidade do produto obtido.

Na síntese realizada, as concentrações das soluções utilizadas foram aquelas descritas na literatura⁸⁴. A solução contendo os sais dos cátions e a solução alcalina (inicialmente de carbonato de sódio e depois de hidróxido de sódio) foram adicionadas simultaneamente, de modo a manter o pH do meio reacional constante.

Para garantir a obtenção de um produto homogêneo e cristalino, a adição das soluções foi lenta, à temperatura ambiente, sob agitação rigorosa, e o pH foi controlado sendo mantido em valores próximos a 10. O controle do pH do meio é de fundamental importância, pois em valores de pH acima de 11 pode ocorrer a formação de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, e de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, enquanto que valores de pH abaixo de 9 levam à formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. A manutenção da temperatura ambiente para a precipitação é necessária para prevenir a formação de produtos secundários, como a formação dos hidróxidos de Mg e Al, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ao final da adição das soluções foi realizado um tratamento hidrotérmico, onde o precipitado formado permaneceu sob aquecimento a 80°C por 12 horas. De acordo com a literatura⁸³ o tratamento hidrotérmico modifica a morfologia do material obtido, aumentando a cristalinidade e levando a formação de cristais hexagonais da ordem de 100 – 300 nm.

Os resultados de análise elementar CHN da HT encontram-se na tabela I:

Tabela I – Resultados de análise elementar CHN da Hidrotalcita.

Composto	Fórmula proposta na literatura	%C _{calc}	%C _{exp}	%H _{calc}	%H _{exp}	%N _{calc}	%N _{exp}
Hidrotalcita	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3^{-2})_{0.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,26	2,33	3,08	3,68	----	0,03

Os resultados de análise elementar da HT estão coerentes com a fórmula proposta para o composto. As diferenças entre a porcentagem de hidrogênio calculada e a obtida experimentalmente podem estar relacionadas ao grau de hidratação do HDL que pode variar de acordo a umidade do ambiente, visto que a HT possui uma grande área superficial podendo adsorver água com facilidade através de ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila ou com íons carbonato. O baixo valor de porcentagem de nitrogênio (%N) experimental

(0,03%) indica que ocorreu preferencialmente a formação do HDL contendo íons carbonato como contra-íon, e não a formação de um segundo produto contendo íons nitrato na região interlamelar. Estes resultados foram confirmados pelos resultados de difração de raios-X, análise termogravimétrica, e por espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman.

O difratograma de raios-X da HT mostrado na Figura 39 apresenta suas reflexões características⁸³.

Figura 39: Difratograma de raios-X do HDL Hidrotalcita sintetizado, apresentando a indexação dos picos.

O perfil do difratograma obtido para a HT sintetizada neste trabalho indica que foi obtido um material puro e cristalino, o que pode ser constatado

respectivamente pela ausência de picos relacionados à formação de fases diferentes daquela esperada para o material, e pela presença de picos finos e bem definidos.

De acordo com a literatura⁸³ os picos intensos e simétricos em baixos valores de 2θ são atribuídos às reflexões basais da matriz, ou seja, referem-se ao espaçamento entre as lamelas do HDL. Em especial, a primeira reflexão (003) fornece o valor de c' , que é a distância d apresentada entre duas lamelas adjacentes. No caso do material sintetizado foi verificado um valor d igual a 7,90 Å, concordando com os dados da literatura. Os picos em altos valores de 2θ são atribuídos às reflexões não basais da matriz.

A matriz apresenta simetria romboédrica, sendo o parâmetro c da célula unitária igual a três vezes à distância entre duas camadas adjacentes ($c = 3.c'$), e o parâmetro a corresponde à distância entre dois cátions metálicos de octaedros adjacentes. A indexação dos índices de Miller (hkl), e as distâncias interplanares (d_{hkl}) obtidas experimentalmente foram comparadas com dados da literatura calculados utilizando como parâmetros $a = 3,062$ Å, e $c' = 7,783$ Å. Esses valores encontram-se na tabela II:

Tabela II – Valores de distância interplanar (d_{hkl}), 2θ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e índices de Miller (hkl) para a HT.

