Daniel Angeli de Moraes

NANOPARTÍCULAS COM PROPRIEDADES PLASMÔNICAS: OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE SÍNTESE VISANDO SISTEMAS MONODISPERSOS, CONTROLE MORFOLÓGICO, ESTRUTURAL E DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA, FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE E AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE COLOIDAL

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Química, no Programa de Pós - Graduação em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Daniel Angeli de Moraes
Data: 20/03/2017

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Moraes, Daniel Angeli de

Nanopartículas com propriedades plasmônicas: otimização de parâmetros de síntese visando sistemas monodispersos, controle morfológico, estrutural e de composição química, funcionalização de superfície e avaliação de estabilidade coloidal / Daniel Angeli de Moraes. — São Carlos, 2017.
122 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2017.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

1. Materiais nanoestruturados. 2. Nanopartículas plasmônicas. 3. Nanobastões. 4. Ouro e liga metálica de ouro e cobre. 5. Sulfeto de cobre não-estequiométrico. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicatória

*A minha mãe dona Angeli por todo amor, confiança e
inspiração como exemplo de perseverança e batalha em todos os dias da
minha vida*

*A minha filha Nina pelo o amor, alegria e amadurecimento que
tenho a cada momento de nossas vidas*

Aos meus irmãos Claudinho e Elias pelo amor e confiança

Agradecimentos

Primeiramente a minha mãe, a qual sempre fez de tudo para que eu conseguisse estudar, e realizar seu sonho de realizar um ensino superior, sendo que ela mesma apesar de toda sua perseverança, não teve oportunidade.

Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pela oportunidade de realizar este trabalho, pela sua orientação e ensinamentos, por sua amizade e paciência, que sem dúvidas foram essenciais para que pudesse realizar o sonho representado nesta tese.

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pelos ensinamentos durante minha graduação e iniciação científica, e pela amizade duradoura, que possibilitaram a paixão pela pesquisa científica.

À todos professores que tive em minha vida, pois acredito que tiveram sua contribuição para que chegasse a realizar esta Tese.

Aos companheiros do Grupo de Materiais Coloidais Jão, Beck, Jeca, Perereca, Piá, Maradona, Nayane, Gustavo, Mônica, Rebecca, Dany, Caio pela amizade, apoio e discussões durante os “cafés”. E em especial o Jão que me ajudou muito em discussões de alguns resultados.

Aos amigos que fiz aqui em São Carlos desde 2006, dentre os quais o pessoal do “28”, Jaú, Luiz Otávio, Condô, Briant, Torrinha, Strog, tio Phill e Nabor. Ainda o pessoal dos “gambás”, Herisson, Giovani, Tutu, Gu, Mari, Poli, pela amizade e todos bons momentos vividos.

Ao meu grande companheiro Léo, que além de toda amizade sempre me apoiou muito, e talvez não teria conseguido chegar aqui sem sua presença em minha vida.

À minha amiga Gi, por todo carinho e apoio nestes anos de amizade.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos–USP, por toda a infraestrutura disponibilizada, aos docentes do IQSC e IFSC e funcionários do IQSC, pelo trabalho de excelente qualidade prestado, os quais muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Eletroquímica do IQSC e à Divisão de materiais do INMETRO pela a disponibilização de equipamentos para determinadas análises.

À CAPES pela bolsa concedida,

À CAPES, CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Epigrafe

Apresento aqui um trecho de uma entrevista do astrofísico Neil deGrasse Tyson, como uma reflexão sobre a evolução da ciência e sua relação com a civilização que estamos inseridos.

“A educação é chave: ter líderes bem formados, ilustrados, não corruptíveis. Em muitas nações em desenvolvimento, é a própria corrupção que impede que o país todo cresça como deveria. A gente poderia ver isso a partir de uma postura muito egoísta e dizer que o próximo Einstein talvez esteja morrendo de fome na Etiópia, e a gente nunca saberá, porque é uma criança sem comida. Como cientista, quero que seja dada uma oportunidade a todo aquele que tiver a chance de pensar em como melhora nossa civilização. Se Isaac Newton tivesse nascido na África, acho que nunca teria conseguido chegar aonde chegou. Iria só se preocupar em não morrer. É verdade que ele se mudou para o campo a fim de evitar a peste em Londres, então sabia, sim, o que fazer para sobreviver nesse contexto. Mas, se perdermos gente assim na infância, estaremos reprimindo o avanço da nossa própria civilização. Uma das grandes tragédias da atualidade é que nem todo mundo tenha a oportunidade de ser tudo o que pode.”

(Neil deGrasse Tyson, em entrevista para o jornal *El País*, em 1º de julho, 2016)

Resumo

Nanopartículas (NPs) que apresentam ressonância plasmon de superfície localizada (RPSL) são aplicáveis em diversas áreas como, por exemplo, em terapia e diagnóstico na área biomédica. Estudos e aplicações *in vivo* requerem que a banda plasmon (BP) ocorra na mesma região da janela terapêutica, entre 600 e 1000 nm. Esta condição pode ser atingida com a modulação da BP pelo controle da morfologia e da composição química das NPs. Os objetivos principais deste trabalho foram estudar métodos de síntese que permitissem obter maiores quantidades de materiais quando comparados aos métodos convencionais em meio aquoso, e conjuntamente avaliar os parâmetros de síntese para obter NPs com diferentes morfologias e composições almejando modular a BP para região de interesse. Obteve-se nanoesferas (NEs) de Au monodispersas com diâmetro médio de 9 nm por redução com oleilamina em solução concentrada de sais de ouro. Dispersibilidade em água com elevada estabilidade coloidal foi alcançada via um procedimento de troca de ligantes, substituindo as moléculas de oleilamina, presentes na superfície das NPs assim como sintetizadas, por moléculas de ácido 11-mecaptoundecanóico. Nanobastões (NBs) de Au (largura de 12 nm) com diferentes comprimentos (30-300 nm) foram obtidos em misturas incomuns das fases cristalinas *fcc* e *hcp*. Estes NBs apresentam duas BP no espectro UV-Vis-NIR, uma em 520 nm e outra banda alargada a partir de 800 nm atribuídas à RPSL transversal e longitudinal, respectivamente. Inicialmente, os NBs foram sintetizados utilizando oleilamina como agente redutor e surfactante, sendo posteriormente avaliado que a presença de álcool oleico ou trietilamina no meio mantiveram uma condição de crescimento-1D mantendo a forma dos nanomateriais. NEs de Ag foram obtidas em condições semelhantes às NEs de Au com a BP em torno de 420 nm. Obteve-se misturas de NEs e NBs de AuCu₃ (NBs, com razão de aspecto de 3) em todas as condições estudadas, sendo posteriormente separadas. Duas BP foram observadas para os NBs de AuCu₃ em 560 e 766 nm, atribuídas à ressonância transversal e longitudinal, respectivamente. NPs monodispersas de Cu_{1,8}S com 10 nm e BP centradas em 1150 nm foram sintetizadas por injeção a quente. Uma tentativa de recobrimento com Au das NPs de Cu_{1,8}S resultou em uma reação de substituição, formando NPs de Au₂S, a qual não apresentou BP. Investigou-se sínteses de NPs Cu_{1,8}S dopado com M (M = Fe, Al e Zn) e alguns resultados foram: i) todas amostras foram obtidas na fase digênita e com baixa dispersão de tamanho; ii) Al e Fe incorporaram na estrutura cristalina, mas aparentemente o Zn não incorporou; iii) a BP foi deslocada para maiores comprimentos de ondas em todas amostras. Em resumo, obteve-se NPs com BP na região de interesse, em quantidades maiores que as sínteses convencionais. Este trabalho contribui para a compreensão da ação de reagentes/condições experimentais sobre a composição e o controle morfológico das NPs (principalmente crescimento-1D). Ressalta-se, entre os estudos, a formação de NBs de Au na fase *hcp*, possibilitando futuros estudos de propriedades; o *redshift* da BP das NPs de Cu_{1,8}S dopados que não eram esperados, sendo um resultado instigante para futuros estudos; e a efetiva modificação de superfície das NPs de Au que resultou em elevada estabilidade coloidal na faixa de pH entre 6 e 10, possibilitando futuras aplicações.

Abstract

Nanoparticles (NPs) that present localized surface plasmon resonance (LSPR) enables several applications, for example, therapy and diagnosis in the biomedical area. *In vivo* studies and applications require that plasmon band occurs in the same region of the therapeutic window, between 600 and 1000 nm. This condition can be achieved with the plasmon band (PB) modulation by morphological and chemical composition control of the NPs. The main purpose of this work concerning to evaluate of the syntheses parameters to obtain NPs with different morphologies and compositions by using experimental procedures, which to enable reach larger NPs amounts than the conventional aqueous medium methods. Monodisperse Au nanospheres (NSs) with average diameter of 9 nm were obtained by reduction of gold salts in concentrated solutions by oleylamine. As-synthesized Au-NSs present oleylamine molecules onto the surface that it was replaced by 11-mercaptoundecanoic acid by using a ligand exchange procedure, resulting in the water-dispersible system with high colloidal stability. Au nanorods (NRs, 12 nm-width) with different lengths (30-300 nm) were synthesized. These NRs are an expressive result, because its present an unusual *fcc* and *hcp* crystalline phases mixtures. There is only one paper in the literature that reports the direct synthesis of Au-*hcp* nanostructure. The NRs dispersion show two PB in the UV-Vis-NIR spectrum at 520 nm and another large band starting in 800 nm attributed to transversal and longitudinal LSPR, respectively. Initially, the NRs were synthesized by using oleylamine as reducing agent and surfactant, and NPs with same shape were obtained in presence of oleyl alcohol or triethylamine as surfactant in the medium. Ag NSs were obtained in similar conditions of Au NSs with shape control, and LSPR band in 420 nm. Mixtures of NSs and NRs (aspect ratio of 3) of AuCu₃ were obtained for all studied conditions, and separated by using a selective separation process. Two PB were observed for AuCu₃ NRs at 560 and 766 nm, assigned to transversal and longitudinal resonance, respectively. Monodisperse Cu_{1,8}S semiconductor NSs with 10 nm and PB centered in 1150 nm were synthesized via hot-injection, and attempts to cover them with Au resulted in a substitution reaction that lead the formation of Au₂S NPs, which did not present PB. Syntheses of M-doped Cu_{1,8}S NPs (M = Fe, Al e Zn) were investigated and some results were: i) all samples are digenite phase and presented low dispersivity of size; ii) Al and Fe were incorporate more effective into the crystal structure than Zn; iii) were observed redshift of PB for all samples. In summary, NPs with PB in the region of interest were obtained in greater amounts than the conventional syntheses. This thesis presents contributions to the understanding of experimental parameters that act on the compositional and morphological control of NPs (mainly 1D growth). It is emphasized among the studies: the formation of Au NRs in the *hcp* phase, enabling future studies of properties; the PB redshift of the doped Cu_{1,8}S NPs that were not expected, however, this is a stimulating result for future studies; and an effective surface modification of the Au NPs that result in high colloidal stability in the pH range between 6 and 10, allowing for future applications.

Lista de Figuras

Figura 1: Curvas de coeficiente de absorção de compostos presentes em tecidos biológicos, e janela terapêutica.....	17
Figura 2: Dependência da frequência de ressonância plasmon de superfície localizada com a densidade de carregadores de cargas livres (Adaptada da referência ¹⁸).	19
Figura 3: Ilustração esquemática da formação de dipolos oscilantes induzidos pela incidência da radiação eletromagnética juntamente com exemplos de espectros, a) nanoesferas e b) nanobastões.....	20
Figura 4: Dados de simulação da banda plasmon de nanobastões usando o modelo de Gans.	22
Figura 5: Mecanismo de crescimento unidirecional controlado pela diferença de difusão dos monômeros para a superfície das NPs	27
Figura 6: Mecanismo de crescimento anisotrópico de formação de nanobastões.....	28
Figura 7: a) Imagem de MET da amostra Au1 ; b) Histograma e distribuição de tamanho a partir da análise de MET; c) Espectro de extinção da amostra Au1	35
Figura 8: a) e b) Imagens de MET da amostra Au2 e do sobrenadante da amostra Au3 , respectivamente; c) e d) Histograma e distribuição de tamanho a partir da análise das imagens de MET da amostra Au2 e do sobrenadante da Au3 , respectivamente.	37
Figura 9: Imagens de MET do precipitado da amostra Au3 , a) e b) com menor e maior magnificação, respectivamente.	38
Figura 10: Espectros de extinção: a) dispersões em hexano da amostra Au2 e sobrenadante da amostra Au3 , b) dispersão em hexano da amostra Au3	39
Figura 11: Espectro de extinção das alíquotas retiradas em função do tempo: a) espectros dos sobrenadantes das alíquotas; b), espectros dos precipitados das alíquotas.....	40
Figura 12: Imagens de MET dos precipitados da amostra Au4 referentes às alíquotas recolhidas nos tempos de a) 3h, b) 7h e c) 24h.	41
Figura 13: Espectros de extinção das amostras Au5 , Au6 e Au7	43
Figura 14: Imagens de MET e distribuições de tamanhos: a) e d) amostra Au5 , b) e e) amostra Au6 , c) e f) amostra Au7	43

Figura 15: Espectros de extinção das alíquotas da amostra Au8 retiradas com 24 h, 48h e 72h, a) e b) referentes aos espectros dos sobrenadantes e precipitado, respectivamente.	45
Figura 16: Imagens de MET do precipitado da alíquota retirada no tempo de 24h.	46
Figura 17: Espectros de extinção: a) amostra Au9, b) espectros dos sobrenadante e precipitado da amostra Au10.....	47
Figura 18: Imagens de MET: a) amostra Au9 , b) amostra Au10 (precipitado).	48
Figura 19: Espectros de extinção da amostra Au11: a) sobrenadante; b) precipitado.....	49
Figura 20: Imagens de MET do precipitado da amostra Au11, a) e b) com menor e maior magnificação, respectivamente.	50
Figura 21: Espectros de extinção das alíquotas da amostra Au12: a) sobrenadante; b) precipitados.	51
Figura 22: Imagens de MET dos precipitados das alíquotas da amostra Au12: a) 2 horas; b) 3 horas e c) 24 horas.	52
Figura 23: Análise de DRX da amostra Au1 : dados experimentais e refinamento.	52
Figura 24: Análise de DRX do precipitado da amostra Au3 : dados experimentais e refinamento.	54
Figura 25: Ilustração de empacotamentos ABC para uma estrutura fcc, e ABAB para uma estrutura hcp.	57
Figura 26: Análise de DRX do precipitado da amostra Au11 : dados experimentais e refinamento.	58
Figura 27: Análise de SAED do precipitado da amostra Au11.....	59
Figura 28: Imagens de MET das amostras a) Ag1 , b) Ag2 e c) Ag3 e seus respectivos histogramas de distribuições de tamanhos a partir da medida dos diâmetros das NPs obtidas por MET, respectivamente para as amostras d) Ag1 , e) Ag2 e f) Ag3	61
Figura 29: a) Espectros de extinção das amostras Ag1 , Ag2 e Ag3 , respectivamente em preto, vermelho e azul; b) Gráfico mostrando a dependência da banda plasmon em relação ao diâmetro das NPs, para NPs menores que 20 nm. ..	62

Figura 30: a) Espectro de extinção da amostra CuAu1 ; b) Difratoograma de raios X da amostra CuAu1 , e o padrão JCPDS 35-1357.	63
Figura 31: Imagens de MET da amostra CuAu1 : a) região de mistura de esferas e bastões, b) região de concentração de bastões; d), e) e f) são os histogramas referente ao comprimento, largura e razão C/L dos bastões, respectivamente.	64
Figura 32: Espectro de extinção da amostra CuAu1 após a separação: em vermelho, CuAu1P ; em preto, CuAu1S os quais correspondem, respectivamente, às frações precipitada e que permaneceu no sobrenadante.	65
Figura 33: Imagem de MET da amostra CuAu1 após a separação: a) CuAu1P , b) CuAu1S	66
Figura 34: Difratoogramas de raios X das amostras CuAu2 , CuAu3 , CuAu4 , CuAu5 , CuAu6 , CuAu7 , CuAu8 , e os padrões de difração para as fases: Cu(JCPDS-4-826), Au(JCPDS-4784), Au ₃ Cu(JCPDS-34-1302) e AuCu ₃ (JCPDS-35-1357).	67
Figura 35: Espectros de EDX das amostras CuAu1 , CuAu2 , CuAu3 , CuAu4 , CuAu5 , CuAu6 , CuAu7 e CuAu8	68
Figura 36: Espectros de extinção das dispersões em hexano das amostras CuAu1 , CuAu2 , CuAu3 , CuAu4 , CuAu5 , CuAu6 , CuAu7 e CuAu8	70
Figura 37: Imagens de MET para as amostras: a) CuAu2 , b) CuAu3 , c) CuAu4 , d) CuAu5 , e) CuAu6 , f) CuAu7 , g) CuAu8	71
Figura 38 - Difratoogramas das sínteses de sulfeto de cobre e padrões JCPDS.	79
Figura 39 - a), b) e c) são imagens de MET das amostras CuS1 , CuS2 , e CuS3 , respectivamente; d) e e) histogramas e distribuições de tamanho das amostras CuS1 e CuS3 , respectivamente.	80
Figura 40 - Espectros de extinção das dispersões de NPs de sulfetos de cobre em hexano.	81
Figura 41: Difratoogramas das amostras CuS_AI1 , CuS_AI3 , CuS_AI5 , CuS_Zn1 , CuS_Zn3 , CuS_Zn5 , CuS_Fe1 , CuS_Fe3 e CuS_Fe5 , e do padrão JCPDS.	82
Figura 42: Espectros de EDX das amostras CuS3 , CuS_AI1 , CuS_AI3 , CuS_AI5 , CuS_Zn1 , CuS_Zn3 , CuS_Zn5 , CuS_Fe1 , CuS_Fe3 e CuS_Fe5	84
Figura 43: Imagens de MET das amostras de sulfeto de cobre dopados.	86
Figura 44: Histogramas e distribuição de tamanho das amostras de sulfeto de cobre dopado.	87

Figura 45: Espectros de extinção das dispersões em hexano das amostras de sulfetos de cobre dopados.	89
Figura 46: À esquerda, difratogramas das amostras CuS1@Au1 , CuS1@Au2 , CuS1@Au3 e os padrões JCPDS; à direita, Espectros de extinção das amostras. .	90
Figura 47: Imagens de MET e histogramas com distribuição de tamanho das NPs das amostras CuS@Au1 , CuS@Au2 e CuS@Au3 , respectivamente.....	92
Figura 48: a) Imagem de HAADF-STEM mostrando linha que foi realizada varredura EDS-STEM, b) gráfico mostrando as posições em relação à linha que se concentram os elementos analisados, e c) imagem posterior à varredura mostrando a segregação de fases.	92
Figura 49: Fluxograma ilustrativo sobre as etapas a partir de síntese de NPs até aplicações biomédicas.	95
Figura 50: Espectros de FTIR da amostra Au1: em vermelho, antes do processo de modificação de superfície; b) em preto, após o processo de modificação de superfície.....	99
Figura 51: a) Espectros extinção de Uv-Vís (normalizados) da amostra Au1M em diferentes valores de pH; b) Variação do centro da banda plasmon em função do pH; c) Variação da largura a meia altura da banda plasmon em função do pH.	100
Figura 52: Histogramas mostrando o tamanho hidrodinâmico da amostra Au1 , antes da modificação de superfície (em hexano) e após (Au1M) com a variação de pH.....	102
Figura 53: Medidas eletrocinéticas de mobilidade eletroforética e potencial zeta para a amostra Au1M em função do pH.	103

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros e quantidades de reagentes utilizados nas sínteses..	32
Tabela 2 - Parâmetros modificados na obtenção de NPs de Ag.	33
Tabela 3 : Modificações de parâmetros na síntese de nanomateriais de AuCu ₃	34
Tabela 4 : Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada da amostra Au1	53
Tabela 5 : Compilação dos dados cristalográficos da fase <i>fcc</i> do ouro retirados do padrão JCPDS 4-784.	53
Tabela 6 : Compilação dos dados cristalográficos da fase <i>fcc</i> resultantes do refinamento da amostra Au1	53
Tabela 7 : Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada para a amostra Au3	54
Tabela 8 : Compilação dos dados cristalográficos da fase <i>fcc</i> resultantes do refinamento do sobrenadante da amostra Au3	55
Tabela 9 : Compilação dos dados cristalográficos da fase <i>hcp</i> resultantes do refinamento do sobrenadante da amostra Au3	56
Tabela 10 : Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada para a amostra Au11	58
Tabela 11 : Atribuições dos anéis obtidos na análise de SAED do precipitado da mostra Au11	59
Tabela 12 : Composição molar das amostras CuAu1 , CuAu2 , CuAu3 , CuAu4 , CuAu5 , CuAu6 , CuAu7 e CuAu8	69
Tabela 13 - Quantidades dos íons Al ³⁺ , Zn ²⁺ e Fe ³⁺ adicionados nas sínteses, em porcentagens molares.	77
Tabela 14 - Condições de recobrimento da amostra CuS1 com ouro.....	78
Tabela 15 – Composição molar das amostras CuS3, CuS_Al1, CuS_Al3, CuS_Al5, CuS_Zn1, CuS_Zn3, CuS_Zn5, CuS_Fe1, CuS_Fe3 e CuS_Fe5.....	85
Tabela 16 - Modos vibracionais utilizados. ⁸¹⁻⁸³	99

Lista de Abreviaturas e Siglas

AgAc = Acetato de prata.

ALO = Álcool oleico.

AO = Ácido oleico.

CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio.

Cu(acac)₂ = Acetilacetonato de cobre (II),

CV = Coeficiente de variação.

DLS = Espalhamento de luz dinâmico, do inglês *dynamic light scattering*.

DM = Diâmetro médio.

DNA = Ácido desoxirribonucleico, do inglês *deoxyribonucleic acid*.

DP = Desvio padrão.

DRX = Difractometria de raios X.

EDS = Espectroscopia de energia dispersiva de raios X, do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*.

fcc = *face-centered cubic*.

FWHM= *Full Width at Half Maximum*.

Hb = Hemoglobina.

HbO₂ = Oxihemoglobina.

hcp = *hexagonal close packed*.

HXA = Hexilamina.

MET = Microscopia eletrônica de transmissão.

MUA= Ácido 11-mercaptoundecanoico, do inglês *11-Mercaptoundecanoic acid*.

NBs = Nanobastões.

NEs=Nanoesferas

NFs = Nanofios.

NPs = Nanopartículas.

ODE= 1-Octadeceno

OLA= Oleilamina.

PEG = Polietilenoglicol.

RNA = Ácido ribonucleico, do inglês *ribonucleic acid*.

RPSL = Ressonância plasmon de superfície localizada.

TEA = Trietilamina.

Zn(Ac)₂ = Acetato de zinco.

Sumário

Capítulo I: Revisão bibliográfica e objetivos	16
I.1. Estado da Arte	16
I.2. Objetivos	23
I.2.1. Objetivo geral	23
I.2.2. Objetivos específicos/ Metas	23
Capítulo II: Nanopartículas metálicas	25
II. 1. Introdução	25
II. 2. Experimental	29
II.2.1 Materiais e técnicas de análises	29
II. 2.2. Síntese NPs de Ouro	30
II. 2.3. Síntese de NPs de Prata	32
II. 2.4. Síntese de NPs com composição AuCu ₃	33
II. 3. Resultados e discussão	35
II. 3.1 Síntese de NPs de ouro	35
II. 3.2 Síntese de NPs de prata	60
II. 3.3 Síntese de NPs de composição AuCu ₃	62
II. 4. Conclusões	72
Capítulo III: Nanopartículas de semicondutores	74
III.1. Introdução	74
III.2. Experimental	75
III.2.1. Materiais e técnicas de análise	75
III.2.2. Síntese de NPs de Cu _{2-x} S	76
IV.2.3. Sínteses de sulfetos de cobre dopado com ferro, zinco ou alumínio.	77
IV.2.4. Recobrimento com ouro de NPs de Cu _{2-x} S	78
III.3. Resultados e discussão	79
III.3.1. Síntese de NPs de Cu _{2-x} S	79

III.3.2. Sínteses de sulfetos de cobre dopado com ferro, zinco, ou alumínio.	82
III.3.3. Recobrimento com ouro das NPs de Cu_{2-x}S	90
III.4. Conclusões	93
Capítulo IV: Modificação de superfície	95
IV.1. Introdução.....	95
IV.2. Experimental.....	96
IV.2.1. Materiais e técnicas de análise.	96
IV.2.2. Modificação NPs de Ouro.....	97
IV.3. Resultados e discussão	98
IV.4. Conclusões	103
Capítulo V: Considerações finais e perspectivas	105
Referências bibliográficas	Erro! Indicador não definido.
Apêndice A- Ressonância plasmon de superfície localizada.....	117
Apêndice B- Surfactantes e solventes utilizados.....	122

Capítulo I: Revisão bibliográfica e objetivos

I.1.Estado da Arte

Nas últimas décadas, a área do conhecimento composta pela nanociência e nanotecnologia, de caráter multidisciplinar, vem se consolidando como uma das áreas de grande interesse para pesquisadores, centros de pesquisas e empresas ao redor do mundo. Este destaque está associado com as potenciais aplicações tecnológicas, que os materiais nanoestruturados podem possibilitar nas mais diversas áreas, tais como, eletrônica,^{1, 2} medicina,³⁻⁵ catálise,^{6, 7} entre outras.⁸ Tais aplicações estão se tornando cada vez mais viáveis devido aos grandes avanços científicos nas áreas da Química, Física, Biologia e Medicina quer seja diretamente na utilização de novos materiais nanoestruturados ou no desenvolvimento de equipamento que utilizam essa tecnologia. O caráter acadêmico junto aos avanços tecnológicos vem possibilitando a compreensão dos fenômenos que regem tanto a obtenção desses novos nanomateriais, quanto o estudo de suas propriedades correlacionando-as com características estruturais, morfológicas e composicionais.

Dentre as diversas classes de nanomateriais que vêm sendo estudadas, as nanopartículas (NPs) que possuem ressonância plasmon de superfície localizada (RPSL) são de grande interesse científico e tecnológico, apresentando importantes papéis no desenvolvimento de dispositivos para energia solar,⁹ da nanofotônica,¹⁰ da nanoeletrônica,¹⁰ em diagnósticos e terapias.^{3-5, 11-15} A RPSL está associada à interação entre a radiação eletromagnética e os carregadores de carga livres na superfície do material.

Inicialmente o estudo desta classe de materiais era restringido às NPs de metais nobres como, ouro e prata, que possuem grande densidade eletrônica na superfície, de modo que estes elétrons agem como carregadores de cargas e podem interagir com a radiação eletromagnética, dando origem à RPSL. No entanto, recentemente têm sido englobados grupos de materiais iônicos como, NPs de semicondutores e óxidos metálicos altamente dopados, por exemplo, calcogenetos de cobre (auto-dopados) e óxidos de índio dopado com estanho, nos quais os

carregadores de carga livres podem ser elétrons ou buracos resultantes de uma alta dopagem nestes materiais.¹⁶⁻²⁰

Para a aplicação destes materiais em diagnósticos e terapias *in vivo* ou *in vitro* é importante que a radiação penetre no tecido biológico para que alcance as NPs. Assim é necessário que a banda referente à RPSL se apresente no intervalo do espectro eletromagnético denominada de janela terapêutica, entre 650 e 900 nm,^{15, 21} ainda para alguns autores esta janela compreende a região entre 700 e 1100 nm.^{22, 23} Isto deve-se ao fato de a radiação, nesta região do espectro, possuir alta transmissividade pelos tecidos, componentes do sangue e água.^{15, 21-24} Na Figura 1 são mostradas as curvas dos coeficientes de absorção da hemoglobina (Hb), oxihemoglobina (HbO₂) e água, que são compostos comuns nos tecidos biológicos.

Figura 1: Curvas de coeficiente de absorção de compostos presentes em tecidos biológicos, e janela terapêutica.

Fonte: Weissleder, R., 2001.⁽²¹⁾ (modificado)

Para as NPs metálicas é possível modular a banda plasmon, máximo de absorção e largura da banda, controlando-se as características morfológicas das nanopartículas, as quais compreendem forma, tamanho e distribuição de tamanhos. Diferentes estruturas como nanobastões (NBs, do inglês, *nanorods*),^{14, 25, 26} nanogaiolas (do inglês, *nanocages*)²⁷ e NPs ocas (do inglês, *nanoshells*),²⁸ permitem controlar o aspecto da banda plasmon no intervalo de 500 a 1100 nm. No caso de materiais iônicos a modulação da banda plasmon está intimamente relacionada à composição química e à estrutura cristalina das nanopartículas. Desta forma, a

modulação sobre a banda plasmon pode ser realizada variando o grau de dopagem nos materiais (modificando assim a densidade de carregadores de carga livres) sem necessariamente modificar a forma das NPs.¹⁶⁻²⁰

A ressonância plasmon de superfície localizada (RPSL), em linhas gerais, tem origem na interação da radiação eletromagnética com os carregadores de cargas livres do material, quer seja em NPs metálicas ou alguns semicondutores altamente dopados, como já mencionado. Uma descrição resumida da teoria referente à origem da ressonância plasmon discutindo a interação da radiação eletromagnética com a matéria é apresentada no Apêndice A. De acordo com a discussão apresentada no Apêndice A, especificamente levando em consideração a equação geral para a ressonância plasmon em nanomateriais e a equação mais geral da frequência plasma (Equações (Ap14) e (Ap15), respectivamente), na Figura 2 estão estimadas a densidade de carregadores de cargas para NPs esféricas de diâmetro na faixa entre 2 e 12 nm de alguns materiais. A partir dos valores estimados de densidade de carregadores nas NPs, ainda é possível atribuir a frequência de ressonância plasmon, considerando a permissividade do meio, que no caso exemplificado, se refere ao tolueno. Observa-se na Figura 2, que para os semicondutores degenerados são mostradas curvas com o número de carregadores por NPs, o que não acontece com os metais, isto porque para os metais, os carregadores de cargas são os elétrons de condução, ou mais especificamente, elétrons “livres”, onde todos os átomos do metal contribuem com determinado número de elétrons. A densidade de carregadores permanece constante neste caso, pois o número de átomos e consequentemente de elétrons é proporcional ao volume da NP. Para os semicondutores, os carregadores podem ser caracterizados pelos elétrons na banda de condução ou pelos buracos na banda de valência, e as quantidades destes carregadores dependem do grau de dopagem que o material apresenta. Esse comportamento faz com que a frequência de RPSL para os semicondutores possa ser modulada através do controle do grau de dopagem das NPs.

Figura 2: Dependência da frequência de ressonância plasmon de superfície localizada com a densidade de carregadores de cargas livres (Adaptada da referência ¹⁸).

Fonte: Luther, J. M. et al, 2011.⁽¹⁸⁾ (modificado)

A frequência de RPSL ainda pode ser, como já fora mencionado, modulada com a variação do tamanho e da forma das NPs. A Equação (AP11) mostra que polarizabilidade depende do raio da esfera, ao variar o tamanho da NP a polarizabilidade é modificada e ocorrerá mudança na condição de ressonância, deslocando a frequência de RPSL. No caso de NPs não esféricas, a polarização também é alterada, sendo que para algumas formas a polarização resultante ocorre como momentos quadrupolares, ou ainda em momentos mais complexos (dependendo da forma das NPs). Na Figura 3 são ilustradas as polarizações NPs esféricas e bastões, na qual pode ser observado que para os bastões há duas polarizações, transversal e longitudinal, em consequência também são observadas no espectro duas bandas, referentes à RPSL transversal e longitudinal.

Figura 3: Ilustração esquemática da formação de dipolos oscilantes induzidos pela incidência da radiação eletromagnética juntamente com exemplos de espectros, a) nanoesferas e b) nanobastões.

Fonte: OLIVEIRA, M. M., 2005. ⁽²⁹⁾ (adaptado)

Importante ressaltar, que a discussão apresentada, complementada com o exposto no Apêndice A, focou na descrição da origem física do fenômeno de RPSL. Entretanto, para tornar a discussão mais consistente se faz ainda necessário observar que, na escala de tamanho tratada aqui, o caráter da dispersão das nanopartículas leva ao tratamento dado às dispersões coloidais, sua estabilidade e aos fenômenos de espalhamento. Uma abordagem muito consistente para tanto, considera a teoria Mie, a qual foi a primeira a resolver teoricamente o espalhamento de luz de partículas absorvedoras. Baseada nas resoluções das equações de Maxwell para absorção e espalhamento, a teoria Mie vem sendo aplicada para descrever o comportamento ótico de suspensões coloidais com NPs que apresentam RPSL.^{26, 30-32}

Sucintamente, os aspectos gerais abordados na teoria Mie para os sistemas estudados nesse trabalho são apresentados a seguir. O espectro de um coloide de material com RPSL é composto por absorção e espalhamento, sendo o espectro total chamado de extinção.³¹

$$E_{xt} = A_{bs} + E_{sp} \quad (1)$$

Onde, E_{xt} , A_{bs} e E_{sp} são respectivamente extinção, absorção e espalhamento, ainda sendo possível representar em termos dos respectivos coeficientes.

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{esp} \quad (2)$$

Assim a teoria de espalhamento Mie para NPs absorvedoras foi desenvolvida baseada no modelo considerando partículas pequenas esféricas, muito menores que o comprimento de onda da luz incidente (aproximação quase-eletrostática). De forma aproximada o coeficiente de extinção pela teoria Mie é dado pela equação 3:

$$C_{ext} = \frac{18\pi NV \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_i(\omega)}{[\varepsilon_r(\omega) + \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_i(\omega)^2} \quad (3),$$

onde N é o número de partículas e V o volume das partículas.

Podemos analisar a equação acima, de forma simples, destacando a dependência diretamente proporcional do coeficiente de extinção em relação à quantidade e tamanho das partículas no meio, e a dependência inversamente proporcional em relação ao comprimento de onda da luz incidente.

Para o caso de nanobastões, o cálculo do coeficiente de extinção foi modelado por Gans através de uma expansão da teoria Mie, considerando bastões com razão (comprimento/largura) igual a R e dispostos com orientação aleatória, cuja equação é representada pela Equação (4).^{26, 30 26, 30 26, 3026, 30}

$$C_{ext} = \frac{2\pi NV \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_i(\omega)}{\left(\varepsilon_r(\omega) + \frac{1-P_j}{P_j} \varepsilon_m\right)^2 + \varepsilon_i(\omega)^2} \quad (4),$$

onde P_j , são os fatores de depolarização para os três eixos com $A > B = C$, descritos pelas equações (4) e (6), e o termo e , presente nas mesmas, é definido na equação (7)

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

$$P_B = P_C = \frac{1-P_A}{2} \quad (6)$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{B}{A}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{R^2}} \quad (7)$$

Num trabalho de *Link*,²⁶ é mostrada uma simulação usando o modelo proposto por Gans (Figura 4). Na Figura 4a, as curvas obtidas mostram o comportamento dos espectros de absorção variando a razão R dos bastões considerando a banda longitudinal, sendo que o autor utilizou nesse caso, uma constante dielétrica constante para o meio de reação. De acordo com o modelo proposto, como mostrado na Figura 4b, o máximo de absorção segue um comportamento linear em relação a razão R quando fixada a constante dielétrica (no caso em 4), e novamente se observa um

comportamento linear do máximo de absorção quando a constante dielétrica do meio é variada fixando a razão R , neste caso $R=3.3$.

Figura 4: Dados de simulação da banda plasmon de nanobastões usando o modelo de Gans.

Fonte: Link, S., 1999, p. 8416. (traduzido) 26

Analisando a Figura 4, fica evidente que a banda referente a ressonância plasmon longitudinal dos bastões se desloca para maiores comprimentos de onda em função do aumento da razão R , e também em função do aumento da constante dielétrica do meio. Outro efeito que merece destaque nos espectros da banda plasmon, considera o estado de agregação, aglomeração ou interação espacial das nanopartículas, independente do meio de dispersão, ou seja, quer constituam colóides em suspensão líquida, aerossóis ou em suspensão sólida. Quando as NPs estão na forma de aglomerado, encontram-se mais próximas umas das outras permitindo que se acoplem eletricamente umas com as outras, resultando em um alargamento da banda, o qual é acompanhado de um deslocamento para menores energias. Em dispersões de NPs esféricas de Au, por exemplo, este efeito pode ser observado

visualmente pela variação da coloração de vermelho, inicialmente, para azul, após a aglomeração.^{33, 34}

Ainda, para aplicações efetivas em diagnósticos e terapias, é necessária a obtenção de materiais que apresentem o conjunto de suas propriedades físicas e químicas bem definido, ou seja, com rigoroso controle morfológico, estrutural e de composição química. Adicionalmente, estes materiais devem apresentar biocompatibilidade e estabilidade coloidal em meio fisiológico.³⁵ Desta forma, para conferir estas características, as NPs plasmônicas são conjugadas e/ou recobertas com polímeros biocompatíveis, como PEG e seus derivados, ou biomoléculas, tais como, proteínas, peptídeos, anticorpos, DNA ou RNA.³⁵⁻³⁷

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo geral

Desenvolver e adequar métodos sintéticos para obter sistemas monodispersos de NPs com ressonância plasmon de superfície localizada (RPSL) na região de janela terapêutica, através da obtenção de NPs com diferentes morfologias e composições, priorizando métodos de sínteses em meio com elevada concentração de precursores metálicos, bem como otimizar métodos de limpeza e modificação de superfície para viabilizar a conjugação com ligantes biocompatíveis visando aplicações biomédicas *in vitro* ou *in vivo*.

I.2.2. Objetivos específicos/ Metas

- Adequar os procedimentos de síntese para obtenção de NPs esféricas de Au e Ag em meio não-aquoso partindo de concentrações altas de precursores;

- Desenvolver e adequar rotas sintéticas em meio não-aquoso com altas concentrações de precursores para obtenção de NBs metálicos de Au e AuCu₃ a fim de adequar a banda referente a RPSL na região da janela terapêutica;
- Desenvolver e adequar metodologias de síntese de nanopartículas de semicondutores que apresentam RPSL, como sulfetos de cobre (intrinsecamente e extrinsecamente dopados);
- Realizar a limpeza e troca de ligantes na superfície das NPs sintetizadas de forma a permitir a presença de grupos carboxílicos terminais livres na superfície das NPs;
- Caracterizar os sistemas obtidos quanto às suas propriedades óticas referentes a RPSL e de estabilidade coloidal em meio aquoso.

Capítulo II: Nanopartículas metálicas

II. 1. Introdução

A síntese de NPs esféricas de metais nobres (em especial ouro) pode ser realizada a partir de diferentes rotas físicas ou químicas, sendo que para essa última, um grande número de variações baseia-se nos métodos descritos por Turkevich^{38, 39} e Brust.⁴⁰ Apesar destes métodos estarem bem estabelecidos e serem usados para muitos estudos, apresentam algumas desvantagens. A síntese pelo método de Turkevich permite a obtenção de pequena quantidade de material, pois é realizada em baixas concentrações do precursor metálico ($\sim 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).³⁹ No método de Brust, a síntese é realizada em maior concentração ($\sim 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)⁴⁰ permitindo aumentar a quantidade de material ao final da síntese, entretanto a superfície das NPs obtidas apresenta moléculas de alcanotóis fortemente ligadas, dificultando posteriores procedimento de modificação e/ou funcionalização da superfície.

Em relação à síntese de NBs de Au, podem ser encontrados trabalhos na literatura usando o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como direcionador de crescimento (1D) utilizando um método eletroquímico, descrito inicialmente por Yu.⁴¹ Posteriormente, foi relatado por *Nikoobakht*,²⁵ um método similar para síntese de NBs, porém sem o uso de célula eletroquímica. Atualmente, a grande maioria dos métodos de sínteses descritos na literatura é baseada nesta última metodologia, e consistem em um método de crescimento mediado por semente usando CTAB como surfactante e ácido ascórbico como agente redutor.

O uso do ácido ascórbico deve-se por ser este um agente redutor considerado fraco, assim seu poder redutor é suficiente apenas para reduzir os íons Au^{3+} para Au^{1+} , evitando a formação de novos núcleos. A completa redução dos íons Au^{3+} para Au^0 é catalisada pela superfície das NPs usadas como sementes, enquanto que o uso do CTAB está relacionado com a formação dos NBs. Apesar de ainda não haver um mecanismo bem definido para a ação do CTAB no meio de reação, a sua relação com o crescimento dos NBs vem sendo avaliada através de duas possibilidades baseadas nos seguintes mecanismos propostos, como segue. No primeiro mecanismo, acredita-se que haveria a formação de uma micela do surfactante e essa agiria como um molde

no crescimento do NB. A micela formada por moléculas de CTAB, segundo a literatura, apresenta-se esferoidal e sua relação comprimento-largura pode ser controlada pela proporção dos reagentes durante a formação do meio micela.^{42, 43} No segundo, o surfactante CTAB se ligaria preferencialmente, por adsorção, em determinadas faces cristalinas das NPs durante o estágio de crescimento dificultando, assim, o crescimento na face cristalina ocupada pelas moléculas do surfactante, favorecendo um crescimento preferencial em outra face, resultando em NPs alongadas.⁴⁴ Independentemente do mecanismo de formação e apesar de esta rota estar bem definida na literatura, novamente a quantidade de material obtido por síntese é pequena, pois estas sínteses são feitas em baixas concentrações dos precursores metálicos ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)²⁵.

Deste modo, otimizar sínteses que permitam obtenção de maior quantidade de material com rigoroso controle morfológico ainda é um desafio. Neste contexto, algumas sínteses de NPs esféricas descritas na literatura permitem obter maior quantidade de material, uma vez que o meio de reação é mais concentrado ($\sim 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).⁴⁵ Em tais procedimentos a oleilamina age como redutor e ligante de superfície. As NPs estabilizadas com oleilamina são mais suscetíveis a processos de modificação de superfície, pois a ligação entre o grupo amina e a superfície das NPs de Au é mais fraca que a ligação entre o grupo tiol das moléculas de alcanotóis e a superfície das NPs de Au. Adicionalmente estes métodos possibilitam melhor controle morfológico quando comparadas aos métodos de sínteses citados acima, aumentando a quantidade de material obtido em um procedimento de síntese.^{45, 46}

Além da síntese de NPs esféricas, baseadas no uso de oleilamina como redutor e agente de superfície, também é possível encontrar na literatura síntese de nanofios (NFs) realizadas em condições similares às usadas na obtenção de NPs esféricas em meio orgânico.⁴⁷⁻⁵¹

O mecanismo de formação dos NFs nestes sistemas é explicado pelo fato de haver preferência de ligação do grupo $-\text{NH}_2$ da oleilamina nas faces (100) dos núcleos de Au recém-formados. Além da adsorção preferencial, há resultados mostrando a existência de uma interação lateral entre cadeias carbônicas da OLA, originando maior empacotamento das moléculas nestas faces, dificultando a difusão dos monômeros de Au nesta direção. Como ocorre uma incorporação mais lenta dos átomos de Au nas faces (100), é favorecido um crescimento ao longo na direção [111], como representado na Figura 5. Em algumas situações, o material obtido por estes métodos

apresenta uma mistura de fios e esferas, sendo a proporção na mistura controlada pela variação de parâmetros tais como: i) temperatura, onde temperaturas mais elevadas embora pareçam favorecer a formação de nanofios, seu controle é extremamente delicado, já que a mesma pode tornar os fios instáveis, e então reestruturando-os em esferas, ii) tempo de reação, cujo aumento parece favorecer o crescimento de NFs, mas sem uma relação estabelecida com os demais parâmetros da reação, e iii) agitação, na qual uma agitação vigorosa levaria maior quantidade de NPs esféricas em detrimento da quantidade de nanofios.^{47, 49-51}

Figura 5: Mecanismo de crescimento unidirecional controlado pela diferença de difusão dos monômeros para a superfície das NPs

Fonte: Autoria própria.