Hidrotalcita : $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				
2θ (calculado)	d (calculado)	2θ (experimental)	d (experimental)	hkl
(graus)	($\text{\AA}$)	(graus)	($\text{\AA}$)	
11,36	7,783	11,181	7,9070	(003)
22,83	3,892	22,721	3,9105	(006)
34,66	2,586	34,580	2,5917	(009)
39,06	2,310	38,781	2,3201	(015)
46,22	1,963	46,060	1,9689	(018)
52,15	1,752	51,982	1,7577	(01,10)
55,40	1,657	55,442	1,6559	(01,11)
60,42	1,531	60,301	1,5336	(110)
61,70	1,502	61,600	1,5043	(113)
65,46	1,425	65,338	1,4270	(116)

Os valores experimentais de 2θ e d estão de acordo com os valores calculados, indicando que foi obtido o produto de interesse.

Hidróxidos duplos lamelares do tipo $\text{Mg}_3\text{Al} - \text{CO}_3^{2-}$ apresentam espectros vibracionais típicos na região do infravermelho, com bandas de absorção características dos grupos OH^- e CO_3^{2-} do HDL. No espectro FTIR da HT (Figura 40) as atribuições das bandas foram feitas com base na literatura⁸³.

Figura 40: Espectro FTIR da HT, obtido por reflectância difusa do sólido.

A banda por volta de 3500 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação O–H dos grupos hidroxilas ($\nu_{(\text{O-H})}$). O ombro observado por volta de 3000 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação O–H ($\nu_{(\text{O-H})}$) de moléculas de água fazendo ligações de hidrogênio com os íons CO_3^{2-} . A banda em 1640 pode ser atribuída aos modos de deformação angular das moléculas de água ($\delta(\text{H}_2\text{O})$).

O íon CO_3^{2-} livre (simetria D_{3h}) deve apresentar três modos vibracionais característicos na região do infravermelho: ν_3 ($1350 - 1380\text{ cm}^{-1}$), ν_2 ($850 - 880\text{ cm}^{-1}$), ν_4 ($670 - 690\text{ cm}^{-1}$). Nos HDLs somente a primeira banda (ν_3) é encontrada por volta de 1370 cm^{-1} . A banda referente ao modo vibracional ν_2 em 865 cm^{-1} apresenta baixa definição, devido a banda larga na região de 650 cm^{-1} ,

atribuída à deformação metal-oxigênio das lamelas. A banda referente ao modo vibracional ν_4 é totalmente encoberta pela banda metal-oxigênio do HDL.

Embora o modo vibracional ν_1 do íon CO_3^{2-} livre seja inativo no infravermelho, sua banda aparece com baixa intensidade, por volta de 1050 cm^{-1} no HDL devido o abaixamento da simetria do íon CO_3^{2-} . A diminuição de simetria do CO_3^{2-} na matriz ocorre devido a natureza desordenada do meio interlamelar.

A figura 29 mostra as curva TGA e DrTGA da Hidrotalcita. As temperaturas de perda de massa são indicadas na Figura 41.

Figura 41: Curva de análise termogravimétrica da HT.

O material obtido apresenta comportamento térmico concordante com aquele reportado na literatura para materiais do tipo HT⁸³.

São três regiões bem definidas de perda de massa:

Região I: até aproximadamente 200°C, ocorre a eliminação de água em duas etapas devido aos dois possíveis modos de interação destas moléculas com a matriz. A primeira etapa corresponde à água superficial, adsorvida na superfície externa da matriz, e a segunda corresponde a água contida na região interlamelar. A quantidade de água ligada superficialmente ao HDL depende de condições ambientais tais como a umidade e a temperatura, sendo que as interações mais fracas com a matriz fazem com que a água superficial seja eliminada primeiramente. Já as moléculas de água contidas na região interlamelar são eliminadas em uma temperatura mais alta devido às interações com os íons carbonato através de ligações de hidrogênio.

Região II: até aproximadamente 500°C, a matriz começa a se decompor devido a perda dos grupos hidroxila e carbonato, na forma de água e CO₂. Estes dois processos são chamados respectivamente de desidroxilação e descarbonatação. Como reportado na literatura, a solução de óxidos de Mg e Al formados nessa etapa apresenta efeito memória, ou seja, em presença de água e CO₂ retornam a estrutura original da HT.

Região III: temperaturas superiores a 600°C, ocorre a formação irreversível do óxido de magnésio, MgO, e do espinélio Mg₂Al₂O₄.

7.2. Interação de AuNps com HT

A evidencia inicial que comprova a interação de T AuNps com HT é o sobrenadante transparente gerado após a mistura dos materiais (como mostrado na Figura 42). O espectro eletrônico do sobrenadante comprova a observação,

através da constatação do desaparecimento da banda de ressonância plasmônica em 520 nm, o que indica o estabelecimento de uma forte interação entre a superfície da HT e as AuNps.