Considerando a proposta de mecanismo de formação de nanofios e nanoesferas resumida anteriormente, neste trabalho, foi avaliada a possibilidade de obtenção de NBs através da variação dos parâmetros de síntese, uma vez que um bastão pode ser considerado uma morfologia intermediária entre as esferas e os fios.

Em uma outra abordagem, considerando a necessidade do posicionamento da banda referente a RPSL na janela terapêutica para a aplicações *in vitro* ou *in vivo* no campo da biomedicina, foi avaliado o trabalho de *Chen*,⁵² que descreve a obtenção de NBs de composição AuCu_3 . Neste trabalho, não somente é discutido o mecanismo formação, mas também é avaliado a presença da banda de RPSL nestes materiais. Segundo os autores, o mecanismo proposto para a formação dos NBs consiste na formação de sementes de Au a partir de uma mistura de oleilamina e o precursor de Au. Posteriormente é adicionado o precursor de Cu que ao ser reduzido, se deposita na superfície das sementes de Au. Os autores discutem que, pelo fato de a diferença entre os parâmetros de rede (a) do cobre e do ouro ($a_{\text{Cu}} = 3,61 \text{ \AA}$, e $a_{\text{Au}} = 4,07 \text{ \AA}$) ser

relativamente grande, existe uma tendência termodinâmica inicial de que átomos de Cu sejam depositados somente em uma região da semente. A contínua deposição de cobre somente se daria na região rica em Cu, formando o que os autores chamam “*Janus nanoparticles*” possibilitando assim a formação de partículas alongadas. Ao final do processo, as nanopartículas alongadas dariam origem aos NBs, através do aumento da temperatura para um patamar que permita o rearranjo dos átomos na estrutura e um ordenamento da fase, como uma espécie de têmpera (Figura 6). Os autores discutem também que se faz necessário a redução do Cu^{2+} sob uma condição cinética lenta para permitir que os monômeros de Cu depositem conforme a tendência termodinâmica, evitando o recobrimento total da superfície das sementes, o que resultaria na formação de esferas ou sistemas casca-carço.

Figura 6: Mecanismo de crescimento anisotrópico de formação de nanobastões.

Fonte: Chen, S. et al., 2013.⁽⁵²⁾

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados da síntese de três tipos nanomateriais metálicos estudados nesse trabalho, sendo eles Au, Ag e a liga AuCu_3 . Os estudos foram conduzidos com o intuito de avaliar parâmetros de síntese nos sistemas, e consequentemente modular a banda de RPSL para a região de interesse.

II. 2. Experimental

II.2.1 Materiais e técnicas de análises

Para todos os processos experimentais foram utilizados reagentes químicos com grau analítico sem nenhum tratamento prévio. Os reagentes utilizados foram: Ácido tetracloroauríco trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%), Acetilacetato de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, Aldrich, 97 %), Nitrato de prata (AgNO_3 , Aldrich, 99%), Acetato de prata (AgAc , Aldrich, 99%), Oleilamina (Aldrich, 70%), Hexilamina (Aldrich, 99%), Trietilamina (Aldrich, 99%), Álcool oleico (Aldrich, 85%), 1-octadeceno (Aldrich, 90%), Etanol (Synth, P.A.), Isopropanol (Synth, P.A.), Hexano (Synth, P.A.) e Tolueno (J.T. Baker, P.A.).

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas para obter informações quanto às fases cristalinas presentes nas amostras. O preparo das amostras se deu pelo gotejamento da dispersão de NPs em hexano sobre a superfície de um substrato de vidro ou, em alguns casos, foi utilizado um porta-amostras de silício “*zero background*” que consiste de monocristal de silício crescido na direção [100]. O solvente foi evaporado com o auxílio de um fluxo suave de N_2 . O equipamento utilizado foi um difratômetro D8 Advance da Bruker (IQSC-USP), e as análises foram realizadas utilizando a emissão da linha $K\alpha$ do Cu, $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$. Os parâmetros de análise utilizados foram um passo de $0,02^\circ$ em 2θ , o intervalo de 2θ analisado foi variado de acordo com o tipo do material, e o tempo de coleta de 0,3s por passo de 2θ , em alguns casos o tempo chegou a 7s. Em determinados resultados foram realizados refinamento das estruturas com o programa TOPAS 5.

Realizou-se a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para se obter informações quanto à morfologia das NPs e a distribuição de tamanhos. As dispersões de NPs foram diluídas em solvente apropriado e depositou-se uma gota da dispersão sobre uma grade de cobre previamente recoberta com Formvar® e *sputtering* de carbono. Após a evaporação do solvente, as amostras foram colocadas em dessecador sob vácuo por pelo menos 12 horas antes da realização das análises. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JEM-2100, do IQSC, operando a 200 kV. Utilizando-se as imagens obtidas por

microscopia eletrônica, foi realizada a contagem de partículas utilizando o software livre ImageJ 1,48v. Para os sistemas mais homogêneos foram calculadas as distribuições de tamanho, ajustando sempre que possível uma distribuição do tipo log-normal. Em alguns sistemas, entretanto, não foi possível ajustar uma distribuição teórica devido à polidispersão elevada, e nestes casos, apenas foram representados os histogramas de tamanho. Em todos os casos, foi realizada a contagem entre 230 e 250 NPs.

As análises de espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas em algumas amostras para se obter semi-quantitativamente a composição química dos materiais. Utilizou-se a sonda EDX LINK ANALYTICAL (Isis System Series 300) com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (do inglês, *Atmosphere Thin Window*), resolução de 133eV à 5,9keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). A sonda foi previamente calibrada com padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, “*dead time*” de 30%, corrente de 2,82A e *I probe* de 2,5nA. A área das amostras analisadas foi de 320x320µm. Este equipamento pertence à Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP).

A avaliação da banda plasmon das amostras foi realizada através da aquisição do espectro de extinção das dispersões das NPs. Foram utilizadas dispersões em hexano para as amostras como sintetizadas, e em água, para aquelas posteriores ao processo de modificação de superfície. Os espectros foram obtidos nos espectrofotômetros SHIMADZU UV-3600, ou Lambda-35 Perkin Elmer, ambos no IQSC-USP.

II. 2.2. Síntese NPs de Ouro

A síntese de NPs esféricas de ouro foi realizada baseando-se na literatura com algumas modificações.^{45, 46} Inicialmente foi adicionado a um balão de 3 bocas de fundo redondo 0,1 mmol de H₂AuCl₄.3H₂O como precursor metálico, 8 mL de 1-octadeceno como solvente e 4 mL de oleilamina que age no sistema como agente de

superfície e redutor. A mistura foi colocada sobre agitação acoplada ao sistema de refluxo sob fluxo de N_2 e então foi submetida a um aquecimento na taxa de $5^\circ C/min$ até $80^\circ C$ e mantida nesta temperatura por 120 minutos. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente e realizou-se o processo de lavagem que consistiu em adição de hexano e isopropanol, centrifugação a 9000 rpm por 10 minutos e descarte do sobrenadante. O processo de lavagem foi repetido 4 vezes, em seguida o material obtido foi redisperso em hexano, armazenado e rotulado como **Au1** para posterior caracterização.

Com intuito de obter nanobastões foi estudado a variação de parâmetros já estabelecidos para a síntese de NPs esféricas, levando em consideração o mecanismo de formação de NFs. Assim, foram variados parâmetros como tempo e temperatura da reação com intuito de induzir um possível crescimento lento e controlado das nanopartículas. Para todas as sínteses foram usados 0,1 mmol de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, taxa de aquecimento de $5^\circ C/$ minuto, sob atmosfera de nitrogênio e agitação branda.

Adicionalmente, foram utilizados outros três surfactantes para verificar se estes poderiam interagir em relação ao empacotamento das moléculas de oleilamina na superfície das NPs durante o crescimento, levando em consideração a possibilidade de tal interação gerar uma condição de crescimento que resultasse em formação de nanobastões. Os surfactantes testados foram: i) hexilamina (HXA), por possuir menor comprimento da cadeia carbônica, ii) trietilamina (TEA), por possuir maior volume próximo ao átomo de nitrogênio, iii) álcool oleico (ALO), sendo o grupo polar um álcool. As estruturas dos surfactantes estão apresentadas no Apêndice B.

As condições de síntese estão resumidas na Tabela 1, sendo discutidas as variações dos parâmetros de síntese com detalhes na seção de resultados e discussão.

Tabela 1 - Parâmetros e quantidades de reagentes utilizados nas sínteses.

Amostras	ODE/mL	OLA/mL	HXA/mL	TEA/mL	ALO/mL	Tempo e temperatura
Au1	8	4	0	0	0	2h à 80°C
Au2	11,5	0,5	0	0	0	72h à 65°C
Au3	0	12	0	0	0	72h à 65°C
Au4	0	24	0	0	0	65°C *
Au5	9,4	2	0	0,6	0	72h à 65°C
Au6	9,4	2	0	0,6	0	1h à 80°C + 48h à 60°C
Au7	8,8	2	0	1,2	0	1h à 80°C + 24h à 60°C
Au8	0	8	0	4	0	65°C *
Au9	9,4	2	0,6	0	0	1h à 80°C + 24h à 60°C
Au10	0	8	4	0	0	24h à 65°C
Au11	0	8	0	0	4	24h à 65°C
Au12	0	16	0	0	8	65°C

Obs: * foram tiradas alíquotas em diferentes tempos de reação.

Fonte: Autoria própria

II. 2.3. Síntese de NPs de Prata

A síntese de NPs esféricas de prata foi realizada baseando-se na síntese das NPs esféricas de ouro, **Au1**. Tipicamente, foi adicionado a um balão de 3 bocas de fundo redondo o precursor de prata (Tabela 2), 8 mL de 1-octadeceno e 4 mL de oleilamina. A mistura foi colocada sobre agitação acoplada ao sistema de refluxo sob fluxo de N₂ e submetida a um aquecimento na taxa de 5°C/min até uma dada temperatura e mantida nesta por diferentes períodos de tempo para que ocorresse a formação das NPs, conforme os dados na Tabela 2. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente e realizou-se o processo de lavagem que consistiu em adição de hexano e etanol, centrifugação a 9000 rpm por 10 minutos e descarte do sobrenadante. O processo de lavagem foi repetido 4 vezes, em seguida o material obtido foi redisperso em hexano, armazenado e rotulado de acordo com a nomenclatura da Tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros modificados na obtenção de NPs de Ag.

Amostras	AgNO ₃ /mmol	AgAc /mmol	P-120 /h	P-150 /h
Ag1	-----	0,3	-----	3
Ag2	-----	0,15	-----	3
Ag3	0,1	-----	2	-----

Obs: **AgNO₃**: Nitrato de Prata; **AgAc**: Acetato de prata; **P-120°C**: patamar a 120°C; **P-150**: patamar a 150 °C.

Fonte: Autoria própria.

II. 2.4. Síntese de NPs com composição AuCu₃

As sínteses de nanomateriais de AuCu₃ foram realizadas baseando-se na literatura,⁵² sendo inicialmente realizada a tentativa de reprodução do sistema, como se segue: Em um balão de três bocas foi adicionado 0,05 mmol de HAuCl₄.3H₂O e 9,4 mL de oleilamina, a mistura foi aquecida a taxa de 5°C/min, sob atmosfera de N₂ e agitação, até 160°C e mantida por 20 minutos. Nesta etapa é observada a mudança de coloração da mistura se tornando vermelha, devido à formação de NPs de Au. Posteriormente o sistema foi resfriado a 60°C e adicionado uma solução de 2 mL de oleilamina contendo 0,2 mmol de Cu(acac)₂. A mistura foi novamente aquecida a taxa de 5°C/min, sob atmosfera de N₂ e agitação, até 180°C e mantida por 20 minutos, para que se formassem as NPs alongadas, sendo depois aquecido até 280°C e mantido por 20 minutos nesta temperatura, com o intuito de ordenar a fase AuCu₃. Então, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e purificado realizando o processo de lavagem que consistiu em adição de hexano e etanol, centrifugação a 9000 rpm por 10 minutos e descarte do sobrenadante. A etapa de lavagem foi repetida mais 2 vezes, e o material foi redisperso em hexano e estocado para análises, sendo essa amostra nomeada de **CuAu1**. Como será discutido na seção de resultados, esta síntese resultou em mistura de NPs esféricas e bastões. Em virtude de se ter obtido mistura de formas, realizou-se um teste de separação seletiva que consistiu em dispersar a amostra em 35 mL de hexano, seguida pela centrifugação por 1 hora a 7000 rpm. No final do processo, foi separado o sobrenadante rotulado como **CuAu1S**,

e o precipitado foi rotulado como **CuAu1P**, ambos materiais foram caracterizados posteriormente.

Com intuito de adequar o sistema, almejando otimizar a síntese para se obter somente bastões, foram realizadas modificações no procedimento experimental. Estas mudanças consistiram em alterações de parâmetros que possibilitariam uma cinética de crescimento mais lenta, e as condições de sínteses avaliadas estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Modificações de parâmetros na síntese de nanomateriais de AuCu₃.

Amostras	P.V.	P.C.-Temperatura	P.C.-Tempo	P.C.-Rampa	P.O.	Agitação
CuAu1	Não	180 °C	20 min	5°C/min	Sim	Sim
CuAu2	Não	180 °C	20 min	1°C/min	Sim	Sim
CuAu3	Sim	180 °C	20 min	1°C/min	Sim	Sim
CuAu4	Sim	180 °C	20 min	1°C/min	Não	Sim
CuAu5	Sim	180 °C	60 min	5°C/min	Sim	Não
CuAu6	Sim	160 °C	180 min	5°C/min	Não	Sim
CuAu7	Sim	160 °C	300 min	5°C/min	Sim	Sim
CuAu8	Sim	160 °C	300 min	5°C/min	Sim	Sim

Obs: **P.V.:** Patamar a 70°C sob vácuo por 30 minutos durante a etapa de formação das sementes; **P.C.:** Patamar de crescimento, correspondente à etapa de formação das “*janus nanoparticles*” e crescimento dos bastões; **P.O.:** Patamar de ordenamento da fase, 280°C por 20 minutos.

Fonte: Autoria própria.

Para a amostra **CuAu8** foi adicionado junto com a solução de precursor de cobre mais 11,4 mL de oleilamina, para promover a diluição do sistema pela metade durante a etapa de crescimento. Ainda, para as amostras **CuAu7** e **CuAu8** o processo de lavagem consistiu em adição de tolueno seguida de centrifugação à 3000 rpm por 2 minutos. O precipitado foi redispersado em hexano e estocado para análises.

II. 3. Resultados e discussão

II. 3.1 Síntese de NPs de ouro

Inicialmente foi realizada a síntese de NPs esféricas como descrito na seção experimental. Na caracterização da amostra **Au1** por MET, Figura 7, foi observado a formação de NPs esféricas com diâmetro médio (DM) de 9,0 nm, e coeficiente de variação (CV) dos diâmetros de 8,18 %, sendo consideradas quase monodispersas, uma vez que podem ser classificadas como monodispersas, amostras de NPs com CV abaixo de 5%, e quase monodispersas amostras com CV entre 5 e 15 %, ⁵³ sendo alcançado neste caso um elevado controle morfológico. Na Figura 7 ainda está apresentado o espectro de extinção, no qual aparece uma banda centrada em 520 nm atribuída à RPSL, como esperado para colóides de NPs esféricas de ouro nesta faixa de tamanho. Como será discutido posteriormente esta amostra foi usada nos estudos de modificação de superfície por ter sido obtida com rigoroso controle morfológico.

Figura 7: a) Imagem de MET da amostra **Au1**; b) Histograma e distribuição de tamanho a partir da análise de MET; c) Espectro de extinção da amostra **Au1**.

Fonte: Autoria própria.

As sínteses **Au2**, **Au3** e **Au4** foram realizadas na tentativa de obter nanobastões de Au, sendo proposto para estas sínteses procedimentos similares ao da amostra **Au1**, porém, como já mencionado na parte experimental, a temperatura de síntese foi 65° C com uma agitação branda, para que o sistema fosse submetido a uma condição de crescimento mais lenta e direcionado, levando em consideração o

mecanismo já discutido anteriormente. Para amostra **Au2** foi usada uma concentração menor de OLA, e para amostra **Au3** a OLA foi usada como solvente, ou seja, o meio de reação com grande quantidade de OLA.

A amostra **Au2** é composta majoritariamente por NPs esféricas com DM de 12,8 nm de acordo com a análise de MET, sendo mostrados na Figura 8a) a imagem de MET e na Figura 8c) o histograma e distribuição de tamanho da amostra **Au2**. No entanto também é possível observar na micrografia a presença de algumas NPs alongadas com a forma que se assemelha a imagem de um “cometa”. Em relação à amostra **Au3**, foi observado no final da síntese que a maior parte do material estava precipitado, então optou-se por realizar o processo de lavagem do sobrenadante e do precipitado separadamente. Na Figura 8b) está apresentada imagem de MET do sobrenadante da amostra **Au3**, sendo observado que é composto de NPs esféricas e de acordo com o histograma e distribuição de tamanho, Figura 8d), as NPs apresentam diâmetro médio de 11 nm.

Figura 8: a) e b) Imagens de MET da amostra **Au2** e do sobrenadante da amostra **Au3**, respectivamente; c) e d) Histograma e distribuição de tamanho a partir da análise das imagens de MET da amostra **Au2** e do sobrenadante da **Au3**, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Imagens de MET do precipitado da amostra **Au3** estão apresentadas Figura 9. Nas imagens é observado a presença de NBs, com diâmetro de espessura (largura) em torno de 11 nm, e comprimento com ampla faixa de variação, sendo marcado na imagem NBs com comprimento de 30 a 540 nm.

Figura 9: Imagens de MET do precipitado da amostra **Au3**, a) e b) com menor e maior magnificação, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de extinção das amostras **Au2** e do sobrenadante da amostra **Au3** estão apresentados na Figura 10a, sendo que, tanto o espectro da amostra **Au2** quanto o espectro do sobrenadante da amostra **Au3** apresentam a banda referente a RPSL em torno de 520 nm, atribuída a NPs esféricas nesta faixa de tamanho, e ainda no caso da amostra **Au2** este resultado indica que é composta majoritariamente por NPs esféricas, uma vez que a análise espectroscópica é mais representativa em relação ao total da amostra que análise por MET. No espectro de extinção do precipitado da amostra **Au3**, apresentado na Figura 10b, contém uma banda em torno de 520 nm e outra banda que inicia a absorção em torno de 800 nm e continua até o final da faixa analisada em 1600 nm. Este comportamento é devido as NPs apresentarem forma de bastões, como discutido no Capítulo I, sendo a primeira banda referente à RPSL transversal e a segunda banda referente a RPSL longitudinal. Ademais, notamos que a banda longitudinal é bastante alargada, isso se deve ao fato de na amostra estarem presentes NBs com grande variação de comprimentos, levando a diferentes razões C/L.

Figura 10: Espectros de extinção: a) dispersões em hexano da amostra Au2 e sobrenadante da amostra Au3, b) dispersão em hexano da amostra Au3.

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar as amostras **Au1** e **Au2**, percebemos que ao submeter o sistema à temperatura mais baixa, agitação branda e maior tempo de síntese, obtém-se algumas NPs alongadas, mesmo diminuindo a quantidade de OLA no meio. E quando aumentamos a quantidade de OLA (amostra **Au3**, OLA como solvente) mantendo as condições de agitação, temperatura e tempo da amostra **Au2**, obtemos grande quantidade de bastões como precipitado no produto final obtido. Estes resultados indicam que o crescimento unidimensional que levam a formação de bastões, neste caso, é preferido com as condições de agitação e temperatura mais brandas, tempo maior, e maior quantidade de OLA.

Como a amostra **Au3** apresentou NBs com diferentes tamanhos, apesar de ter formado grande quantidade deles, realizou-se a síntese **Au4** similarmente a amostra **Au3**, no entanto a quantidade de OLA na mistura de reagentes foi aumentada duas vezes, com intuito de diminuir a concentração do precursor de Au pela metade. Com o resultado foi possível investigar se em uma condição de menor concentração de Au poderia ocorrer um crescimento mais controlado dos NBs, e assim resultar em uma diminuição da dispersão de comprimento dos bastões. Adicionalmente, foram retiradas alíquotas em diferentes intervalos de tempo para observar o crescimento em função do tempo. Após a lavagem de cada alíquota, procedeu-se com uma separação seletiva, centrifugando as dispersões (NPs em hexano) com velocidade de rotação de

3000 rpm por 10 min, então caracterizou o sobrenadante e o precipitado separadamente.

Estas amostras foram caracterizadas primeiramente por espectroscopia na região Uv-Vis-NIR, mostrada na Figura 11. Os espectros dos sobrenadantes das alíquotas, Figura 11a), apresentam uma banda em torno de 520 nm, indicando a presença majoritária de NPs esféricas, enquanto que os espectros dos precipitados das alíquotas, Figura 11b), apresentam tanto a banda em 520 nm quanto uma banda cuja absorção inicia em 800 nm e continua até 1600 nm, comportamento parecido com amostra **Au3**. Comparando os espectros dos precipitados, nota-se que em menores tempo de síntese (3h e 7h), a segunda banda aparece mais intensa sendo um indicio de que nestas amostras apresenta-se NBs de menores comprimentos, uma vez que com maiores tempos de síntese a intensidade é mais baixa, aparentemente, devido ao deslocamento para maiores comprimentos de onda, como resultado de NBs maiores.

Figura 11: Espectro de extinção das alíquotas retiradas em função do tempo: a) espectros dos sobrenadantes das alíquotas; b), espectros dos precipitados das alíquotas.

Fonte: Autoria própria.

Para observar a morfologia deste material, o mesmo foi caracterizado por MET, tomando o precipitado das alíquotas separadas em 3h, 7h e 24h, e as imagens estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12: Imagens de MET dos precipitados da amostra **Au4** referentes às alíquotas recolhidas nos tempos de a) 3h, b) 7h e c) 24h.

Fonte: Autoria própria.

Nas imagens de MET da Figura 12 pode ser observado a presença de NBs similar aos da amostra **Au3**, sendo que, é ainda possível notar a presença de nanofios ultrafinos com espessura em torno de 1,5 nm e comprimentos da ordem de micrometros. Em relação ao controle sobre o crescimento dos bastões, a diminuição da concentração do precursor de Au não surtiu controle positivo comparado a amostra **Au3**. Tal observação é baseada no fato de que tanto a banda alargada em maiores comprimentos de onda quanto as imagens de MET mostraram que as amostras apresentam dispersão de tamanho. Em relação ao tempo de síntese, observa-se que com três horas nas condições estabelecidas, já ocorre a formação dos NBs. Esperava-se que com maiores tempos de reação houvesse um crescimento mais homogêneo dos NBs, levando ao aumento da quantidade formada e ao maior controle na dispersão de tamanho. No entanto com as análises de MET realizadas não se pode afirmar uma possível tendência, mesmo observando alguns NBs maiores em maiores tempos, pois a grande dispersão de comprimento apresentada por todas as alíquotas dificulta estabelecer uma correlação coerente. Cabe ressaltar que a análise espectroscópica, como discutida anteriormente indica que com maiores tempos de reação, maiores quantidades de bastões com comprimentos maiores são formados. Ainda em relação ao tempo de síntese, foi observado visualmente uma maior quantidade de precipitado formado nos maiores tempos de síntese, em outras palavras maior tempo de síntese leva a formação de maior quantidade de NBs, mas não contribui para uma amostra morfologicamente mais homogênea.

Outra sequência de estudo foi realizada para investigar a influência da presença de TEA na formação dos NBs. Esta molécula tem como característica quando comparada com a OLA de ser uma amina terciária com três grupos etílicos ligados ao nitrogênio, os quais deixam as vizinhanças do átomo de nitrogênio mais volumosa (estruturas ilustradas no Apêndice B). Essa característica poderia imprimir um comportamento tal que, as moléculas ao se ligarem à superfície das NPs de ouro, pudessem influenciar no empacotamento das moléculas de OLA presentes no meio de reação, o que em hipótese alteraria a dinâmica de crescimento dos NBs.

Mesmo que os resultados anteriores obtidos para as amostras sintetizadas apenas na presença de OLA mostraram que a formação de NBs está associada a presença de grande quantidade de OLA no meio de reação, optou-se por realizar primeiramente as sínteses com menores concentrações de OLA e TEA. A escolha se justifica no fato de tentar verificar se com a presença de TEA esta tendência também era seguida e na tentativa de ampliar a compreensão de um possível mecanismo ou estabelecer uma tendência da ação das moléculas de OLA como moldes para a formação dos NBs.

Assim, a amostra **Au5** foi sintetizada usando a quantidade total de surfactantes igual a amostra **Au1**, mas na proporção TEA:OLA de 1:1. A síntese permaneceu a 65 °C por 72 h com agitação branda na tentativa de promover um crescimento lento, condição que levou a formação de NBs nas amostras usando somente OLA. A amostra **Au6**, foi sintetizada com as mesmas quantidades de reagentes da amostra **Au5**, mas a mistura de reação permaneceu em um patamar de 80°C por 1 hora, para que se formasse primeiramente maior quantidade de núcleos, e então a temperatura foi baixada para 65°C e mantida por 48 horas. Para a amostra **Au7** foram mantidas as condições experimentais utilizadas para a amostra **Au6**, sendo dobrada a quantidade de TEA (proporção TEA:OLA de 2:1) e mantendo a temperatura de síntese em 65°C por 24 horas.

Estas amostras foram primeiramente caracterizadas por espectroscopia na região do Uv-Vis-NIR, Figura 13. Nos espectros das amostras é verificado apenas a presença da banda próxima a 520 nm, indicando que o material obtido é majoritariamente composto de NPs esféricas. Então realizou-se a caracterização por MET para investigar as características morfológicas das NPs sendo as imagens de MET apresentadas na Figura 14. Nas imagens da Figura 14, pode-se observar presença majoritária de NPs esféricas com diâmetros próximos a 10 nm, como era

esperado pelos dados obtidos na espectroscopia UV-Vis-NIR. Entretanto, pode ser observado, também, a presença de NFs ultrafinos.

Figura 13: Espectros de extinção das amostras **Au5**, **Au6** e **Au7**.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14: Imagens de MET e distribuições de tamanhos: a) e d) amostra **Au5**, b) e e) amostra **Au6**, c) e f) amostra **Au7**.

Fonte: Autoria própria.

Ainda, usando TEA no meio de síntese foi realizado um experimento adicional com grande quantidade dos surfactantes na mistura dos reagentes, onde o solvente foi constituído apenas pela mistura de OLA e TEA (8 e 4 ml, respectivamente) similar a síntese **Au3** em que foi utilizada 12 mL de OLA pura como solvente. Para esta amostra, **Au8**, foram retiradas alíquotas durante o tempo de reação de 24, 48, e 72 horas a 65 °C. As alíquotas foram lavadas com adição de isopropanol seguida de centrifugação a 9000 rpm com descarte do sobrenadante e o material resultante foi redisperso em hexano e estocado. Mesmo após o procedimento de lavagem, foi notado que após 24 horas que as diferentes alíquotas permaneceram em repouso, formou-se um precipitado no fundo do recipiente de todas alíquotas. Esse precipitado foi separado do sobrenadante e, então, optou-se por promover a separação do precipitado obtido através de uma separação seletiva, onde o mesmo foi ressuspenso em hexano e centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos e descartando o sobrenadante. O precipitado e sobrenadante das alíquotas antes da separação seletiva, ou seja, formados logo após a amostra permanecer em repouso por 24 horas em hexano, foram caracterizados por espectroscopia no UV-Vis-NIR, sendo os resultados dos espectros de extinção mostrados na Figura 15. Nos espectros dos sobrenadantes está presente a banda em torno de 520 nm, que é atribuída à RPSL de NPs esféricas, enquanto que para os precipitados é observado, além da banda em 520 nm, também um a banda alargada que se inicia próximo a 850 nm e continua aumentando a intensidade até o final da região analisada em 1600 nm, similar ao observado para a amostra **Au4**, sendo, a priori, atribuída a provável presença de bastões. Ainda pode ser observado no espectro da alíquota em 24 horas, que a segunda banda se apresenta mais intensa quando comparada as alíquotas com mais tempo, e próxima de um máximo na banda em 1600 nm. Este comportamento indica que houve a formação de NBs com comprimentos menores, comparados às amostras de NBs obtidas anteriormente, indicando uma melhoria em relação ao controle sobre o crescimento dos NBs.

Figura 15: Espectros de extinção das alíquotas da amostra **Au8** retiradas com 24 h, 48h e 72h, a) e b) referentes aos espectros dos sobrenadantes e precipitado, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

O precipitado separado após as 24 horas de repouso e selecionado na centrifugação seletiva, foi caracterizado por MET, para investigar melhor a morfologia deste material. Na imagem de MET, Figura 16, se pode observar a presença de NBs, com espessuras próximas de 14 nm, e comprimento que variam de 70 a 250 nm. Ainda, pode se observar na imagem que as extremidades dos bastões são mais largas (similares à “halteres”), como se fossem originados de NPs esféricas. Aparentemente, a formação dos bastões ocorre através do crescimento em uma das faces das esferas. Corroborando essa observação, também se nota que junções entres dois bastões, circulosados em vermelho na imagem da Figura 16a), são constituídas por NPs esféricas, sugerindo que o crescimento se deu em duas faces, formando uma nanoestrutura como se fosse um “cotovelo”. Esse resultado é equivalente a formação de nanopartículas trípode e tetrápode e, em concordância com os resultados relatados na literatura de que nanocristais metálicos apresentam, preferencialmente, a face (111) exposta como cristais octaédricos truncados.⁵⁴⁻⁵⁶

Figura 16: Imagens de MET do precipitado da alíquota retirada no tempo de 24h.

Fonte: Autoria própria.

Estes resultados mostram que o uso de TEA não dificulta ou compromete a formação dos NBs nas condições estudadas, e permitiu uma melhora sob o controle do crescimento dos NBs, apesar de não ter sido alcançado um rigoroso controle, como desejado, sobre o crescimento e formação dos NBs. Em linhas gerais, o grupo mais volumoso na molécula utilizada como uma espécie de cosurfactante, parece auxiliar na diminuição do comprimento dos nanobastões. Aparentemente, o efeito associado entre OLA e TEA sugere uma competição entre as interações de cadeia lateral e, grupo “cabeça” e adsorção preferencial, o qual não pode ser controlado ou avaliado de forma simples, mas exige avaliação mais detalhada com pequenas variações de concentração no meio de reação afim de tentar estabelecer alguma correlação efetiva.

Com intuito de verificar o efeito da presença de uma segunda molécula agindo como um cosurfactante de cadeia menor comparada à OLA, foi testada a presença de HXA no meio de reação. O uso da HXA foi planejado pelo fato de ser uma amina primária de cadeia curta comparada a OLA, e assim estaríamos investigando se ela poderia influenciar na interação lateral das moléculas de OLA, e alterar a dinâmica de formação de NBs. A amostra **Au9** foi obtida usando menores quantidades de surfactantes na mistura de reação, sob condições similares a amostra **Au6**, porém substituindo TEA por HXA, enquanto que a amostra **Au10** foi realizada usando uma mistura de OLA (8mL) e HXA (4mL) como solvente, similar a amostra **Au8**. A amostra

Au10, após o processo de lavagem e estocagem em hexano, precipitou completamente em 24 horas de repouso. Desta forma, para proceder a caracterização, a mesma foi redispersa adicionando 100 μL de OLA e permanecendo em banho de ultrassom por 10 minutos. Após a redispersão realizou-se a separação seletiva centrifugando a suspensão coloidal a 3000 rpm por 10 minutos e separando o sobrenadante do precipitado, os quais foram analisados separadamente.

As amostras **Au9** e **Au10** foram caracterizadas por espectroscopia nas regiões do UV-Vis-NIR, sendo os espectros de extinção apresentados na Figura 17. Os espectros da amostra **Au9** e do sobrenadante da amostra **Au10** apresentam a banda em torno de 520 nm correspondente a RPSL de NPs esféricas. Por outro lado, o espectro do precipitado da amostra **Au10** apresenta uma banda deslocada para 540 nm e com grande alargamento, comportamento este, geralmente está associado à formação de agregados.^{33, 34, 57}

Figura 17: Espectros de extinção: a) amostra Au9, b) espectros dos sobrenadante e precipitado da amostra Au10.

Fonte: Autoria própria.

Nas imagens de MET, Figura 18, é possível verificar a presença de NPs esféricas e facetadas e algumas NPs alongadas para a amostra **Au9**, sendo notados tamanhos variados, de 10 até 30 nm para NPs esféricas. Para a amostra **Au10**, é observado NPs esféricas e bastões em elevado grau de agregação, corroborando o resultado da análise espectroscópica. Em relação ao efeito da HXA sobre a formação de bastões, pode-se dizer, comparando-se os resultados apresentados com àqueles das sínteses usando TEA ou somente com OLA, que ela leva a obtenção de menor

quantidade partículas alongadas em condições similares. Esse fato é evidenciado pelos resultados da espectroscopia UV-Vis-NIR que mostram apenas a banda ao redor de 520 nm para esses sistemas. Isso nos leva a acreditar que a presença da HXA dificulta a interação lateral das moléculas de OLA na superfície das NPs, ou que na proporção utilizada, por ser uma molécula menor e de maior mobilidade, interage inicial e preferencialmente, ao núcleo metálico recém-formado. Essa interação não colabora para a formação ou ajuste do molde molecular de crescimento, dificultando a formação de materiais alongados.

Ainda, a formação de agregados na amostra **Au10** fortalece a proposta de que a maioria das moléculas ligadas na superfície das NPs são de HXA. Comparativamente a OLA, as moléculas de HXA possuem cadeia carbônica curta. Assim, as NPs conseguem aproximar-se a uma distância suficiente para as forças atrativas se sobreporem aos efeitos estéricos esperados para moléculas de cadeia longa e, assim, perderem a estabilidade coloidal, resultando na formação de agregados.⁵⁸

Figura 18: Imagens de MET: a) amostra **Au9**, b) amostra **Au10** (precipitado).

Fonte: Autoria própria.

Como descrito na seção experimental, foi verificado a influência da presença de álcool oleico no meio de reação, sendo que para isto foram realizados dois experimentos. A amostra **Au11** foi sintetizada usando uma mistura de OLA e ALO

(8mL e 4mL, respectivamente) como solvente e permaneceu 24 h à 65°C. No final da síntese observou-se a formação de um precipitado no fundo e que a suspensão também apresentava coloração. Desta forma, realizou-se os processos de lavagem e de caracterização separadamente para as porções denominadas de sobrenadante (Sb) e precipitado (Pc). Na Figura 19 estão apresentados os espectros de extinção do precipitado e do sobrenadante, sendo observado uma banda em torno de 520 nm para o sobrenadante relativo a banda RPSL de NPs esféricas. No espectro do precipitado da amostra, entretanto, está presente uma banda de baixa intensidade em torno de 520 nm e outra que se inicia em 800 nm e continua até 1600 nm, sugerindo a formação de NBs. Cabe ressaltar que esse comportamento é similar ao já reportado e discutido para as amostras anteriores nas quais foram obtidas NBs com diferentes comprimentos. Nas imagens de MET, apresentadas na Figura 20, é possível observar que o precipitado é composto majoritariamente de NBs, em concordância com o sugerido pela análise espectroscópica. Em média, os NBs apresentam espessuras em torno de 13 nm e diferentes comprimentos. Aqui também, como ocorreu com a amostra **Au8**, é observado a união de alguns bastões por meio de NPs esféricas, como já discutido anteriormente.

Figura 19: Espectros de extinção da amostra Au11: a) sobrenadante; b) precipitado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Imagens de MET do precipitado da amostra Au11, a) e b) com menor e maior magnificação, respectivamente.

Fonte: Autoria própria

Para a amostra **Au12** foi usado o dobro da mistura de solvente (16mL de OLA e 8mL de ALO) diminuindo assim pela metade a concentração do sal de ouro. Para esta síntese foram retiradas alíquotas com 2h, 3h, 9h e 24h de reação e cada uma destas alíquotas foi lavada adicionando isopropanol seguida de centrifugação com descarte do sobrenadante e então, dispersada em hexano. Após o processo de purificação das alíquotas recolhidas durante a síntese, as mesmas permaneceram estocadas para serem devidamente caracterizadas. Entretanto, após 24 horas de repouso (bancada), observou-se a formação de precipitado em todas alíquotas. Assim, optamos por promover a separação dos precipitados e dos sobrenadantes em cada alíquota e caracteriza-los separadamente. Na Figura 21 estão apresentados os espectros de extinção da dos precipitados e dos sobrenadantes das alíquotas. Para os sobrenadantes é observada a presença da banda em torno de 520 nm, referentes à RPSL de NPs esféricas, comprovadas por análise por MET (dados não mostrados por não acrescentarem novas informações). Os espectros dos precipitados apresentam o perfil das bandas esperadas para partículas tipo bastões, com a banda em torno de 520 nm referentes a ressonância plasmon transversal e a banda plasmon longitudinal que se inicia próximo a 800 nm seguindo a extinção até o limite de comprimento de onda analisada. Na Figura 22 estão apresentadas as imagens de MET do precipitado das alíquotas retiradas em 2h, 3h e 24h, sendo observada a

formação de NBs para todas alíquotas. É importante notar, portanto, que a formação dos NBs parece ocorrer desde o início da síntese, sugerindo uma etapa inicial de formação de nanopartículas esféricas que iniciam um processo de crescimento preferencial após a fase de nucleação. Os NBs possuem espessura próxima a 8 nm, e diferentes comprimentos, como obtido em amostras já discutidas anteriormente. A morfologia dos NBs obtidos não foi significativamente alterada em função do tempo de reação, no entanto pode-se observar visualmente que houve maior quantidade de precipitado formado com aumento do tempo de síntese.

Embora seja difícil estabelecer um valor médio referente ao comprimento dos NBs para as diferentes alíquotas analisadas por MET, uma análise comparativa entre as imagens e os dados espectrais sugerem que até 9 horas de reação, esses valores estariam relativamente próximos. O espectro apresentado na Figura 21b para a alíquota após 24 horas de reação indica um possível crescimento do comprimento dos NBs, sugerido pela diminuição da intensidade da banda em 1600 nm. O perfil da banda parece mostrar maior alargamento e deslocamento do máximo de absorção para valores maiores de comprimento de onda comparadas demais amostras, comportamento similar à amostras anteriores nas quais foram analisadas os espectros em função do tempo de síntese.

Figura 21: Espectros de extinção das alíquotas da amostra Au12: a) sobrenadante; b) precipitados.

Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Imagens de MET dos precipitados das alíquotas da amostra Au12: a) 2 horas; b) 3 horas e c) 24 horas.

Fonte: Autoria própria.

Também foram realizadas análises de DRX de algumas das amostras de nanomateriais de ouro discutidas acima. Na Figura 23 está apresentado o difratograma experimental da amostra **Au1**, a curva calculada pelo método de Rietveld, sendo ainda apresentados na Tabela 4 os parâmetros do refinamento. A fase obtida foi a fase *fcc* (do inglês, *face-centered cubic*), como esperado, pois esta fase é a mais estável e comum para o ouro metálico.

Figura 23: Análise de DRX da amostra **Au1**: dados experimentais e refinamento.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4: Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada da amostra **Au1**.

Rexp	Rwp	R-Bragg	GOF
5,39	8,02	1,17	1,49

Fonte: Autoria própria.

Nas Tabelas 5 e 6, estão apresentados os dados cristalográficos do padrão *fcc* do ouro metálico (JCPDS 4-784) e do resultado do refinamento, respectivamente. Ao comparar os dados é observável que os valores das distâncias interplanares e de posição em 2θ dos picos referentes às reflexões dos planos cristalográficos apresentam valores muito próximos, mostrando que a amostra obtida está de acordo com a fase *fcc* esperada.

Tabela 5: Compilação dos dados cristalográficos da fase *fcc* do ouro retirados do padrão JCPDS 4-784.

Índices de Miller (hkl)			Distância interplanar (<i>d</i>) / nm	2θ / graus
1	1	1	0,2355	38,19
0	0	2	0,2039	44,39
0	2	2	0,1442	64,54
3	1	1	0,1230	77,51
2	2	2	0,1177	81,75

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Compilação dos dados cristalográficos da fase *fcc* resultantes do refinamento da amostra **Au1**.

Índices de Miller (hkl)			Distância interplanar (<i>d</i>) / nm	2θ / graus
1	1	1	0,236	38,12
0	0	2	0,204	44,31
0	2	2	0,144	64,46
3	1	1	0,123	77,42
2	2	2	0,118	81,56

Fonte: Autoria própria.

Na análise de DRX do precipitado da amostra **Au3** (composto de NBs), notamos a presença de picos não referentes aos da fase *fcc*, indicando a possibilidade da presença de uma segunda fase identificada, posteriormente, como *hcp* (do inglês,

hexagonal close-packed). Na Figura 24 estão apresentados os difratogramas com os dados experimentais e calculados usando o método de Pawley e na Tabela 7 estão compilados os parâmetros obtidos do refinamento. Foi utilizado o método de Pawley para o refinamento, pois com ele é possível proceder o refinamento sem a necessidade de utilização de um padrão cristalográfico estabelecido. No método de Rietveld, por exemplo, se faz a entrada de parâmetros de referência através das fichas cristalográficas dos padrões já estabelecidos na literatura. Assim, com o método de Rietveld, são utilizados os valores das intensidades e das posições dos picos de difração da fase conhecida como parâmetros. É comum, portanto, quando se tem uma fase desconhecida, realizar um refinamento usando Pawley e depois um segundo passo usando Rietveld.⁵⁹

Figura 24: Análise de DRX do precipitado da amostra **Au3**: dados experimentais e refinamento.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7: Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada para a amostra **Au3**.

Rexp	Rwp	R-Bragg (hcp)	R-Bragg (hcp)	GOF
5,01	8,78	1,06	0,74	1,75

Fonte: Autoria própria.

Os dados cristalográficos obtidos pelo refinamento estão apresentados nas tabelas 8 e 9 para a fase *fcc* e *hcp*, respectivamente. Ao compararmos os dados

cristalográficos da fase *fcc* obtida, Tabela 8, com os dados do padrão, Tabela 5, notamos que os dados do refinamento são bem próximos do padrão.