Figura 42: Espectros eletrônicos do sobrenadante antes e após a incorporação e separação do sólido. O detalhe mostra as fotografias digitais do mesmo, mostrando o desaparecimento da cor vermelha.

O material obtido exibe uma intensa coloração roxa, contrastando com a coloração avermelhada exibida pela suspensão de T AuNps. Duas bandas em 520 e 700 nm compõem o espectro de absorção (Figura 43).

Figura 43: Espectro eletrônico do sólido obtido após a incorporação. As linhas pontilhadas mostram as bandas de deconvolução gaussiana e curva resultante. O detalhe mostra a fotografia digital do sólido.

A presença das duas bandas indica que as partículas apresentam-se próximas umas das outras favorecendo o acoplamento plasmônico entre as partículas..

O difratograma do material gerado a partir da interação de T AuNps com HT (AuHT), exibido na Figura 44, mostra as reflexões características da hidrotalcita sobrepostas pelas reflexões do ouro ($d_{111} = 2.352 \text{ \AA}$, $d_{200} = 2.042 \text{ \AA}$ and $d_{220} = 1.442 \text{ \AA}$)⁹². Como não se observam mudanças no espaçamento basal da HT (planos 00l), a possibilidade de intercalação pode ser descartada, deixando aberta a questão de como as partículas estariam interagindo com a

matriz.

Figura 44: Difratogramas da hidrotalcita e do material obtido, mostrando as reflexões características do ouro e da matriz.

Para elucidar tal ponto, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*) e de microscopia de varredura por tunelamento (STM, *scanning tunneling microscopy*) foram obtidas. As imagens de STM revelaram uma interação superficial não uniforme com uma aparente concentração maior de partículas nas bordas do material, como sugerido pelas imagens da Figura 45.

Figura 45: Imagens do material obtidas por STM em diferentes magnificações.

As duas últimas fileiras mostram diferentes aumentos de uma mesma região da amostra.

As imagens obtidas por TEM confirmam a questão da não uniformidade e revelam a existência de estruturas quasi-lineares de agregados, que poderiam

ser justamente o resultado de acúmulo de partículas na borda das placas de HT (Figura 46). O tamanho médio calculado a partir das imagens de TEM foi de 13 ($\sigma = 3$ nm, N=100).

Figura 46: Imagens de TEM do material obtido em diferentes magnificações.

Entretanto, permanece pendente a necessidade de um modelo capaz de explicar a interação entre as partículas e o suporte. Como as lamelas da HT são positivamente carregadas, a primeira hipótese que surge é a possibilidade de uma interação mediada por citrato. Para testar tal possibilidade o procedimento de síntese foi repetido com as BAuNps, que são neutras. Surpreendentemente, as BAuNps também foram incorporadas quantitativamente, resultando um material de coloração roxa. As imagens de STM do material também mostram uma preferência pelas bordas, como mostrado na Figura 47.

Figura 47: Imagens de STM do material obtido a partir da mistura de BAuNps e HT.

Em outra seqüência de imagens obtidas de uma mesma região da amostra é interessante observar a influência da ponta na morfologia da amostra (Figura 48). Nota-se que após sucessivas varreduras o material tem sua morfologia inicial comprometida. As supostas partículas que circundam a placa mostrada nas imagens se fundem formando estruturas semelhantes a bastonetes. Tal efeito pode ser explicado por um efeito de arraste da ponta (não observado no caso das T AuNps).

Figura 48: Imagens de STM do material obtido a partir da mistura de BAuNps e HT.

Assim, pode-se propor dois diferentes modelos para explicar a interação as TAU Nps e das BAuNps com a HT. No primeiro caso temos nanopartículas negativamente carregadas e lamelas positivas, caracterizando interações do tipo eletrostáticas. As interações na borda podem ser função de acúmulo de cargas nas bordas das lamelas devido a cisão da estrutura homogênea da HT.

No caso das BAuNps, lida-se com nanopartículas neutras e mais fracamente ligadas à HT. O modelo proposto nesse caso é de interações de Van der Waals.

A questão da não-uniformidade e da preferência pelas bordas é suportada teoricamente pelo trabalho publicado por Zhang et al⁹³. De acordo com cálculos semi-empíricos realizados para a elucidação da estrutura eletrônica da lamela, o orbital HOMO da HT localiza-se nas bordas, gerando uma distribuição de carga não uniforme, o que favoreceria a interação da HT com nanopartículas em sítios preferenciais.