Tabela 8: Compilação dos dados cristalográficos da fase *fcc* resultantes do refinamento do sobrenadante da amostra **Au3**.

Índices de Miller (hkl)			Distância interplanar (<i>d</i>) / nm	2 θ / graus
1	1	1	0,236	38,23
0	0	2	0,204	44,43
0	2	2	0,144	64,65
3	1	1	0,123	77,66
2	2	2	0,118	81,82

Fonte: Autoria própria.

No caso da fase *hcp* do ouro, encontram-se poucos trabalhos na literatura sobre este material. Assim, ao buscarmos referência sobre os dados cristalográficos deste material na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database-ICSD* encontramos somente uma referência, sendo esta, um estudo teórico realizado por R. Ahuja *et.al*⁶⁰. Neste trabalho os autores realizam um estudo de transição de fase do ouro *fcc* para *hcp*, induzida por elevadas pressões usando um método *ab initio* para os cálculos, mostrando que a transição ocorre em pressões acima de 241 GPa. Os parâmetros de rede apresentados no code_ICSD nº 248472, deste trabalho são $a(\text{\AA}) = 2.2695$, $b(\text{\AA})=2.2695$ e $c(\text{\AA})=3.6992$, enquanto que os parâmetros obtidos em nosso material pelo refinamento são $a(\text{\AA}) = 2.8769$, $b(\text{\AA}) = 2.8769$, e $c(\text{\AA}) = 4.8507$. Comparando os valores dos parâmetros de rede do trabalho de Ahuja com os obtidos para a amostra sintetizada em nosso trabalho, observa-se que os valores obtidos aqui são maiores, indicando uma célula unitária mais aberta. Provavelmente tal efeito se deve ao fato que nosso material foi sintetizado sobre pressão ambiente, enquanto o cálculo de Ahuja foi realizado simulando elevadas pressões, comprimindo a rede cristalina para induzir a transição de fase.

Tabela 9: Compilação dos dados cristalográficos da fase *hcp* resultantes do refinamento do sobrenadante da amostra **Au3**.

Índices de Miller (hkl)			Índices de Miller-bravais (hkil)				Distância interplanar (<i>d</i>) / nm	2 θ / graus
0	1	0	0	1	-1	0	0,249	36,11
0	0	2	0	0	0	2	0,242	37,13
0	1	1	0	1	-1	1	0,222	41,79
0	1	2	0	1	-1	2	0,174	52,76
1	1	0	1	1	-2	0	0,144	64,94
0	1	3	0	1	-1	3	0,136	69,41
0	2	0	0	2	-2	0	0,125	76,62
1	1	2	1	1	-2	2	0,124	77,24
0	0	4	0	0	0	4	0,121	79,11
0	2	1	0	2	-2	1	0,121	79,59
0	2	2	0	2	-2	2	0,111	88,36

Fonte: Autoria própria.

No trabalho de Huang et. al,⁶¹ os autores mostram a obtenção de nanofolhas (traduzido inglês, *nanosheets*) finas de ouro na fase *hcp* depositados na superfície de óxido de grafeno. A análise de DRX do material mostra, assim como nos nossos resultados, uma mistura de fase *hcp* com *fcc*. Entretanto, os autores realizaram análise por HRTEM e SAED das nanofolhas individuais e mostraram a presença da fase *hcp* pura, concluindo que a fase *fcc* presente no resultado de DRX se deve a presença de NPs esféricas no material. O meio de reação utilizado no trabalho continha o precursor de ouro (HAuCl₄), hexano, etanol, oleilamina e óxido de grafeno. No artigo, os autores relacionam a presença do óxido de grafeno na formação da nanofolha, e a estabilização da fase *hcp* é discutida em termos de efeitos de superfície. Em outro trabalho de Huang et. al,⁶² é mostrada a transição de fase *hcp* para *fcc* induzida pela modificação de superfície das nanofolhas. A modificação é realizada pela substituição da oleilamina inicialmente presente na superfície das nanofolhas por octadecanetiol e a transição de fase é atribuída devido à ligação covalente S-Au na superfície no material. Sendo para os autores, a ligação S-Au favorece a formação de sítios com maior número de coordenação, como por exemplo os que ocorrem na fase *fcc* (100).

Importante discutir aqui os efeitos da falha de empilhamento atômico (do inglês, “*stacking fault effect*”) que consiste em diferentes empacotamentos numa mesma estrutura cristalina. Duas camadas atômicas A e B são idênticas em cristais com estruturas *fcc* e *hcp*, sendo que o empacotamento na direção $[100]_h$ em uma estrutura *hcp* é do tipo ABAB. Quando uma terceira camada é rotacionada em 60° , o empacotamento passa a ser do tipo ABC, que é o empacotamento de uma fase *fcc* na direção $[111]$,⁶³ estes empacotamentos estão ilustrados na Figura 25. Assim estes tipos de empacotamentos podem estar presentes em um mesmo cristal, sendo identificado alguns em materiais em nanoescala.^{64, 65}

No difratograma apresentado na Figura 24, percebemos que o pico referente ao plano $(200)_h$ está deslocado $1,1^\circ$ em 2θ comparado ao pico referente ao plano $(111)_f$. Como teoricamente estes planos seriam equivalentes, uma vez que a diferença entre eles é uma questão de empacotamento, esta pequena diferença pode estar relacionada justamente à presença de uma falha de empacotamento, assim indicando que nosso material apresenta as duas fases em um mesmo cristal.

Figura 25: Ilustração de empacotamentos ABC para uma estrutura *fcc*, e ABAB para uma estrutura *hcp*.

Fonte: N. A. Mahynski, et al (2014).⁶³ (Adaptado)

Caracterizamos por DRX o precipitado da amostra **Au11**, e obtivemos o resultado similar ao da amostra **Au3**, discutido acima. A Figura 26 mostra os difratogramas experimental e calculado, enquanto que os parâmetros do refinamento estão apresentados na Tabela 10. Os parâmetros de rede obtido para a fase *hcp* foram $a(\text{\AA}) = 2.8627$ $b(\text{\AA}) = 2.8627$, e $c(\text{\AA}) = 4.8050$, que estão muito próximos dos obtidos para amostra **Au3**. Indicando que o uso de álcool oleico como segundo surfactante na síntese não altera a estrutura cristalina do material.

Figura 26: Análise de DRX do precipitado da amostra **Au11**: dados experimentais e refinamento.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10: Valores dos parâmetros referentes a qualidade da curva calculada para a amostra **Au11**.

R _{exp}	R _{wp}	R-Bragg (hcp)	R-Bragg (fcc)	GOF
6,18	11,15	1,31	0,95	1,81

Fonte: Autoria própria.

A indexação dos anéis de difração de elétrons da SAED (Figura 27 e Tabela 11) não nos permitiu afirmar com segurança se tratar do padrão de difração da fase *fcc* ou da mistura de ambas as fases. Alguns planos cristalográficos apresentam distâncias interplanares muito próximas para ambas as fases. Um outro aspecto que precisa ser levado em consideração neste caso, é o de que os valores das distâncias interplanares para a fase *hcp* foram obtidos através dos dados de refinamento da difração de raios X. Mesmo que o refinamento tenha sido considerado satisfatório, com valores de R_{exp} e R_{wp} de 6,18 e 11,15, respectivamente, há um erro desvio intrínseco embutido nos resultados finais. Esse erro, propagado para os valores dos parâmetros de rede da célula unitário gera pequenas variações nos valores de distância interplanares. Desta forma, alguns anéis observados no padrão SAED podem ser associados à planos de ambas as fases. Uma vez que os dados de DRX mostram evidências da presença da fase *hcp* nos NBs, uma análise mais cuidadosa

e elaborada por MET deve ser realizada. Por exemplo, obter imagens de HRTEM para diferentes nanopartículas individuais a fim de indexar os planos atômicos observados e, também, resultados de SAED reposicionando a amostra em diferentes eixos de zona. O conjunto dessas análises nos permitirá mostrar a concordância entre os dados de difração eletrônica e de raios X com maior segurança.

Figura 27: Análise de SAED do precipitado da amostra Au11.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 11: Atribuições dos anéis obtidos na análise de SAED do precipitado da mostra **Au11**.

	A	B	C	D	E
$d_{(hkl)} / \text{nm}$	0,234	0,148	0,126	0,119	0,094
$(hkl)_{fcc}$	(111)	(220)	(311)	(222)	(331)
$(hkil)_{hcp}$	-	(11-20)	(02-20)	(0004)	-

Fonte: Autoria própria.

Em suma, diferentemente dos trabalhos de Fan et al,^{62, 65} e Huang et al,^{61, 64} que descrevem obtenção de nanomateriais achatados muito finos de ouro com a fase *hcp* como, nanofolhas e nanofitas nossos resultados mostram a presença de bastões com espessura próximos a 12 nm apresentando *hcp* nos materiais. Esta estrutura combinação de estrutura cristalina e morfologia diferenciada possibilita futuras

investigações tanto para melhor compreender o material, como também avaliar suas propriedades elétricas, óticas e catalíticas.

II. 3.2 Síntese de NPs de prata

As sínteses de NPs de prata foram realizadas usando um método similar à síntese de NPs de ouro esféricas (**Au1**). Na Figura 28, estão mostradas as imagens de MET e os histogramas referentes às medidas de diâmetro para as amostras **Ag1** (a, d), **Ag2** (b, e) e **Ag3** (c, f). Para a amostra **Ag1** observa-se que o material obtido é composto de NPs esféricas com diâmetro ao redor de 13 nm, e também de núcleos menores com diâmetros de aproximadamente de 3 nm. Esta síntese foi realizada com alta concentração do precursor metálico, assim uma possível explicação para a presença de duas populações de tamanho, seria que devido à alta concentração do precursor metálico não ocorreu separação suficiente entre os estágios de nucleação e crescimento no processo de formação das NPs. Assim, enquanto parte das NPs já estavam formadas, o processo de formação de novos núcleos estaria ocorrendo de forma simultânea.⁶⁶ Para investigar se a presença de duas populações está relacionada à alta concentração do precursor de prata foi realizada a síntese **Ag2**, diminuindo a quantidade do precursor de prata pela metade. Na análise por MET não é possível observar a presença de duas populações de tamanho, e ainda, observa-se que os diâmetros das NPs estão em uma faixa de tamanho menor comparada à amostra **Ag1**. Adicionalmente, foi investigada a influência do precursor metálico, através da síntese da amostra **Ag3** com AgNO_3 em lugar do AgAc . Em alguns testes preliminares para a síntese das nanopartículas de prata metálica realizados no laboratório, foi observada uma mudança inicial de coloração da mistura de reação de incolor para amarelo em temperatura próxima a 100°C. Essa mudança de coloração, segundo o exposto na literatura indica a formação de NPs de Ag tornando a solução amarela (devido à RPSL) a partir da redução dos íons Ag^+ que são incolor em solução.^{67, 68} Assim optou-se em realizar a síntese a 120°C ao invés de 150° como nas sínteses anteriores. O resultado da análise por MET, Figura 28, mostra a formação de NPs esféricas com diâmetros na faixa entre 3 e 13 nm, resultado similar à amostra

Ag2, porém com uma diminuição do CV de 31,15 % para 26,51 %, quando comparadas as amostras **Ag2** e **Ag3**, respectivamente.

Figura 28: Imagens de MET das amostras a) **Ag1**, b) **Ag2** e c) **Ag3** e seus respectivos histogramas de distribuições de tamanhos a partir da medida dos diâmetros das NPs obtidas por MET, respectivamente para as amostras d) **Ag1**, e) **Ag2** e f) **Ag3**.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de extinção das amostras estão apresentados na Figura 29a. As bandas referentes à RPSL das amostras **Ag1**, **Ag2** e **Ag3** estão centradas em 405, 430 e 420 nm, respectivamente, sendo esperado que para NPs esféricas de prata a banda se localize região do espectro em torno de 420 nm. No trabalho de Peng, S. et al,⁶⁹ é discutido que a dependência da RPSL com o tamanho para NPs de pratas, abaixo de 20 nm, podem apresentar comportamento diferenciado, no qual ao diminuir o tamanho das NPs a partir de 20 nm para 12 nm, ocorre um *blue-shift* (deslocamento para maiores energias ou menores comprimentos de onda) do máximo da banda de adsorção. Diminuindo ainda mais o tamanho das NPs, segundo os autores, inicia-se um *red-shift* (deslocamento para menores energias ou maiores comprimentos de onda) da banda RPSL, como mostrado na Figura 29b. Assim, baseando no estudo de Peng, e como as amostras apresentam NPs na faixa de tamanho de 2 nm e próximos de 20 nm, não é possível extrair mais informações dos espectros de extinção.

Figura 29: a) Espectros de extinção das amostras **Ag1**, **Ag2** e **Ag3**, respectivamente em preto, vermelho e azul; b) Gráfico mostrando a dependência da banda plasmon em relação ao diâmetro das NPs, para NPs menores que 20 nm.

Fonte: a) Autoria própria; b) Peng, S., *et al.*, 2010. ⁽⁶⁹⁾

Ainda foram realizadas tentativas de obter NBs de prata, similar aos sistemas realizados para o ouro, mas as tentativas resultaram em materiais polidispersos e de formas variadas. Assim os dados não foram apresentados, visto que não acrescentariam informações significativas.

II. 3.3 Síntese de NPs de composição AuCu_3

Inicialmente, como já mencionado na parte experimental, foi realizada a síntese de NPs na fase AuCu_3 reproduzindo o procedimento descrito na literatura,⁵² amostra **CuAu1**. A repetição do procedimento teve como objetivo observar o comportamento da síntese em detalhes a fim de promover modificações para a obtenção dos sistemas com possíveis propriedades desejadas nesse trabalho. Na Figura 30 são mostrados o espectro de extinção região do UV-Vis-NIR e o difratograma de raios X, a) e b) respectivamente, da amostra **CuAu1**. No difratograma é possível observar a presença da fase cúbica de composição AuCu_3 (padrão JCPDS 35-1357) como citada no artigo de referência. Entretanto no espectro de extinção a banda referente à RPSL encontra-se centrada em 560 nm, enquanto que no trabalho de referência a banda está

centrada em 781 nm, a qual é atribuída à RPSL longitudinal nos NBs. Assim a análise espectroscópica sugere que não teria ocorrido a formação de NBs, conforme descrito pelos autores.

Figura 30: a) Espectro de extinção da amostra **CuAu1**; b) Difratoograma de raios X da amostra **CuAu1**, e o padrão JCPDS 35-1357.

Fonte: Autoria própria.

Deste modo, para verificar se houve formação de nanobastões, foi realizada a análise por MET, sendo observado que o material obtido é, na verdade, uma mistura composta de NPs esféricas e bastões, Figura 31a. Na Figura 31b, está mostrada a imagem de MET de uma região da amostra onde ocorreu grande concentração dos NBs. O comprimento e largura dos bastões foram medidos e calculada a razão C/L (comprimento/largura) para NBs individuais. Os histogramas das medidas são mostrados na Figura 28d-f, respectivamente para as medidas de comprimento, largura e razão C/L. De acordo com os resultados mostrados pelos histogramas de distribuição de tamanho, se observa que a maioria dos bastões possui uma razão C/L entre 2,5 e 3,5, enquanto que no artigo de referência as condições usadas levariam a obtenção de bastões monodispersos com razão 4.

Figura 31: Imagens de MET da amostra **CuAu1**: a) região de mistura de esferas e bastões, b) região de concentração de bastões; d), e) e f) são os histogramas referente ao comprimento, largura e razão C/L dos bastões, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que a análise por MET mostrou a presença de bastões na amostra, optou-se em realizar um procedimento de separação do material, conforme descrito na seção experimental. Cabe ressaltar, que embora tenha sido rigorosamente seguido o procedimento experimental da literatura para a amostra **CuAu1** resultando na mistura de formas esféricas e de bastões, os autores em momento algum no trabalho relatam a utilização de procedimentos de separação seletiva. Os materiais separados foram analisados por espectroscopia de UV-Vis-NIR, Figura 32. Uma pequena quantidade do material que precipitou no processo de separação por centrifugação, denominada de amostra **CuAu1P**, apresenta duas bandas de absorção centradas em 560 e 766 nm, respectivamente. A banda em 560 nm é atribuída à ressonância plasmon de esferas e/ou a ressonância transversal de bastões, enquanto que a banda em 766 nm pode ser atribuída à ressonância plasmon longitudinal nos bastões. O material do sobrenadante, **CuAu1S**, apresentou somente a banda em 560 nm,

sugerindo que a separação foi bem sucedida. Para complementar os dados espectroscópicos, foram realizadas as análises por MET, sendo observado que houve separação dos materiais como mostrado nas Figura 33 a e b, e as quais correspondem às frações **CuAu1P** e **CuAu1S**, respectivamente. Mesmo que seja possível observar algumas NPs esféricas na amostra **CuAu1P** e alguns nanobastões na amostra **CuAu1S**, é evidente que a maior parte do sistema foi separado sugerindo que uma separação efetiva pode ser obtida através do ajuste das condições de solvente, tempo e velocidade utilizadas durante a centrifugação. Cabe aqui ressaltar que o sinal espectroscópico corresponde à resposta física macro do sistema, enquanto que a microscopia corresponde a uma pequena porção da amostra, assim o sinal espectroscópico pode, em linhas gerais, ser considerado mais representativo. Sendo obtido pouco material precipitado para a fração denominada de **CuAu1P**, quando comparada ao total da amostra **CuAu1**, torna-se compreensível que não foi observado o sinal dos bastões no espectro antes da separação, pois a grande maioria do material obtido na síntese são esferas.

Figura 32: Espectro de extinção da amostra **CuAu1** após a separação: em vermelho, **CuAu1P**; em preto, **CuAu1S** os quais correspondem, respectivamente, às frações precipitada e que permaneceu no sobrenadante.

Fonte: Autoria própria.

Figura 33: Imagem de MET da amostra **CuAu1** após a separação: a) **CuAu1P**, b) **CuAu1S**.

Fonte: Autoria própria.

Uma vez que a quantidade de bastões obtida nesta síntese foi muito baixa, e de acordo com a intenção inicial de conhecer o sistema para promover alterações, optou-se em realizar modificações em alguns parâmetros da reação. No trabalho de referência,⁵² os autores discutem sobre a cinética de crescimento dos bastões, mecanismo citado na seção II.1., sendo proposto que, mantendo uma cinética lenta de crescimento favoreceria a formação dos bastões. Deste modo, modificamos parâmetros relativos à etapa de crescimento dos NBs, a saber: a taxa de aquecimento, o tempo e temperatura do patamar de aquecimento, a utilização ou não de agitação e, em algumas sínteses, foi adicionado um patamar intermediário realizando vácuo durante a formação das sementes para remover água da mistura de reação proveniente do sal de ouro. Estas condições são mostradas na seção experimental (II.2.4.)

As amostras foram caracterizadas inicialmente por difratometria de raios X, Figura 34. Na comparação com os padrões de difração podemos observar que para todas as amostras, com exceção da amostra **CuAu4**, foi formada a fase cúbica AuCu_3 esperada. No caso da amostra **CuAu4** os picos de difração coincidem com os padrões de Au e de uma liga rica em Au de composição Au_3Cu .

Figura 34: Difratogramas de raios X das amostras **CuAu2**, **CuAu3**, **CuAu4**, **CuAu5**, **CuAu6**, **CuAu7**, **CuAu8**, e os padrões de difração para as fases: Cu(JCPDS-4-826), Au(JCPDS-4784), Au_3Cu (JCPDS-34-1302) e AuCu_3 (JCPDS-35-1357).

Fonte: Autoria própria.

Este resultado indica que as condições de crescimento com temperatura de 180°C e 20 minutos não seriam suficientes para promover a redução dos íons Cu^{2+} e sua incorporação nas sementes de Au presentes no meio de reação, pois embora as amostras **CuAu1**, **CuAu2**, **CuAu3** e **CuAu4** foram sintetizadas com as mesmas condições de crescimento de temperatura e tempo, para amostra **CuAu4** não foi introduzido o patamar de ordenamento a 280°C logo após o patamar de crescimento. Assim, estes resultados sugerem que nestas amostras a completa redução dos íons Cu^{2+} e a subsequente incorporação do Cu nas sementes deve ter ocorrido no patamar de ordenamento. De modo que, aparentemente o tempo de 20 minutos no patamar de crescimento (180°C) não é suficiente para promover a completa redução dos íons Cu^{2+} e incorporação de Cu na estrutura.

Foram realizadas análises semiquantitativas por EDX para obter informações sobre a composição química global destes materiais, sendo os resultados mostrados

na Figura 35. A Tabela 12 apresenta as porcentagens molares de Cu e Au obtidas para as amostras através da integração de área das respectivas bandas de cada elemento. A fase esperada para os materiais em relação à composição das ligas foi observada para todas as amostras analisadas, em concordância com os dados de difração de raios X, ou seja cerca de 75% de Cu e 25% de Au. Exceção para a fase desejada, a amostra **CuAu4**, mostrou composição AuCu_3 , com composição Au 53,1% e Cu 46,9%, corroborando os resultados de DRX apresentados que mostra a formação de fase mais rica em Au.

Figura 35: Espectros de EDX das amostras **CuAu1**, **CuAu2**, **CuAu3**, **CuAu4**, **CuAu5**, **CuAu6**, **CuAu7** e **CuAu8**.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12: Composição molar das amostras **CuAu1**, **CuAu2**, **CuAu3**, **CuAu4**, **CuAu5**, **CuAu6**, **CuAu7** e **CuAu8**.