7.3. Estudo de Efeitos Termocrômicos

Uma outra propriedade peculiar do material AuHT é a dependência de sua coloração com a temperatura, mudando de roxo para vermelho a 25 e a 900 °C, como mostra a Figura 49.

Figura 49: Fotografias digitais dos materiais obtidos à temperatura ambiente (esquerda) e após tratamento térmico a 150 (centro) e 900 °C (direita).

Como se pode observar nos espectros (Figura 50), quando o material é aquecido a 150 °C, a banda de acoplamento plasmônico torna-se menos intensa e a banda de ressonância plasmônica é deslocada para 526 nm.

Figura 50: Espectro eletrônico do sólido submetido ao tratamento térmico a 150°C.

Esse resultado pode ser explicado ao se considerar as imagens de TEM mostradas nas Figura 51. A 150°C há o colapso de nanopartículas individuais próximas em partículas maiores. Assim, o perfil espectral observado estaria em acordo com a teoria de Mie, que prevê que, à medida que o tamanho das partículas aumenta, a banda de ressonância plasmônica é deslocada para energias menores e a largura de banda aumenta, devido a um aumento na importância dos processos de relaxação no regime de efeitos extrínsecos de tamanho ($a > 10$ nm). Por outro lado, a diminuição no número de agregados reais, diminui a relevância das interações a curta distância, refletido no decaimento da banda próxima a 700 nm.

Figura 51: Imagens de TEM do material submetido a tratamento térmico a 150°C.

Deve-se ressaltar ainda que a 150°C a HT perde moléculas de água da superfície e da região interlamelar⁸³. Com a perda de água, o material tende a se reorganizar de modo que uma nova configuração de estabilidade seja atingida. Durante esse processo de rearranjo, as partículas eventualmente são levadas a uma situação de maior proximidade e submetidas a processos fusionais (Figura 52)

Figura 52: Esquema ilustrativo mostrando o rearranjo de placas da HT levando à fusão de nanopartículas.

Com o aquecimento até 900°C, o material apresenta uma absorção plasmônica bem definida com máximo em 533 nm e um sinal negligível de absorção por acoplamento plasmonico (Figura 53).

Figura 53: Espectro eletrônico do sólido submetido a tratamento térmico a 900°C.

As imagens de TEM exibem um notório aumento na distribuição de tamanhos das partículas e uma quantidade desprezível de agregados (Figura 54). A distribuição de tamanhos nesse caso foi para 25 ($\sigma = 16$ nm, $N = 100$).

Figura 54: Imagens de TEM do material submetido a tratamento térmico a 900°C.

Sabe-se que a calcinação da HT a 900°C dá origem a uma mistura de óxido de magnésio e ao espinélio MgAl_2O_4 ⁹⁴. O difratograma do material mostra reflexões características de ambos os materiais sobrepostas pelas reflexões do ouro (Figura 55).

Figura 55: Difratograma do material obtido após o tratamento térmico a 900°C.

É importante ressaltar que a 900°C não há mais qualquer tipo de material orgânico revestindo a partícula, que se mantém no regime nanométrico, mesmo após as mudanças de composição da matriz. Como as imagens sugerem, as partículas continuam exibindo uma interação superficial com a matriz, gerando um novo material que apresenta a vantagem de unir nanopartículas com uma superfície limpa concomitantemente a uma alta estabilidade térmica; características fundamentais tanto no desenvolvimento de sensores quanto de catalisadores.

Além disso, as propriedades termocrômicas exibidas pelo material abrem possibilidades de aplicação em sistemas de gravação de informações já que o aquecimento pode ser induzido por laser, como mostrado na Figura 56.

Figura 56: Fotografia digital mostrando a indução da mudança de cor através da incidência de laser de 300 mW nas regiões exibindo coloração vermelha.

8. Conclusões

Na presente dissertação procurou-se tratar do tema nanopartículas de ouro sob diferentes focos, sempre sob um olhar químico nas interações superficiais.

Em um primeiro momento buscou-se aplicar as teorias e as considerações envolvidas no entendimento da interação luz-AuNps, procurando correlacioná-las com o peculiar comportamento observado quando se trabalha na escala intermediária entre moléculas e materiais.

Também foram apresentados diversos exemplos de aplicações de AuNps em diferentes estudos, com o objetivo de ilustrar a potencialidade e a versatilidade disponível quando se emprega o ouro nanoparticulado.

O trabalho experimental foi realizado com o objetivo de se investigar como diferentes tipos de interações superficiais influenciam processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro.