Amostr as	Elemen to	Porcentagem molar / %			
		Área 1	Área 2	Área 3	Média
CuAu1	Au	30,8	28,6	32,9	30,8
	Cu	69,2	71,4	67,1	69,2
CuAu2	Au	21,7	25,6	20,3	22,5
	Cu	78,3	74,4	79,7	77,5
CuAu3	Au	24,9	25,8	25,4	25,4
	Cu	75,1	74,2	74,6	74,6
CuAu4	Au	54,4	54,1	50,7	53,1
	Cu	45,6	45,9	49,3	46,9
CuAu5	Au	24,4	26,4	27,5	26,1
	Cu	75,6	73,6	72,5	73,9
CuAu6	Au	27,8	28,6	27,2	27,9
	Cu	72,2	71,4	72,8	72,1
CuAu7	Au	27,6	25,7	22,7	25,3
	Cu	72,4	74,3	77,3	74,7
CuAu8	Au	33,0	18,5	27,0	26,1
	Cu	67,0	81,5	73,0	73,9

Fonte: Autoria própria.

Ao comparar os espectros de extinção das amostras, Figura 36, observa-se que todas apresentaram o máximo da banda de absorção centrado próximo a 560 nm, semelhante ao que foi observado para amostra **CuAu1**. As diferenças residem nas amostras **CuAu6**, a qual apresenta banda deslocada para 590 nm e **CuAu4** e **CuAu6**, as quais apresentaram a banda mais alargada para maiores comprimentos de onda. Nestas amostras a diferença no procedimento de síntese basicamente está na ausência do patamar de ordenamento da fase, indicando que esse estágio durante a síntese altera significativamente a estrutura eletrônica do material. Aparentemente, a ausência de uma fase cristalina mais ordenada, parece “perturbar” os elétrons livres na superfície das nanopartículas gerando a banda larga e pouco definida, levando a uma distribuição de energia relativa à RPSL.

Figura 36: Espectros de extinção das dispersões em hexano das amostras **CuAu1**, **CuAu2**, **CuAu3**, **CuAu4**, **CuAu5**, **CuAu6**, **CuAu7** e **CuAu8**.

Fonte: Autoria própria.

Quanto à morfologia das amostras investigadas por MET, Figura 37, pode-se observar que todas apresentaram a mistura de esferas e bastões. Embora as regiões observadas nas imagens de MET aparentemente exibem uma maior proporção de bastões para amostras **CuAu1**, **CuAu2**, **CuAu3**, **CuAu6**, **CuAu7** e **CuAu8**, os espectros de extinção não corroboram as imagens, pois mostram majoritariamente a presença de NPs esféricas nos sistemas. Assim, mais estudos devem ser realizados para investigar melhor esta síntese buscando aumentar o rendimento em relação à quantidade de NBs obtida no produto final. A banda plasmon, quando está presente somente os bastões (caso da amostra **CuAu1P**), apresenta-se na faixa desejada do espectro nesse trabalho. Somado a isso, a liga cobre-ouro é um material economicamente interessante uma vez que a composição das NPs é majoritariamente de cobre, material mais barato que o ouro, o que torna esta síntese interessante projetando futuras aplicações.

Figura 37: Imagens de MET para as amostras: a) **CuAu2**, b) **CuAu3**, c) **CuAu4**, d) **CuAu5**, e) **CuAu6**, f) **CuAu7**, g) **CuAu8**.

Fonte: Autoria própria.

II. 4. Conclusões

Os estudos deste capítulo focaram em avaliar parâmetros de síntese, almejando a obtenção de nanomateriais com alto controle morfológico em meios de reação com elevadas concentrações de reagentes (tanto para NPs esféricas quanto para NBs), e no caso dos NBs, buscou-se por meio do controle morfológico obter dispersões com a banda de RPSL na região da janela terapêutica. Assim podemos inferir as seguintes conclusões sobre os estudos realizados:

O método utilizado para síntese de NPs esféricas de ouro mostrou-se eficiente, uma vez que resultou em NPs com rigoroso controle morfológico com diâmetros médios de 9 nm. Devido este rigoroso controle morfológico, estas NPs foram utilizadas para estudo de modificação de superfície com o ácido 11-mercaptoundecanóico, como será discutido posteriormente no Capítulo IV.

As sínteses almejando obtenção de NBs ouro, sugerem que as condições estudadas permitem o crescimento unidirecional, sendo obtidos NBs. Entretanto, estudos adicionais nos parâmetros de síntese se fazem necessários a fim de promover o controle de crescimento dos nanobastões, buscando sistemas mais homogêneos em tamanho. Adicionalmente, o estudo realizado até aqui para estes materiais mostrou que condições de baixa agitação, baixas temperaturas, ao redor de 65°C, e grande excesso de OLA, favorecem o crescimento unidirecional.

As observações em relação às síntese com a presença de um segundo surfactante, sugerem que: a TEA leva a um crescimento mais controlado dos NBs, aparentemente as moléculas de TEA compete com as moléculas de OLA na ligação com a superfície dos NBs, enfraquecendo interação lateral das moléculas de OLA; a HXA dificulta a formação dos NBs, provavelmente por possuir cadeia carbônica menor as moléculas ligam-se preferencialmente à superfície dos NBs, diminuindo drasticamente a quantidade de moléculas de OLA na superfície das NPs consequentemente dificultando acentuadamente as interações laterais das moléculas de OLA; a presença do ALO parece não levar a mudanças consideráveis em relação ao crescimento dos NBs quando comparada as síntese somente com a OLA, sendo aqui inferido que os grupamentos OH das moléculas de ALO, apresentam menor afinidade com a superfície das NPs de ouro quando comparadas às moléculas de OLA, assim a presença de ALO não dificulta a interação lateral das moléculas de OLA.

Cabe ressaltar que os NBs foram obtidos com mistura de fases *fcc* e *hcp*, característica não muito comum, a qual pode estar associada a mudanças de propriedades elétricas, catalíticas e mesmo óticas, sendo que a última, era o foco central destes estudos, não pode ser melhor avaliada por ter sido obtido dispersão em relação aos comprimentos dos NBs. Entretanto estas sínteses devem ser melhor estudadas no intuito de melhorar a condição de crescimento almejando obter NBs com rigor controle de forma, o que possibilitaria estudar estas possíveis alterações de propriedades.

Em relação à síntese de NPs esféricas de prata pela adequação do método de síntese de NPs de ouro, não foi atingido rigoroso controle morfológico desejado. Apesar de os sistemas obtidos serem compostos por NPs esféricas, ainda apresentam grande dispersão de tamanho e estudos adicionais também são necessários para ajustar os parâmetros de síntese. No geral, a metodologia proposta é bastante promissora para atingir grandes quantidades de nanopartículas no meio de reação.

No que diz respeito ao estudo dos materiais da liga AuCu_3 pode se dizer que foi possível obter NBs com banda referente à RPSL na faixa da janela terapêutica. Na maioria dos casos, os sistemas obtidos apresentaram mistura de NBs e NPs esféricas, compostos majoritariamente de esferas. Embora seja possível realizar a separação das diferentes morfologias, é necessário aumentar a produção de nanobastões durante a síntese. As misturas observadas mostraram propriedades óticas correspondentes às observadas para sistemas de nanopartículas esféricas devido à baixa concentração de bastões. Esse problema dificultou prosseguir estudos de modificação de superfície com estes materiais, pois procurava-se otimizar síntese que resultassem em grandes quantidades de materiais com a propriedade ótica adequada.

Capítulo III: Nanopartículas de semicondutores

III.1. Introdução

Os sulfetos de cobre podem ser obtidos com diferentes estruturas cristalinas não estequiométricas, compreendidas em ampla faixa de composição. Nos compostos de Cu_{2-x}S , por exemplo, o fator estequiométrico $(2-x)$ pode variar na faixa entre 1 e 2, ou seja, apresentando composição desde uma estrutura mais rica em Cu como a calcocita (Cu_2S) até uma estrutura de composição menos rica em Cu como a covelita (CuS). Entre os compostos com composições intermediárias muitos são semicondutores intrínsecos do tipo p altamente dopados, sendo que, em escala nanométrica estes compostos apresentam RPSL.^{17, 19, 20, 70, 71} Destaque vem sendo dado para o estudo de NPs da fase romboédrica dijenita, de composição $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Esta fase pode ser considerada como uma fase Cu_2S deficiente em cobre, a qual é compensada pela oxidação de alguns íons de Cu^{1+} para Cu^{2+} . A deficiência de cobre na estrutura cria vacâncias, originando buracos na banda de valência do material, os quais, por sua vez, agem como carregadores livres de cargas.^{17, 19} Na literatura é mostrado que o controle da composição química das NPs de Cu_{2-x}S leva à modulação da banda de RPSL.^{17, 72} Tal controle pode ser obtido por meio da oxidação de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ para $\text{Cu}_{1,4}\text{S}$ mantendo a estrutura romboédrica, resultando em um *blue-shift* da banda plasmon. Quando o processo de oxidação é continuado, leva à formação da estrutura CuS hexagonal.¹⁷ Neste caso, ocorre um *red-shift* da banda plasmon acompanhado de alargamento e diminuição de intensidade. Estes resultados da literatura mostram que o aumento de vacâncias na estrutura desloca a banda para menores comprimentos onda e a diminuição de vacância para maiores.

A RPSL destes materiais apresenta o máximo da banda de absorção na região do NIR, geralmente centrada ao redor de 1100 nm. Como já citado nos objetivos, neste trabalho procurou-se obter a banda referente à RPSL centrada na região entre 650 a 900 nm. Deste modo, estudamos a síntese de NPs de sulfeto de cobre com composição $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, e posteriormente realizamos estudos para obtenção NPs dopadas com diferentes cátions, com o intuito de modificar a quantidade de buracos/portadores de carga, e de recobrimento das NPs de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ com ouro. Estes experimentos foram

realizados para investigar o efeito destes fatores sobre a RPSL, visando deslocar o centro da banda plasmon para menores comprimentos de onda, e serão discutidos nas seções seguintes.

O objetivo principal do estudo, neste capítulo, é obter nanopartículas homogêneas em forma e tamanho e avaliar o comportamento da banda plasmon destes materiais frente aos dopantes e ao recobrimento.

III.2. Experimental

Os experimentos descritos neste capítulo visaram a obtenção de NPs de sulfetos cobre, de sulfetos de cobre dopados com Fe^{3+} , Al^{3+} , e Zn^{2+} e recobrimento dos sulfetos de cobre com ouro.

III.2.1. Materiais e técnicas de análise.

Para todos os processos experimentais descritos neste capítulo foram utilizados reagentes químicos com grau analítico sem nenhum tratamento prévio. Os reagentes utilizados foram: 1-octadeceno (Aldrich, 90%); Ácido oleico, (Aldrich, 90%); Oleilamina (Aldrich, 70%); $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%); Cloreto de Cobre(II) dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich, 99%); Cloreto de ferro(III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich, 97%); Cloreto de alumínio(III) hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich, 99%); Acetato de Zinco(II) dihidratado, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich, 100%); Etanol (Synth, P.A.), Isopropanol (Synth, P.A.); Hexano (Synth, P.A.).

As técnicas de análise foram as mesmas descritas na seção II.2.1. Adicionalmente para uma amostra de sulfeto de cobre recoberta com ouro, foi realizado uma análise durante um curso no INMETRO, Divisão de Materiais, utilizando o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução FEI TEM Titan 80-300 com monocromador e corretor de aberração esférica, operando no modo STEM-HDAAF em 300kV.

III.2.2. Síntese de NPs de Cu_{2-x}S

Inicialmente foi realizada a síntese de Cu_{2-x}S baseando-se no procedimento relatado na literatura,¹⁷ sendo executada como segue: em um balão de 3 bocas e fundo redondo foi adicionado 3 mL de oleilamina, 2 mL de ácido oleico, 2 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 4 mL de 1-octadeceno. A mistura foi aquecida até 130 °C e mantida por 30 minutos sob atmosfera de N_2 e agitação. Em outro balão de 3 bocas e fundo redondo foi adicionado 10 mL de 1-octadeceno e 2 mmol de S elementar, a mistura foi aquecida até 200°C e mantida por 30 minutos sob atmosfera de N_2 e agitação. Posteriormente, usando uma seringa, foi coletada a primeira mistura, e esta adicionada à segunda mistura a quente (*hot injection*). O sistema foi mantido por 15 minutos a 180°C e resfriado a temperatura ambiente. O produto final foi lavado, adicionando hexano e etanol seguido de centrifugação à 9000 rpm por 10 minutos, descartando-se o sobrenadante e repetindo-se o processo de lavagem 4 vezes. A amostra foi rotulada como **CuS1** e armazenada para caracterizações.

Durante o procedimento anterior houve dificuldades ao realizar o *hot injection*. Com intuito de ajustar e facilitar a síntese, realizou-se um procedimento sem *hot injection*, adicionando a um balão de 3 bocas de fundo redondo, todos os reagentes nas mesmas quantidades da síntese anterior sob agitação e atmosfera de N_2 . Então, a mistura foi aquecida até 130°C e mantida por 30 minutos, posteriormente elevou-se a temperatura até 180°C e deixou-se a reação por 10 minutos. Resfriou-se o sistema a temperatura ambiente e prosseguiu-se a lavagem como anteriormente. Ao final do processo de lavagem, a amostra foi rotulada como **CuS2** e estocada para análises. Como será discutido na seção de resultados, a amostra **CuS2** não apresentou as características esperadas e um novo procedimento foi realizado otimizando a etapa *hot injection*. A quantidade dos reagentes foi diminuída pela metade e utilizou-se uma seringa mais apropriada. Esta amostra foi rotulada como **CuS3**.

IV.2.3. Sínteses de sulfetos de cobre dopado com ferro, zinco ou alumínio.

Considerando o mecanismo de origem da RPSL em materiais semicondutores, discutidos no Capítulo I, realizou-se experimentos visando obter sulfetos de cobre dopados com alguns íons metálicos. A dopagem foi idealizada com o intuito de verificar a possibilidade destes íons, uma vez incorporados na estrutura, aumentar o maior número de buracos na banda de valência dos materiais e, conseqüentemente, deslocar a banda plasmon para menores comprimentos de onda.

Desta forma, foram realizadas as sínteses dos sulfetos seguindo o procedimento de síntese da amostra **CuS3**, porém foram adicionadas quantidades de sais de outros metais na solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ injetada na solução de S elementar. Os sais adicionados foram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas condições descritas na Tabela 13.

Tabela 13 - Quantidades dos íons Al^{3+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} adicionados nas sínteses, em porcentagens molares.

Amostras	% Al em relação à Cu	% Zn em relação à Cu	% Fe em relação à Cu
CuS_Al1	1		
CuS_Al3	3		
CuS_Al5	5		
CuS_Zn1		1	
CuS_Zn3		3	
CuS_Zn5		5	
CuS_Fe1			1
CuS_Fe3			3
CuS_Fe5			5

Fonte: Autoria própria.

IV.2.4. Recobrimento com ouro de NPs de Cu_{2-x}S .

Na tentativa de modular a banda plasmon das NPs de sulfetos de cobre e de conferir maior estabilidade química, tentou-se recobrir a amostra **CuS1** com ouro. Para isto foram realizados três experimentos, baseados na metodologia de crescimento mediado por semente.⁷³ O primeiro experimento consistiu em adicionar a um balão de 3 bocas de fundo redondo 0,05 mmol de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 mL de oleilamina, 10 mL de 1-octadeceno, e 36 mg da amostra **CuS1**, então a mistura foi aquecida até 80° C e mantida por 120 minutos. Deixou-se o sistema resfriar a temperatura ambiente e lavou-se com adição de hexano e etanol seguida de centrifugação à 9000 rpm por 10 minutos e descarte do sobrenadante, repetindo processo de lavagem 4 vezes. A amostra foi rotulada como **CuS1@Au1** e armazenada para caracterizações. O segundo e o terceiro experimentos foram realizados de forma similar. No segundo experimento a única mudança foi a diminuição da quantidade das sementes, sendo utilizadas 15 mg da amostra **CuS1**, esta amostra foi denominada **CuS1@Au2**. Para o terceiro experimento, amostra **CuS1@Au3**, além da diminuição da quantidade de sementes para 15 mg, como na amostra **CuS1@Au2**, também foi adicionado 6 mg de S elementar, na tentativa de conter a lixiviação de cobre, observadas nas amostras anteriores, como será discutido posteriormente. As variações dos experimentos são resumidas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições de recobrimento da amostra **CuS1** com ouro.

Amostras	Sementes /mg	S elementar /mg
CuS1@Au1	36	-----
CuS1@Au2	15	-----
CuS1@Au3	15	6

Fonte: Autoria própria.

III.3. Resultados e discussão

III.3.1. Síntese de NPs de Cu_{2-x}S .

Na análise por difratometria de raios X (DRX), Figura 38, observamos nas amostras sintetizadas via *hot injection*, **CuS1** e **CuS3**, a presença da fase romboédrica não estequiométrica $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (dijenita) como descrito na literatura.¹⁷ Cabe ressaltar que a principal diferença entre o procedimento de síntese que realizamos e o realizado no trabalho da literatura, foi o uso do cloreto de cobre(II) enquanto o trabalho da literatura fez uso do cloreto de cobre(I), menos estável. A amostra **CuS2** apresentou uma mistura das fases composta pela fase não estequiométrica $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, e uma fase mais oxidada e estequiométrica CuS . Este resultado indica que durante o aquecimento da mistura, antes de chegar ao patamar final de temperatura para a formação de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, é formada a fase mais oxidada, covelita (CuS), dificultando a redução de Cu^{2+} para Cu^{1+} que deve ocorrer na formação da dijenita, uma vez que usamos como precursor de cobre o cloreto de cobre(II).

Figura 38 - Difratogramas das sínteses de sulfeto de cobre e padrões JCPDS.

Fonte: Autoria própria.

As amostras foram caracterizadas por MET para verificar a morfologia das NPs. Assim, analisando as imagens obtidas por MET, Figura 39, observa-se que as amostras **CuS1** e **CuS3** apresentaram NPs esféricas. Comparando o diâmetro médio das NPs das duas amostras, pode-se inferir que a velocidade de injeção do precursor não alterou drasticamente o tamanho das NPs. A amostra **CuS3** apresentou NPs com diâmetro médio de 12,8 nm e desvio padrão de 1,6 nm, enquanto que a amostra **CuS1** apresentou diâmetro médio de 9,8 nm e desvio padrão de 0,7 nm. Observa-se pelo coeficiente de variação de tamanho (CV) calculado, que a amostra **CuS3** possui maior dispersão de tamanho com CV igual a 12,5 %, enquanto que para a amostra **CuS1** o valor de CV é igual a 6,8 %. Ambos os valores podem ser considerados bons, uma vez que valores de C. entre 5 e 15 %, são considerados quase monodispersos.⁵³

No caso da síntese realizada sem *hot injection*, **CuS2**, é observado que não houve controle quanto à morfologia das NPs, sendo possível observar NPs de diferentes formas e tamanhos. Este resultado em conjunto com o difratograma de raios X mostra que o procedimento sem *hot injection* não é eficiente tanto na obtenção da fase quanto para o controle morfológico na síntese estudada.

Figura 39 - a), b) e c) são imagens de MET das amostras **CuS1**, **CuS2**, e **CuS3**, respectivamente; d) e e) histogramas e distribuições de tamanho das amostras **CuS1** e **CuS3**, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região UV-Vis-NIR e os resultados são apresentados na Figura 40. Observou-se que as amostras **CuS1** e **CuS3** apresentaram suas bandas RPSL similares e máximo da banda de absorção próximo de 1150 nm. A amostra **CuS2** apresentou uma banda inicial ao redor de 500 nm, a qual pode estar relacionada com a formação da fase hexagonal CuS (covelita), conforme mostrado pelos dados de DRX. Essa banda vem sendo atribuída a uma excitação de transição eletrônica com *band gap* de cerca de 2,2 à 2,4 eV comum para a fase covelita.^{71, 74} Outra banda com comportamento bastante distinto do esperado também foi observada no espectro da amostra **CuS2**, a qual inicia-se em torno de 700 nm alcançando o máximo próximo de 1150 nm. Entretanto, diferentemente do comportamento observado para as amostras com a fase dijenita não estequiométrica, a intensidade da banda não diminui na faixa analisada, permanecendo como um patamar de absorção até 1600 nm. É possível encontrar na literatura,⁷⁵ que a banda de absorção para a fase mais oxidada, covelita, é fortemente influenciada pela forma, tamanho e distribuição de forma e tamanho das nanopartículas. Desta forma, este comportamento deve ser consequência, além da mistura de fases, essencialmente da grande variação de tamanho e de forma das nanopartículas da fase covelita presente na amostra.

Figura 40 - Espectros de extinção das dispersões de NPs de sulfetos de cobre em hexano.

Fonte: Autoria própria.

III.3.2. Sínteses de sulfetos de cobre dopado com ferro, zinco, ou alumínio.

As amostras obtidas nas sínteses realizadas no intuito de investigar a formação, e a propriedade ótica de sulfetos de cobre dopados foram caracterizadas inicialmente por difratometria de raios X (DRX) para a identificar as possíveis fases cristalinas presentes nas amostras, sendo os difratogramas apresentados na Figura 41. Foi observado para todas as amostras a presença única da fase cristalina romboédrica não estequiométrica $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, similar ao apresentado nas sínteses anteriores e em concordância com os dados da literatura,¹⁷ na ausência de íons dopantes.

Figura 41: Difratogramas das amostras **CuS_Al1**, **CuS_Al3**, **CuS_Al5**, **CuS_Zn1**, **CuS_Zn3**, **CuS_Zn5**, **CuS_Fe1**, **CuS_Fe3** e **CuS_Fe5**, e do padrão JCPDS.