Em um nível mais fundamental, foram realizados estudos com conectores bidentados de diferentes comprimentos de cadeia na interação com AuNps. Observou-se que a análise dos fatores que influenciam a estabilização de AuNps não é tão trivial quanto pode parecer a primeira vista. Fatores como a carga superficial remanescente de uma camada passivante prévia continuam exercendo influência na eficiência de estabilização.

Também foi possível a obtenção de um novo tipo de bloco de construção inspirado na pouco explorada vertente de estabilização de nanopartículas com complexos metálicos. Após estudos com os isômeros 2 e 4-mercaptopiridina, utilizou-se complexos de pentacianoferrato com ambos os ligantes no estudo da passivação de AuNps. Observou-se uma estabilização eficiente apenas no caso

do isômero para. Avanços foram realizados no sentido de se obter um material nanoestruturado através de ligações do tipo azul da Prússia, utilizando Ni^{2+} como metal conector.

Por fim, resultados promissores foram obtidos no desenvolvimento de um novo material baseado em um tipo diferenciado de passivação: interação nanopartícula/matriz inorgânica. Utilizando-se como matriz inorgânica o hidróxido duplo lamelar hidrotalcita, observou-se uma interação bastante favorável entre AuNps e HT, com uma preferência de adsorção nas bordas das lamelas.

O material também revelou propriedades termocrômicas peculiares, passando do roxo ao vermelho com o aquecimento. Técnicas de microscopia e de espectroscopia eletrônica permitiram associar a coloração ao estado de agregação das AuNps. O material inicial sem tratamento térmico exibe a coloração roxa devido ao alto grau de agregação das AuNps adsorvidas na superfície da matriz. Ao se aquecer o material, observa-se a fusão de partículas, gerando uma diminuição na banda de agregação, refletida na mudança da cor para o vermelho.

Os estudos realizados não podem ser considerados de maneira alguma definitivos nem findados. O campo da nanotecnologia vive em constante mutação, embora já apresente uma forma definida, o que requer uma constante atualização e reavaliação de resultados.

Apêndice A: O Triste Destino de um Rei que Desafiou um Deus: A

Lenda do rei Licurgo

Licurgo (ou Lykourgos), rei dos edones na Trácia (região da Grécia antiga) e pai de Dryas, era um forte opositor ao culto de Dionísio, deus do vinho. Ao ouvir rumores de que Dionísio andaria por suas terras, Licurgo ordenou a prisão de todos os seguidores de Dionísio em seu reino (os mênades) e tentou matar Ambrósia, uma de suas principais seguidoras. Dionísio conseguiu escapar refugiando-se com Tétis, a ninfa do mar.

Tomado pela ira, o deus decide amaldiçoar o reino com uma seca interminável. Licurgo, dominado pela loucura, confunde seu próprio filho com um galho de hera, sagrada para Dionísio, e o mata.

O povo da Trácia consulta um oráculo que revela que a seca continuará amaldiçoando o reino enquanto Licurgo permanecer com vida. Decidem, então, esquartejá-lo e matá-lo⁹⁵.

A cena talhada no copo (Figura 57) mostra o momento da morte de Licurgo. Ambrósia, que teria se transformado em hera tenta arrastar Licurgo para o mundo dos mortos. Ao mesmo tempo, ele é apedrejado e atormentado pelo seu comportamento intolerante por Dionísio, por mênades e um satir (criatura mitológica metade homem metade besta).

Figura 57: Ilustração mostrando a imagem retratada no copo de Licurgo.

Acredita-se, na realidade, que o retrato no copo possa se tratar de uma referência indireta ao triunfo de Constantino sobre o imperador Licínio em 324 a.C.; evento político contemporâneo à manufatura do copo⁹⁶.

9. Referências

1. Lehn, J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89;
2. Astruc D., Daniel M. -C., *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293-346;
3. Website do Museu de Artes Britânico:
<http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/lycurguscup/sr-lycurgus-p1.html>;
4. Turkevitch J., Stevenson P. C., Hilier J., *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11,55;
5. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 801-802;
6. Schmid G, Corain B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 17, 3081-3098;
7. Sönnichsen C., Plasmon in Metal Nanostructures, *Dissertação de mestrado*, Ludwig-Maximilians-University of Munich, Munique - Alemanha, junho de 2001;
8. Mie G., *Ann. Phys.*, **1908**, 25, 377;
9. El-Sayed M, Link S., *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 19 (3) 409-453;
10. Abid J. -P., Laser Induced Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Metal Particles, *Tese de doutorado*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne – França, 2003;
11. Kreibig U., *Z. Phys.*, **1970**, 234, 307;
12. Wannemacher R., Hietschold M., Pack A., *Optics Communications*, **2001**, 194, 277-287;
13. Moskovits M., *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, 783;
14. Talley C.E.; Jackson J.B; Oubre C.; Grady N.K.; Hollars C.W.; Lane S.M.; Huser T.R.; Nordlander P.; Halas N.J.; *Nano Lett.*, **2005**, 5 (8), 1569-1574;

15. Alhassid Y., *Rev. Modern Phys.*, **2000**, 72 (4), 895-968;
16. Chi L.F., Hartig M., Drechsler T., Schwaack Th., Seidel C., Fuchs H., Schmid G., *Appl. Phys. A*, **1998**, 66, S187-S190;
17. Schmid G., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1709-1727;
18. Schmid G., Bäumle M., Geerkens M., Heim M., Osemann C., Sawitowski T., *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 179-185;
19. Zhang H., Schmid G., Hartman U., *Nano Lett.*, **2003**, 3, 305-307;
20. Fojtik A., Henglein A., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4672;
21. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4672;
22. Yeh M.S., Yang Y.S., Lee Y.P., Lee H.F., Yeh Y.H., Yeh C.S., *J Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6851;
23. Mafuné F., Kohno J., Takeda Y., Sawabe H.J., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8333;
24. Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Sawabe H.J., *J. Phys Chem. B*, **2000**, 104, 9111;
25. Eckstein H., Kreibig U., *Z. Phys. D.*, **1993**, 26, 239;
26. Niidome Y., Hori A., Sato T., Yamada S., *Chem. Lett.*, **2000**, 310;
27. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.W., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 3123;
28. Kurita H., Takami A., Koda S., *Appl Phys., Lett.*, **1998**, 72, 789;
29. Takami A., Kurita H., Koda S., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 1226;
30. Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9050;

31. Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7575;
32. Klabunde K.J., Timms P.L., Skell P.S., Ittel S., *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 59;
33. Frens G., *Nature: Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20-22;
34. Zhu T., Vasilev K., Kreiter M., Mittler S., Knoll W., *Langmuir*, **2003**, 19, 9518-9525;
35. Nunes F.S., Bonifacio L.D., Araki K., Toma H.E., *Inorg. Chem.*, 45 (1), 94-101;
36. Schmid G., Pfeil R., Boese R., Bandermann F., Meyer S., Calis G.H.M., van der Velden J.W.A., *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 3634-3642;
37. Templeton A.C., Wuelfing W.P., Murray R.W., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 27-36;
38. Hostetler M.J., Templeton A.C., Murray R.W., *Langmuir*, **1999**, 15, 3782-3789;
39. Willner I., Katz E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6042-6108;
40. Selvakannan P.R., Mandal S., Phadtare S., Pasricha R., Sastry M., *Langmuir*, **2003**, 19, 3545-3549;
41. Ipe B.I., Mahima S., Thomas K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7174-7175;
42. Imahori H., Kashiwagi Y., Endo Y., Hanada T., Nishimura Y., Yamazaki I., Araki Y., Ito O., Fukuzumi S., *Langmuir*, **2004**, 20 (1), 73-81;
43. Barazzouk S., Kamat P.V., Hotchandani S., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 716-723;
44. Mucic R C, Storhoff J J, Mirkin C A, Letsinger R L, *J Am Chem Soc*, **1998**, 120, 12674 – 12675;

45. Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A., *Science*, **1999**, 283, 661-663;
46. Demers L M, Park S, Taton T A, Li Z, Mirkin, C. A. *Angew Chem Int Ed*, **2001**, 40 (16), 3071-3073;
47. Storhoff J J, Elghanian R, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L, *J Am Chem Soc*, **1998**, 120 (9), 1959-1964;
48. Weizmann Y., Patolsky F., Popov I., Willner I., *Nano Lett.*, **2004**, 4 (5), 787-792;
49. Hamad-Schifferli K., Schwartz J.J., Santos A.T., Zhang S., Jacobson J.M., *Nature*, **2002**, 415, 152-155;
50. Dubertret B., Calame M., Libchaber A.J., *Nature Biotechnol.*, **2001**, 19, 365-370;
51. Pol V.G., Gedanken A., Calderon Moreno J., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1111-1118;
52. Kim B., Sigmund W., *Langmuir*, **2004**, 20, 8239-8242;
53. Raghuveer M.S., Agrawal S., Bishop N., Ramanath G., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1390-1393;
54. Bore M.T., Pham H.N., Switzer E.E., Ward T.L., Fukuoka A., Datye A.K., *J. Phys. Chem.*, **2005**, 109, 2873-2880;
55. Chandrasekharan N., Kamat P.V., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 10851-10857;
56. Jakob M., Levanon H., Kamat P.V., *Nano Lett.*, **2003**, 3 (3); 353-358;
57. Park J.H., Lim Y.T., Park O O., Kim J.K., Yu J.-W., Kim Y.C., *Chem. Mater*, **2004**, 16, 688-692;