Fonte: Autoria própria.

A análise semiquantitativa por EDX foi realizada para verificar a proporção estequiométrica dos metais e do enxofre nas NPs de sulfetos obtidas. Na Figura 42 são mostrados os espectros de EDX das amostras e assinaladas as linhas espectrais referentes às bandas apresentadas no espectro. Na Tabela 15 estão apresentadas as porcentagens molares dos elementos para três regiões de cada amostra, a média e a composição indicada pelas médias das porcentagens molares. Nas análises por EDX das sínteses realizadas com zinco não se detectou este elemento, indicando que não houve incorporação deste nos materiais, ou uma incorporação abaixo do nível de detecção do equipamento. Esta observação pode estar associada ao fato de que a fonte de zinco na síntese foi o acetato de zinco, diferente dos outros íons, os quais foram usados os respectivos cloretos, de alguma forma o sal dificultou a liberação dos íons Zn^{2+} no meio de reação para que ocorresse a incorporação na estrutura do sulfeto. Observa-se também que as três amostras com alumínio apresentam uma porcentagem molar de alumínio próxima a 1 %, mesmo para a amostra **CuS_Al5**, que partiu de 5% (nominal) de alumínio em relação ao cobre. Este fato indica que a incorporação do alumínio na estrutura do sulfeto parecer ser limitada a cerca de 1%, embora não tenhamos encontrado uma razão plausível para justificar o resultado observado, principalmente ao se comparar os valores com as amostras dopadas com ferro(III). Talvez, embora seja uma colocação especulativa, mesmo com características similares ao íon Fe(III), comparativamente, a labilidade de cátions Al(III) é muito menor que para Fe(III). Por exemplo, Vahidshad, Y. et al,⁷⁶ estudaram a obtenção da fase CuAlS_2 por uma variação do processo poliol. Segundo os autores, a fase é obtida em tempo de reação ao redor de 16h e em temperaturas acima de 220 °C. Assim, comparativamente, as condições de síntese utilizadas aqui podem ser consideradas brandas para promover a incorporação de alumínio da estrutura do sulfeto de cobre, ainda levando em consideração que foi usado o mesmo sal de alumínio o trabalho de Vahidshad e neste trabalho. As amostras dopadas com ferro, por outro lado, apresentaram maiores porcentagens molares, indicando que os íons de ferro possuem maior facilidade para se incorporarem na estrutura dos sulfetos de cobre. Outro fato observado nas análises, são as quantidades altas de cobre em relação ao enxofre para algumas amostras, considerando os resultados de DRX, os quais mostram a obtenção da fase dijenita. Com proporção esperada de 64% de cobre e 35% de enxofre, esta composição pode variar para mais ou menos, de acordo com o caráter não-estequiométrico da fase. No entanto, os resultados para algumas

amostras indicam porcentagem de cobre superior a 70% esse resultado sugere possível adsorção de íons cobre na superfície das amostras, ou mesmo a formação de fase de baixa cristalinidade na superfície das nanopartículas.

Figura 42: Espectros de EDX das amostras CuS3, CuS_Al1, CuS_Al3, CuS_Al5, CuS_Zn1, CuS_Zn3, CuS_Zn5, CuS_Fe1, CuS_Fe3 e CuS_Fe5.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Composição molar das amostras CuS3, CuS_Al1, CuS_Al3, CuS_Al5, CuS_Zn1, CuS_Zn3, CuS_Zn5, CuS_Fe1, CuS_Fe3 e CuS_Fe5.

Amostras	Elemento	Porcentagem molar / %				Composição sugerida
		Área 1	Área 2	Área 3	Média	
CuS3	Cu	63,1	64,1	65,8	64,3	Cu _{1,8} S
	S	36,9	35,9	34,2	35,7	
CuS_Al1	Cu	63,4	62,2	62,5	62,7	Cu _{1,74} Al _{0,03} S
	S	35,5	36,5	36,2	36,1	
	Al	1,1	1,3	1,3	1,2	
CuS_Al3	Cu	71,0	72,9	67,9	70,6	Cu _{2,49} Al _{0,04} S
	S	28,4	25,7	30,8	28,3	
	Al	0,6	1,4	1,4	1,1	
CuS_Al5	Cu	73,7	73,7	73,9	73,8	Cu _{2,92} Al _{0,04} S
	S	25,6	25,2	25,1	25,3	
	Al	0,7	1,1	1,0	0,9	
CuS_Zn1	Cu	64,7	64,2	63,8	64,2	Cu _{1,8} S
	S	34,9	35,7	36,5	35,7	
	Zn	--	--	--	--	
CuS_Zn3	Cu	65,2	66,3	70,0	67,2	Cu _{2,06} S
	S	34,7	33,6	29,6	32,6	
	Zn	--	--	--	--	
CuS_Zn5	Cu	65,4	67,1	71,0	67,8	Cu _{2,14} S
	S	33,8	32,6	28,6	31,7	
	Zn	--	--	--	--	
CuS_Fe1	Cu	65,4	73,6	67,5	68,8	Cu _{2,35} Fe _{0,06} S
	S	32,8	24,5	30,6	29,3	
	Fe	1,8	1,9	1,9	1,9	
CuS_Fe3	Cu	57,4	62,6	61,8	60,6	Cu _{1,71} Fe _{0,11} S
	S	38,7	34,0	34,0	35,5	
	Fe	3,9	3,4	4,2	3,8	
CuS_Fe5	Cu	63,7	65,5	65,7	64,9	Cu _{2,07} Fe _{0,11} S
	S	32,8	30,3	31,2	31,4	
	Fe	3,5	4,2	3,1	3,6	

Fonte: Autoria própria.

As amostras de sulfeto também foram caracterizadas por MET para avaliar a morfologia das NPs e os resultados são apresentados na Figura 43. A Figura 44 mostra os histogramas de tamanho e o ajuste da distribuição log-normal, sobre os

dados de medidas das nanopartículas, incluindo os valores de diâmetro médio, desvio padrão e coeficiente de variação. Em todas as amostras, foram obtidas NPs esféricas com diâmetros médios variando de 8,3 nm a 12,4 nm, em sistemas com baixo índice de polidispersão. Os coeficientes de variação das amostras estão abaixo de 10%, o que representa uma estreita distribuição de tamanho sendo consideradas quase monodispersas, com exceção da amostra **CuS_Fe5**, que apresenta CV de 17,7 %. Considerando que, efetivamente a dopagem foi obtida apenas para as nanopartículas de sulfeto de cobre com ferro, já que não foi detectada a presença de zinco e, a dopagem com alumínio não parece ter sido efetiva, maiores concentrações de ferro mostraram, coerentemente, elevados valores de CV.

Figura 43: Imagens de MET das amostras de sulfeto de cobre dopados.

Fonte: Autoria própria.

Figura 44: Histogramas e distribuição de tamanho das amostras de sulfeto de cobre dopado.

Fonte: Autoria própria.

As dispersões das amostras em hexano foram analisadas por espectroscopia UV-Vis-NIR, para verificar o comportamento da banda plasmon e os espectros estão apresentados na Figura 45. Comparando os espectros, verifica-se que a amostra **CuS_AI1** apresenta a banda similar ao sulfeto de cobre puro (**CuS3**) com o centro da banda (máximo de extinção) em torno de 1140 nm. Entretanto, nas demais amostras, a banda plasmon deslocou para maiores comprimentos de onda, inclusive para as amostras que por análise de EDX não mostram incorporação do elemento zinco, por exemplo. Resumindo os dados apresentados na Figura 45, as amostras **CuS_Zn1**, **CuS_Zn3**, **CuS_Zn5**, **CuS_Fe3** e **CuS_Fe5** mostraram os máximos de absorção centradas entre 1175 a 1185 nm e as amostras **CuS_Fe1**, **CuS_AI3** e **CuS_AI5**

tiveram deslocamento ainda maior para valores de 1240, 1300 e 1350 nm, respectivamente. A explicação para este deslocamento da banda plasmon para maiores comprimentos de ondas, via de regra, não segue um padrão esperado e uma tentativa de correlação ainda precisa de dados mais minuciosos. Essa observação se baseia no conjunto dos resultados obtidos, onde: (i) os dados de DRX indicam somente a presença da fase dijenita para todas as amostras, (ii) a análise morfológica mostra que o tamanho médio das NPs, de todas amostras estão próximos e com baixos valores de CV, e (iii) dados de EDX mostraram que o elemento zinco, por exemplo, não estava presente nas amostras. No entanto, para a observação iii) temos que levar em consideração a possibilidade de zinco estar incorporado em quantidades abaixo do limite de detecção, e mesmo em baixa quantidade ter influenciado na estrutura de bandas, resultando no deslocamento para maiores comprimentos de onda da banda de RPSL observados nos espectros destas NPs, quando comparadas com o sulfeto puro.

Assim, aparentemente, a presença de elementos que possam estar na superfície das nanopartículas em concentrações muito baixas, configurando fases de baixa cristalinidade não detectadas por DRX, influenciam no comportamento eletrônico das amostras. Estabelecer relações sobre o comportamento observado nas análises espectroscópicas é completamente especulativo e necessitamos de estudos adicionais para compreender o comportamento dos sistemas, mesmo porque a única técnica de análise elementar utilizada foi o EDX que consiste em uma técnica semiquantitativa, dificultando uma conclusão mais precisa. Um outro fato observado para o sistema de sulfetos, é que as amostras **CuS_Fe1**, **CuS_Al3** e **CuS_Al5**, as quais apresentaram a banda plasmon em maiores comprimentos de ondas, também possuem maiores teores de cobre de acordo com EDX. Novamente para essas amostras, estabelecer uma relação direta, também não parece ser ideal com os dados levantados até aqui. Em linhas gerais, o comportamento observado pelas amostras através dos espectros de absorção, em relação às demais análises, gera mais dúvidas e suscita avaliações detalhadas para estabelecer qualquer relação.

Ressalta-se que, mesmo sem termos observado resultados desejados no sentido de deslocar o máximo de absorção para comprimentos de onda na faixa denominada de janela terapêutica como objetivávamos com o sistema de sulfetos de cobre, os resultados obtidos são intrigantes e desafiadores para estudos futuros,

principalmente por meio de análises elementares mais precisas e de caracterização eletrônica, as quais não tivemos tempo hábil neste trabalho.

Figura 45: Espectros de extinção das dispersões em hexano das amostras de sulfetos de cobre dopados.

Fonte: Autoria própria.

Resumidamente, como tentativa de concluir essa etapa de estudo, nossos resultados mostram que não houve o deslocamento da banda plasmon para menores comprimentos de onda como esperado. De fato, o deslocamento observado foi para maiores valores de comprimento de onda. Baseando-se na teoria discutida anteriormente e relatada na literatura, de que um aumento das vacâncias na banda de valência levaria a banda plasmon para menores comprimentos de onda, inferimos que em nossas amostras deve ter ocorrido uma diminuição das vacâncias na banda de valência resultando no deslocamento da banda plasmon observado. Outras técnicas de análises elementar e espectroscópicas e, mesmo outros elementos devem ser estudados em futuros trabalhos para avaliar qual o real efeito da dopagem sobre o deslocamento da banda de RPLS.

III.3.3. Recobrimento com ouro das NPs de $\text{Cu}_2\text{-xS}$

Os experimentos realizados para recobrir as NPs de sulfeto de cobre com ouro foram caracterizados por DRX, MET e espectroscopia na região do UV-Vis-NIR. Na análise por DRX, para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, esperava-se observar a presença de duas fases que seriam uma fase cúbica de ouro metálico, e a fase romboédrica não estequiométrica do sulfeto de cobre no núcleo da estrutura core/shell. No entanto, não é possível observar estas fases nos difratogramas das três amostras (Figura 46), sendo observada apenas uma fase de sulfeto de ouro com picos de difração deslocados quando comparados ao padrão de difração (JCPDS 85-1997). Ainda foi observado durante o processo de lavagem das amostras que o sobrenadante apresentou uma coloração azul, provavelmente devido à presença de íons Cu^{2+} em solução, indicando que possa ter ocorrido dissolução de cobre da estrutura para a solução, e formação da fase de sulfeto de ouro.

Figura 46: À esquerda, difratogramas das amostras **CuS1@Au1**, **CuS1@Au2**, **CuS1@Au3** e os padrões JCPDS; à direita, Espectros de extinção das amostras.

Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de extinção das amostras mostrados na Figura 46, também pode ser observado que as amostras **CuS1@Au1** e **CuS1@Au2** não apresentam a banda plasmon. Ainda, a amostra **CuS1@Au3**, embora apresente a banda de extinção, a mesma se mostra com baixa intensidade e bastante alargada quando comparada à

amostra sem recobrimento. Estes resultados concordam com os dados de DRX, que indicando que as fases esperadas não estão presentes.

Nas imagens de MET, Figura 47, observa-se a presença de partículas do tipo dímeros para as amostras **CuS1@Au1** e **CuS1@Au2**. O tamanho médio para as NPs maiores nestes dois sistemas foi de 8,8 e 9,4 nm, respectivamente, próximos ao tamanho médio de 9,8 nm da amostra **CuS1** usada como semente no processo. No caso da amostra **CuS1@Au1** o tamanho médio é um pouco menor comparado as sementes, possivelmente é explicado pela perda de cobre da estrutura, como citado anteriormente. Para a amostra **CuS1@Au3**, nota-se pequena quantidade de NPs do tipo dímeros e o tamanho médio das NPs foi de 11,6 nm. O tamanho das NPs desta amostra, apresentam-se um pouco maiores do que o tamanho das NPs usadas como sementes, mostra que houve um crescimento das NPs durante a síntese. Entretanto, cabe lembrar que nesta síntese foi adicionado S elementar junto com o precursor de ouro que deve ter favorecido este crescimento.

As NPs do tipo dímeros apresentam diferença de contraste bem realçada, sugerindo a presença de duas fases distintas o que não estaria coerente com a análise de DRX que apresenta somente uma fase. Entretanto, foi observada durante uma análise de EDS - STEM da amostra **CuS1@Au3**, que ocorre segregação de fase devido a interação do feixe de elétrons com a amostra, Figura 48. Este fenômeno pode ajudar a explicar o fato de não ser observada a presença de duas fases nos difratogramas, sugerindo que os dímeros provavelmente possam estar sendo formados *in situ* durante a análise de MET devido à interação do feixe de elétrons com o material. Novamente, essa suposição é especulativa e sua confirmação necessita de estudos adicionais.

Figura 47: Imagens de MET e histogramas com distribuição de tamanho das NPs das amostras **CuS@Au1**, **CuS@Au2** e **CuS@Au3**, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Ainda sobre a análise de EDS em linha (Figura 48) é possível observar uma maior concentração de ouro na região mais clara, indicando possivelmente que a segregação de fase possa estar ocorrendo *in situ* pela redução de íons Au^{+1} do sulfeto para Au^0 gerando a fase de ouro metálico. Outro fato interessante é que a contagem de cobre é bem baixa, corroborando a hipótese de que durante o processo de recobrimento o cobre pode ter sido liberado do material para a solução.

Figura 48: a) Imagem de HAADF-STEM mostrando linha que foi realizada varredura EDS-STEM, b) gráfico mostrando as posições em relação à linha que se concentram os elementos analisados, e c) imagem posterior à varredura mostrando a segregação de fases.

Fonte: Autoria própria.

III.4. Conclusões

Nos estudos referentes a este capítulo pretendeu-se investigar a síntese de NPs de composição $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ e dopadas com Al^{3+} , Fe^{3+} , e Zn^{2+} , bem como o recobrimento com ouro das NPs, para que avaliasse o comportamento da banda RPSL. Diante dos resultados coletados e analisados, podemos fazer inferências sobre o conjunto de estudos realizados. Inicialmente, sobre a síntese das NPs de sulfetos concluímos que o método via *hot injection* permite obter com sucesso sistemas com alto controle morfológico. A tentativa de obter estes materiais sem o procedimento de *hot injection* resultou em uma mistura de fases cristalinas, e tão pouco alcançou-se controle morfológico, mostrando que o melhor método para a obtenção se faz via *hot injection*.

Em relação aos procedimentos para obtenção de sulfetos dopados, foi observado que nas tentativas de dopagem com zinco, o mesmo não foi detectado na análise elementar, entretanto o deslocamento da banda de RPSL para maiores comprimentos de onda, pode significar que este elemento esteja incorporado na estrutura em quantidades abaixo do nível de detecção, porém suficiente para alterar o comportamento óptico destas NPs, e foi obtido alto controle morfológico para estes sistemas. A dopagem com alumínio resultou em materiais com alto controle morfológico, sendo observado ainda que a quantidade de Al incorporada nas três amostras ficou em torno de 1% em mol. Adicionalmente, as amostras **CuS_Al3** e **CuS_Al5**, nominalmente dopadas com 3% e 5% de Al, mostraram deslocamento da banda plasmon para maiores comprimentos de onda. O deslocamento foi associado a uma possível diminuição de buracos na camada de valência dos materiais. Referente a dopagem com ferro, os materiais obtidos mostraram a presença de ferro em quantidades maiores em suas composições, quando comparados aos demais dopantes, indicando que houve para estas, maior incorporação dos íons de ferro na estrutura. As amostras **CuS_Fe1** e **CuS_Fe3** apresentaram controle morfológico, no entanto, a banda plasmon destes materiais também foi deslocada para maiores comprimentos de onda quando comparadas ao sulfeto sem dopantes. A possível explicação é a mesma que acreditamos para os materiais dopados com alumínio, sugerindo que o ferro permaneceu com valência 3+ nos compostos, ao invés de sofrer redução para Fe^{2+} , geralmente presente nas amostras de sulfetos de ferro. Em linhas

gerais, para o caso do Zn, nossos resultados não são considerados suficientes para entender o deslocamento da banda e a ausência do elemento Zn pela análise de EDX. Aparentemente para a baixa dopagem com alumínio, acreditamos que as condições de síntese, principalmente tempo e temperatura, não foram suficientes para promover uma incorporação similar ao caso do ferro. Ainda, comparativamente ao caso dos íons férricos, embora com características semelhantes, o alumínio mostra labilidade muito menor, o que corrobora a dificuldade de difusão para a nanoestrutura.

No que diz respeito ao procedimento de recobrimento com ouro das NPs de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, pode-se concluir que este não foi efetivo, pois ao invés de recobrir as NPs ocorreu a perda de cobre da estrutura das NPs de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ para a solução com subsequente formação de sulfeto de ouro o qual não apresenta RPSL. Adicionalmente pode verificar que a fase de sulfeto de ouro formada nesses experimentos é sensível à interação com o feixe de elétrons, sendo que a energia do feixe parece ser suficiente para reduzir os íons de ouro, segregando ouro metálico no material e levando a formação de nanopartículas “*Janus*”. O processo, que parece ocorrer *in situ* durante as análises de microscopia de transmissão ainda precisa ser melhor investigado, bem como as propriedades decorrentes da formação das “*janus nanoparticles*”.

Capítulo IV: Modificação de superfície

IV.1. Introdução

A modificação de superfície das NPs visando biofuncionalização é de suma importância quando o objetivo final é obter um material para aplicações biomédicas em terapias e diagnósticos.^{36, 77, 78} Como já discutido no Capítulo II, existem vantagens no uso das sínteses de NPs em meio orgânico no que diz respeito ao controle morfológico e quantidade de material obtido. Entretanto, a desvantagem em detrimento do elevado controle de forma e tamanho, reside no fato de que as NPs obtidas por estas rotas de sínteses não possuem dispersibilidade em água. Assim, desenvolver métodos de limpeza e modificação superfície se faz necessário para conferir as NPs dispersibilidade em água, a fim de possibilitar, ainda, uma etapa posterior de biofuncionalização, condicionando o material para aplicações biomédicas. Na Figura 49 é representado um esquema resumindo estas etapas.

Figura 49: Fluxograma ilustrativo sobre as etapas a partir de síntese de NPs até aplicações biomédicas.

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que a ligação entre grupos tióis e a superfície de NPs de Au, são bem estáveis.⁷⁹ Assim, na literatura encontram-se trabalhos relacionados à modificação da superfície das NPs de Au com ligantes que apresentam grupos tióis expostos para se ligarem à superfície metálica. Ainda, para conferir biocompatibilidade, alguns trabalhos descrevem o uso de polímeros modificado com tióis, ou mesmo

biomoléculas, como fragmentos de DNA, com a presença de tióis para se ligarem as NPs de Au.^{37, 80}

Diante do exposto, neste capítulo foi estudada a modificação de superfície de NPs de Au, propondo um procedimento de troca de ligante, no qual as moléculas de oleilamina presentes na superfície das NPs como sintetizadas são trocadas pelas moléculas de ácido 11-mercaptoundecanóico. Este último apresenta um grupo tiol em uma extremidade, o qual pode se ligar à superfície de Au e um grupo carboxílico em outra extremidade, o qual pode conferir carga, quando desprotonado, e assim estabilidade em meio aquoso, além de poder ser conjugado com outras biomoléculas em futuras biofuncionalizações.

IV.2. Experimental

Neste capítulo é descrito o estudo de modificação de superfície da amostra **Au1**, pois esta amostra apresentou características adequadas com relação a dispersão de tamanho e forma. Além do procedimento de troca de ligante, foi realizado um estudo de estabilidade coloidal após a modificação de superfície, visando investigar características coloidais do produto final.

IV.2.1. Materiais e técnicas de análise.