58. Sakamoto M., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 420, 90-94;
59. Zhang X., Sun B., Friend R., Guo H., Nau D., Giessen H., *Nano Lett.*, **2006**, 6 (4), 651-655;
60. Cobbe S., Connolly S., Ryan D., Nagle L., Eritia R., Fitzmaurice D., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 470-477;
61. Daniel M.-C., Ruiz J., Nlate S., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2617-1628;
62. Storhoff J J, Elghanian R, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L, *J Am Chem Soc*, **1998**, 120 (9), 1959-1964;
63. Weizmann Y., Patolsky F., Popov I., Willner I., *Nano Lett.*, **2004**, 4, 787-792;
64. Cheng W., Dong S., Wang E., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 19146-19154;
65. Selvakannan P.R., Mandal S., Phadtare S., Pasricha R., Sastry M., *Langmuir*, **2003**, 19, 3545-3549;
66. Broderick J.B., Natan M.J., O'Halloran T.V., Van Duyne R. P., *Biochemistry*, **1993**, 103, 3515-3519;
67. Yongli C., Xiufang Z., Yandao G., Nanming Z., Tingying Z., Xinqi S., *Colloid Interface Sci.*, **1999**, 214, 38-45;
68. De Groot J., Hester R.E., Kaminaka S., Kitagawa T., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2044-2048;
69. Khlebtsov N.G., Bogatyrev V.A., Khlebtsov B.N., Dykman L.A., Englebienne P., *Colloid J.*, **2003**, 65, 622-635;

70. Araki K, Mizuguchi E, Tanaka H, Ogawa T, *J. Nanoscience and Nanotech.*, **2006**, 6 (3), 708-712;
71. Ozaki Y, Li B, Zhao B, Wang X, Jia H, Xu W, Li X, *Applied Spectroscopy*, **2004**, 58, 26-32;
72. Alexiou A D P, Síntese, Caracterização e Reatividade de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio, *Tese de Doutorado*, São Paulo, 1993.
73. Yang W, Hultheen J, Schatz G C, Duyne R P V, *J Chem Phys*, **1996**, 104 (11), 4313 – 4323;
74. Li X., Xu W., Jia H., Wang X., Zhao B., Li B., Ozaki Y., *Appl. Spectroscopy*, **2004**, 58 (1), 26-32;
75. Szejtli J., Szente L., Redenti E., *J. Pharm. Sci.*, **2001**, 90 (8), 979-986;
76. Zhang, H.-L.; Evans, S. D.; Henderson, J. R.; Miles, R. E.; Shen, T., *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6087;
77. Hu, J ; Zhao, B.; Xu, W.; Li, B.; Fan Y.; *Spectrochimica Acta Part A*, **2002**, 58, 2827-2834;
78. Xu H.; Tseng, C., -H; Vickers T. J.; Mann C.K.; Schlenoff J.B.; *Surf. Sci.*, **1994**, 311, L707-L711;
79. Zhu T.; Wang J.; Fu X.; Liu Z.; *Thin Solid Films*, **1998**, 327-329, 595-598;
80. Diogenes, I. C. N.; de Souza, J. R.; de Carvalho, I. M. M.; Temperini, M. L. A.; Tanaka, A. A.; Moreira, I. D. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 2231;
81. Loo, B. H.; Lee, Y. G.; Liang, E. J.; Kiefer, W., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 297, 83;
82. Haruta M., *Cattech*; **2002**, 6 (3) 102-115;

83. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vacari, *Catal. Today*, **1991**, 11, 173;
84. C. R. Gordijo, C. S. Barbosa, A. M. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, D. O. Silva, *J. Pharm. Sci.*, **2005**, 94 (5), 1135 – 1148;
85. Fraile JM, Garcia JI, Marco D, Mayoral JA, *Applied Catalysis A*, **2001**, 207 (1-2): 239-246;
86. Weitkamp J, Hunger M, Ryma U, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 48 (1-3) 255-270;
87. Gerardin C, Kostadinova D, Sanson N, Coq B, Tichit D, *Chem. Mat.*, **2005**, 17 (25), 6473-6478;
88. Mastalir A., Kiraly Z., *J. Catalysis*, **2003**, 220, 372-381;
89. Dobrosz I, Jiratova K., Pitchon V., Rynkowski J.M., *J. Molec. Catalysis A: Chem.*, **2005**, 234, 187-197;
90. Choudary BM, Roy M, Roy S, Kantam ML, Jyothi K, Sreedhar B, *Advanced Synth. Catalysis*, **2005**, 347 (15), 2009-2014;
91. Li S. -P., Xu J. -J., Chen H. -Y, *Mat. Lett.*, **2005**, 59, 2090-2093;
92. Yang Y, Nogami M, Shi J., Chen H, Liuc Y, Qian S, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3026–3032;
93. Zhang B. -F., Pu M., *Mat. Lett.*, **2005**, 59, 3343-3347;
94. Constantino V. R. L., Pinnavaia T.J., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 883-892;
95. http://en.wikipedia.org/wiki/lycurgus_%28Thrace%29 (30/05/2006);

96. <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/compass/ixbin/goto?id=OBJ570>

(30/05/2006).

Curriculum Vitae

Nome: Leonardo da Silva Bonifacio

Data de Nascimento: 10 de fevereiro de 1983

Local de Nascimento: Campos do Jordão – SP

Formação Acadêmica

2001 – 2004: Bacharelado em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil;

2001 – 2004: Licenciatura em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil;

2005 – presente: Estudante de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil;

Distinções

2004 – Prêmio do CRQ-IV do Conselho Regional de Química pelo melhor trabalho do ano na área;

2005 – Primeiro colocado no exame de admissão para o programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Publicações

1 – Toma H.E., Bonifacio L.D., Anaissi F.J., *Da cor à cor inexistente: Uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos*, Química Nova, 28 (2005) 897-900;

2 - Nunes, F. S.; Bonifacio, L. D. S.; Araki, K.; Toma, H. E., *Interaction of 2- and 4-Mercaptopyridine with Pentacyanoferrates and Gold Nanoparticles*, Inorganic Chemistry, 45 (2006) 94-101;

3 – Bonifacio L. D., Gordijo C.R., Constantino V.R.L., Silva DD, Araki K, Kiyohara P.K, Toma H.E., *Hydrotalcite Supported Gold Nanoparticles*, em processo de submissão.

Participações em Congressos

1 – Poster “Oxidation of 8-metoxi-2'-Deoxyguanosine by Singlet Oxygen: A Mechanistic Approach” apresentado na XXXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Bioquímica e Biologia Molecular, maio de 2003, Caxambu – MG, Brasil;

2 – Poster “Nanopartículas de ouro passivadas por 4-Mercaptopiridina” apresentado no the XXVI Latin-American Chemistry Meeting, Junho 2004, Salvador – BA, Brasil;

- 3 – Poster “Síntese e Caracterização do Novo Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Oac})_6(\text{IsoQ})_3]\text{PF}_6$ ” apresentado no the XXVI Latin-American Chemistry Meeting, Junho 2004, Salvador – BA, Brasil;
- 4 – Poster “Interação Luz-Matéria: Entendendo o Copo de Licurgo” Apresentado na Semana da Química do Instituto de Química da Universidade de São Paulo 2004, Sao Paulo – SP, Brasil;
- 5 - Poster “Connecting Gold Nanoparticles to Pentacyanoferrates: The different roles of 2 and 4-mercaptopyridine” Apresentado no XII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Novembro 2004, São Paulo – SP, Brasil;
- 4 – Expositor na feira Nanotec Expo 2005 - International Exposition of Projects, Products and Nanotechnological Materials, Julho 2005, Sao Paulo – SP, Brasil.
- 5 – Apresentação Oral “Influence of N-heterocyclic Ligands on the Aggregation and Fusion of Gold Nanoparticles” Apresentado no IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Outubro 2005, Recife – PE, Brasil.

Experiência em Ensino

- Monitor da disciplina “Fundamentos da Espectroscopia e Métodos espectroscópicos” ministrada em 2005 para os cursos de bacharelado e licenciatura em química no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- Monitor da disciplina “Fundamentos da Química: Estrutura” ministrada em 2006 para os cursos de bacharelado e licenciatura em química no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- Professor Assistente em escolas do ensino médio durante a realização de estágios durante a obtenção do grau de licenciado.