Para todos os processos experimentais realizados neste capítulo foram utilizados reagentes químicos com grau analítico sem nenhum tratamento prévio. Os reagentes utilizados foram: Ácido 11-mercaptoundecanóico, MUA (Aldrich, 95%); Clorofórmio (Aldrich, 99,8%); Ácido acético (J. T. Baker, 99,9%); Ácido clorídrico, HCl (J.T. Baker, 35,5-38%); Cloreto de sódio, NaCl (J.T.Baker, 99%); Hidróxido de sódio, NaOH (Analytical reagentes, P.A.).

A avaliação da banda plasmon das amostras foi realizada medindo o espectro de extinção das dispersões das NPs em água após o processo de modificação de

superfície. Os espectros foram obtidos nos espectrofotômetros SHIMADZU UV-3600, ou Lambda-35 Perkin Elmer, ambos no IQSC-USP.

As análises por FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR-PRESTIGE 21 (IQSC-USP) utilizando-se pastilha de brometo de potássio (KBr), previamente seco em estufa a 120°C por 24 horas. A pastilha foi preparada em uma razão mássica de aproximadamente 1/100 (amostra/KBr). Os espectros foram coletados no intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} e 16 varreduras.

A avaliação da estabilidade coloidal foi realizada avaliando o conjunto dos resultados das análises de diâmetro hidrodinâmico por DLS, potencial Zeta, e mobilidade eletroforética. As medidas foram realizadas em dispersões diluídas das NPs no equipamento Zetasizer Nano-Malvern do grupo de eletroquímica do IQSC.

IV.2.2. Modificação NPs de Ouro

Para a modificação de superfície inicialmente dispersou 5 mg da amostra **Au1** em clorofórmio em um erlenmeyer e armazenou-se a dispersão. Depois foi preparada uma solução contendo 50 mg de ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA), 0,2 μL de ácido acético em 5mL de clorofórmio. Posteriormente, esta solução foi gotejada na dispersão de NPs e em 5 minutos as NPs flocularam. Em seguida se realizou a lavagem das NPs com clorofórmio seguida de centrifugação por 3 vezes, e por fim as NPs foram dispersas em água, rotuladas como **Au1M** e armazenadas para posteriores caracterizações.

Realizou-se análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) nas amostras antes e depois do processo de troca de ligante, para verificar se o procedimento ocorreu com sucesso. Adicionalmente foi realizado um estudo minucioso, relacionando a variação do pH da dispersão coloidal das NPs de Au, com as medidas espectroscópicas, as medidas de DLS, potencial zeta e mobilidade eletroforética. Para isto foi preparada uma solução estoque de NaCl 0,1 mol.L^{-1} , utilizada para controlar a força iônica das dispersões a serem analisadas. Assim, preparou-se 8 amostras da seguinte forma: adicionou-se a um frasco de vidro 8 mL da solução estoque, e 300 μL da dispersão das NPs de Au (concentração

aproximada de 1mg/mL). Posteriormente foi ajustado ao pH de cada uma das amostras variando de 3 à 10. Por final foram realizadas as medidas nestas amostras.

IV.3. Resultados e discussão

Os espectros obtidos na análise por FTIR das NPs antes e após a modificação de superfície estão apresentados na Figura 50, sendo assinaladas as principais bandas utilizadas para identificação. Na Tabela 16 estão atribuídos os principais modos vibracionais utilizados na identificação. Em ambas amostras estão presentes as bandas em 2924 e 2855 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, do grupamento CH_2 presentes tanto na molécula de OLA quanto na molécula de MUA. Para a amostra antes da modificação, estão presentes as bandas em 3001, 1647 e 1570 cm^{-1} sendo atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico do grupo CH_3 , ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e à deformação angular do grupo NH_2 , mostrando a presença da OLA na superfície das NPs. No espectro da amostra após a modificação de superfície estão presente as bandas em 1550 e 1413 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo COO^- presentes na molécula de MUA desprotonada. A banda referente ao estiramento S-H não aparece, no entanto, esta banda tem como característica ser de baixa intensidade e difícil de ser detectada em amostras diluídas,⁸¹ além de ser possível que, ao se ligar na superfície o grupo SH seja desprotonado. Os nossos resultados não permitem, entretanto, afirmar se ocorreu ou não a desprotonação. Estes resultados de FTIR, conjuntamente com a boa dispersibilidade em água após a modificação de superfície (sendo discutido mais adiante com o estudo de estabilidade coloidal), mostram que o procedimento utilizado foi realizado com sucesso.

Figura 50: Espectros de FTIR da amostra Au1: em vermelho, antes do processo de modificação de superfície; b) em preto, após o processo de modificação de superfície.

Fonte : Autoria própria.

Tabela 16 - Modos vibracionais utilizados. ⁸¹⁻⁸³

Modos vibracionais	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$; $\nu_s(\text{CH}_2)$;	(2936 -2916); (2863 -2843)
$\rho(\text{CH}_2)$;	Próximo de 720
$\delta_s(\text{CH}_2)$;	Próximo de 1465
$\delta_s(\text{CH}_3)$;	Próximo de 1365
$\nu(\text{C-C})$;	(800-1200)
$\nu(\text{C=C})$;	(1640-1667)
$\nu(\text{C-H})$ em <i>cis</i> -(R'C=CR'');	Próximo de 3000
$\nu(\text{S-C})$;	(600-700)
$\nu(\text{C-N})$;	(1020-1250)
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$; $\nu_s(\text{COO}^-)$;	(1650- 1550); (1400-1280)
$\delta(\text{NH}_2)$;	(1650-1580)
$\nu(\text{SH})$;	(2600-2550)

Fonte: Autoria própria.

Na análise dos espectros de extinção das amostras em função do pH foram observadas mudanças no comportamento da banda plasmon referente ao deslocamento e ao alargamento da banda. O deslocamento foi avaliado comparando o centro das bandas, enquanto que para analisar o alargamento das bandas calculou-se a largura à meia altura das bandas (FWHM, do inglês “*full width at half maximum*”), como mostrado na Figura 51. Através dos espectros apresentados na Figura 51, é possível notar que para valores de pH maiores do que 6 a banda está centrada entre 527 e 539 nm, sem mudanças drásticas de deslocamento, e o alargamento seguiu o mesmo perfil, variando de 59 à 73 nm. A mudança de pH de 6 para 5 resulta, no entanto, em uma significativa variação em ambos os parâmetros: o centro da banda variou de 539 para 569 nm e o valor da largura da banda de 73 para 106 nm. Esse comportamento também é observado para os demais valores de pH que se encontram na faixa de 5 a 3, nos quais o centro da banda permanece entre 569 e 566 nm, e a largura entre 101 e 111 nm.

Figura 51: a) Espectros extinção de Uv-Vís (normalizados) da amostra Au1M em diferentes valores de pH; b) Variação do centro da banda plasmon em função do pH; c) Variação da largura a meia altura da banda plasmon em função do pH.

Fonte: Autoria própria.

Nas medidas de DLS mostradas na Figura 52, pode-se observar primeiramente que o diâmetro hidrodinâmico obtido para as NPs antes da modificação de superfície está coerente com o tamanho analisado por MET (Figura 7, Capítulo II), e que uma distribuição de tamanho estreita também foi obtida.

Para análises realizadas após a modificação de superfície, é possível observar que em valores de pH mais elevados, entre 10 e 8, as NPs aparentemente não apresentam agregação, mostrando estreita distribuição de tamanho relativa ao diâmetro hidrodinâmico com valor médio próximo ao observado nas análises de MET. O aumento no diâmetro hidrodinâmico médio das nanopartículas comparado às

análises por MET, é explicado por duas razões: (i) a presença do surfactante (MUA) na superfície das NPs contribuindo para o aumento do tamanho do espalhador observado por DLS e, (ii) a consequente interação mais efetiva entre o grupo terminal carboxílico do MUA com o solvente, neste caso, a água. Para os valores de pH 7 e 6 é observada a formação de pequenos agregados, resultando em duas distribuições de tamanhos, sendo uma em torno de 20 nm e outra em torno de 60 nm. Quando o pH é ajustado para valores entre 5 e 3 é observado um comportamento significativamente diferente em relação ao discutido anteriormente. Nota-se a formação de agregados relativamente grandes na faixa de 400 a 1000 nm. A variação no comportamento do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas em função do pH está intimamente associada ao caráter do grupo carboxílico terminal presente na molécula de MUA, variando seu grau de protonação com o pH da dispersão. Esse caráter influencia o estado de agregação das nanopartículas em solução resultando nos perfis tamanho hidrodinâmico apresentados na Figura 52. Os dados de DLS estão coerentes com o comportamento da banda plasmon, pois se sabe que o estado de agregação influencia na absorção da amostra. A formação de agregados resulta no deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda (*red-shift*) concomitantemente com alargamento da banda e a mudança da coloração da dispersão de vermelho para violeta.^{33, 34}

Os resultados obtidos de potencial zeta, Figura 53, também corroboram os dados anteriormente discutidos, pois nota-se que para os valores de pH entre 6 e 10 o potencial zeta varia de -38,2 a -45,6 mV, dentro da faixa tida como adequada para manter a estabilidade coloidal das NPs. A maioria dos trabalhos na literatura indica que, para diferentes sistemas, valores considerados suficientes para manter a estabilização por cargas são compreendidos abaixo de -30 mV ou acima de +30 mV.⁸³ Completando a discussão, ainda nota-se que na faixa de pH entre 5 e 3 os valores de potencial zeta aumentam, respectivamente, de -16,5 até 10,5 mV, permanecendo na região de instabilidade coloidal corroborando os demais resultados que mostram a presença de agregados nesta faixa de pH.

Figura 52: Histogramas mostrando o tamanho hidrodinâmico da amostra **Au1**, antes da modificação de superfície (em hexano) e após (**Au1M**) com a variação de pH.

Fonte: Autoria própria.

Figura 53: Medidas eletrocinéticas de mobilidade eletroforética e potencial zeta para a amostra **Au1M** em função do pH.

Fonte: Autoria própria.

IV.4. Conclusões

Os estudos relacionados a este capítulo possuíam o intuito de realizar a modificação de superfície das NPs de ouro via a metodologia de troca de ligante, substituindo assim as moléculas de OLA presentes pós-síntese nas NPs, por moléculas de MUA, bem como estudar as propriedades referentes as propriedades coloidais e ópticas. Tomando como referência os objetivos e a partir dos resultados obtidos concluímos que o processo de modificação superfície utilizado foi efetivo, permitindo a substituição da OLA na superfície das NPs pelo MUA, de acordo com os dados de FTIR.

Ainda, as medidas espectroscópicas, de potencial zeta e de DLS estão em concordância e corroboram o resultado de FTIR, indicando que após o processo de troca de ligante, a superfície das NPs apresenta os grupos carboxílicos da molécula

de MUA expostos. Estes grupos apresentam-se majoritariamente desprotonado na faixa de pH entre 6 e 10, proporcionando uma carga negativa na superfície das NPs. Esta carga resultante permite uma estabilização por carga da suspensão coloidal nesta faixa de pH. A existência dos grupos carboxílicos expostos, e a elevada estabilidade coloidal na faixa de pH acima de 6, na qual está incluído o pH fisiológico, possibilitam futuras biofuncionalizações, fazendo-se uso de reações químicas entre os grupos carboxílicos com diferentes tipos de moléculas biofuncionais, assim demonstrando potencial para aplicações em biomedicina.

Capítulo V: Considerações finais e perspectivas

O principal objetivo do trabalho está centrado em obter colóides de NPs com propriedades plasmônicas, nas quais a banda referente à RPSL se localize na região interpretada como janela terapêutica por meio de rotas sintéticas que possibilitem obtenção de grandes quantidades de material. Para isso, priorizou-se rotas sintéticas em meio orgânico, que quando comparados ao meio aquoso, permitem maiores concentrações no meio de reação e favorece maior controle sobre a morfologia das nanopartículas. Diante disso, e dos resultados apresentados no desenvolvimento do trabalho é possível inferir algumas conclusões e perspectivas.

Em relação às NPs de Au estudadas, as NPs esféricas foram sintetizadas com sucesso em relação à quantidade e controle morfológico e, apesar de os NBs ainda não terem sido obtidos com elevado controle de morfologia, avanços nas sínteses destes foram observados. Algumas sínteses possibilitaram obter NBs em grandes quantidades e a avaliação dos resultados e da variação dos parâmetros utilizados levou à conseguirmos identificar alguns parâmetros que favorecem o crescimento unidirecional, tais como agitação e temperaturas brandas, bem como alta concentração de oleilamina no meio, além de observar que a presença de trietilamina no meio promove a formação de NBs menores, e aparente menor dispersão de tamanho. Estes fatos abrem perspectivas para futuros estudos visando melhorar este controle morfológico, sobretudo no controle do comprimento dos NBs. Um resultado expressivo no trabalho, foi a obtenção de NBs de Au diretamente sintetizados numa mistura de fases *fcc* e *hcp*. A síntese direta da fase *hcp* para nanopartículas de ouro é bastante incomum, sendo encontrados apenas dois trabalhos na literatura de um mesmo grupo que reportou, em um deles a síntese direta de nanofolhas de ouro. No outro trabalho, nanofitas (“*nanoribbons*”) foram sintetizadas na fase *hcp* e, segundo os autores, uma mudança das moléculas de oleilamina por tióis na superfície das nanofitas promover a conversão da estrutura cristalina para a fase *fcc*. Em linhas gerais, estes resultados são muito expressivos e instigantes, por serem incomuns na literatura, e abrirem possibilidades de investigar novas propriedades tanto ópticas quanto elétricas e catalíticas. Assim, essas amostras devem ser melhor caracterizadas por HRTEM e SAED, bem como investigar suas propriedades elétricas

e catalíticas. Adicionalmente, ainda existe a necessidade de melhorar o controle sobre a morfologia, que deve ser estudado em trabalhos futuros.

Para as ligas de AuCu_3 , sistemas com forma esférica e de NB foram sintetizados com significativo controle de forma e tamanho, porém as amostras apresentam misturas das duas formas sendo no geral majoritariamente presentes NPs esféricas. O processo de separação seletiva foi realizado com sucesso, mostrando propriedades ópticas (plasmônicas) distintas entre as mesmas. Apesar das modificações nas condições de síntese na tentativa de aumentar a formação de nanobastões nas amostras não terem surtido o efeito desejado, o isolamento dos NBs mostrou a presença da banda plasmon na região de interesse da janela terapêutica. Como perspectiva de continuidade para esses materiais, os quais apresentam custo reduzido devido a quantidade de cobre presente, comparativo aos NBs de ouro puro, há necessidade de continuar ajustando as condições de síntese para produção de nanobastões e, posteriormente, promover a funcionalização de superfície dos mesmos.

Para os sulfetos de cobre, foram obtidos sistema com controle morfológico que apresentaram a banda de RPSL com o início da banda próximo a 700nm, na região de comprimento de onda de interesse para aplicações biomédicas. Apesar de o máximo da banda não estar nesta região, essas nanopartículas poderiam ser utilizadas para tais aplicações, após a sua modificação de superfície conferindo biocompatibilidade as mesmas. Os estudos realizados no intuito de dopar com outros íons metálicos não resultaram no deslocamento da banda plasmon para a região de interesse como esperado. Estes resultados abrem mais possibilidades de estudos, pois o deslocamento da banda plasmon para maiores comprimentos de onda é muito intrigante, e a verificação do porquê deste comportamento por meio de análises elementares mais precisas, como ICP-OES, caracterização do estado químico por XPS, e caracterizações elétricas e ópticas se fazem precisas para melhor compreensão e correlação de estrutura/propriedade. Adicionalmente, outros dopantes podem ser utilizados para corroborar estes estudos, como por exemplo, utilizar íons Fe(II) ao invés de Fe(III) .

O estudo de modificação da superfície de NPs de ouro com a substituição das moléculas de oleilamina por moléculas de MUA e a avaliação das propriedades e estabilidade coloidais mostrou-se bastante eficiente. Ressalta-se a variação da banda RPSL das suspensões de NPs em relação à mudança do pH do meio de dispersão,

resultante da mudança no estado de agregação das NPs. Em valores de pH superiores a 6 é conservado o tamanho hidrodinâmico adequado para aplicações biomédicas, bem como os valores de potencial de superfície demonstram elevada estabilidade coloidal. Os grupamentos carboxílicos livres presentes nas NPs conferem potencialidade de funcionalização via reações de bioconjugação viabilizando a utilização desses materiais como sensores para testes *in vivo* ou *in vitro*. Ainda cabe reforçar que este processo de modificação de superfície poderia ser futuramente aplicado aos NBs sintetizados a partir das sínteses que realizamos, uma vez que a superfície é essencialmente igual às das NPs esféricas.

Referências bibliográficas

1. SHEN, W.; ZHANG, X.; HUANG, Q.; XU, Q.; SONG, W. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. **Nanoscale**, v. 6, n. 3, p. 1622-1628, 2014.
2. SON, Y.; YEO, J.; MOON, H.; LIM, T. W.; HONG, S.; NAM, K. H.; YOO, S.; GRIGOROPOULOS, C. P.; YANG, D.-Y.; KO, S. H. Nanoscale electronics: digital fabrication by direct femtosecond laser processing of metal nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 23, n. 28, p. 3176-3181, 2011.
3. DAY, E. S.; BICKFORD, L. R.; SLATER, J. H.; RIGGALL, N. S.; DREZEK, R. A.; WEST, J. L. Antibody-conjugated gold-gold sulfide nanoparticles as multifunctional agents for imaging and therapy of breast cancer. **International Journal of Nanomedicine**, v. 5, p. 445-454, 2010.
4. CHOI, W. I.; SAHU, A.; KIM, Y. H.; TAE, G. Photothermal cancer therapy and imaging based on gold nanorods. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 40, n. 2, p. 534-546, 2012.
5. SEBASTIAN, V.; LEE, S.-K.; ZHOU, C.; KRAUS, M. F.; FUJIMOTO, J. G.; JENSEN, K. F. One-step continuous synthesis of biocompatible gold nanorods for optical coherence tomography. **Chemical Communications**, v. 48, n. 53, p. 6654-6656, 2012.
6. ZAERA, F. New challenges in heterogeneous catalysis for the 21st century. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 5, p. 501-516, 2012.
7. SCHAUERMANN, S.; NILIUS, N.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H. J. Nanoparticles for heterogeneous catalysis: new mechanistic insights. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1673-1681, 2013.
8. GUO, S.; WANG, E. Functional micro/nanostructures: simple synthesis and application in sensors, fuel cells, and gene delivery. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 7, p. 491-500, 2011.
9. DE ABERASTURI, D. J.; SERRANO-MONTES, A. B.; LIZ-MARZAN, L. M. Modern applications of plasmonic nanoparticles: from energy to health. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 5, p. 602-617, 2015.

-
10. OZBAY, E. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. **Science**, v. 311, n. 5758, p. 189-193, 2006.
11. ZHANG, X. Gold nanoparticles: recent advances in the biomedical applications. **Cell Biochemistry and Biophysics**, v. 72, n. 3, p. 771-775, 2015.
12. HESSEL, C. M.; PATTANI, V. P.; RASCH, M.; PANTHANI, M. G.; KOO, B.; TUNNELL, J. W.; KORGEL, B. A. Copper selenide nanocrystals for photothermal therapy. **Nano Letters**, v. 11, n. 6, p. 2560-2566, 2011.
13. TIAN, Q.; JIANG, F.; ZOU, R.; LIU, Q.; CHEN, Z.; ZHU, M.; YANG, S.; WANG, J.; WANG, J.; HU, J. Hydrophilic Cu₉S₅ nanocrystals: a photothermal agent with a 25.7% heat conversion efficiency for photothermal ablation of cancer cells in vivo. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, p. 9761-9771, 2011.
14. HUANG, X. H.; EL-SAYED, I. H.; QIAN, W.; EL-SAYED, M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 2115-2120, 2006.
15. JAIN, P. K.; HUANG, X.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1578-1586, 2008.
16. FAUCHEAUX, J. A.; STANTON, A. L. D.; JAIN, P. K. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 6, p. 976-985, 2014.
17. LIU, L.; ZHONG, H.; BAI, Z.; ZHANG, T.; FU, W.; SHI, L.; XIE, H.; DENG, L.; ZOU, B. Controllable transformation from rhombohedral Cu_{1.8}S nanocrystals to hexagonal CuS clusters: phase- and composition-dependent plasmonic properties. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 23, p. 4828-4834, 2013.
18. LUTHER, J. M.; JAIN, P. K.; EWERS, T.; ALIVISATOS, A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. **Nature Materials**, v. 10, n. 5, p. 361-366, 2011.
19. SCOTOGNELLA, F.; DELLA VALLE, G.; KANDADA, A. R. S.; ZAVELANI-ROSSI, M.; LONGHI, S.; LANZANI, G.; TASSONE, F. Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals. **European Physical Journal B**, v. 86, n. 4, p. 154, 2013.

20. LIU, X.; SWIHART, M. T. Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals: an emerging new class of plasmonic nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 11, p. 3908-3920, 2014.
21. WEISSLEDER, R. A clearer vision for in vivo imaging. **Nature Biotechnology**, v. 19, n. 4, p. 316-317, 2001.
22. KAM, N. W. S.; O'CONNELL, M.; WISDOM, J. A.; DAI, H. J. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 33, p. 11600-11605, 2005.
23. BAYAZITOGLU, Y.; KHERADMAND, S.; TULLIUS, T. K. An overview of nanoparticle assisted laser therapy. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 67, n. p. 469-486, 2013.
24. DOUPLIK, A.; SAIKO, D.; SHELKANOVA, I.; TUCHIN, V. V. The response of tissue to laser light. In: JAANISO, R.; TAN, O. K. (Ed.). **Semiconductor gas sensors**. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. p. 47 – 109 (Woodhead Publishing series in electronic and optical materials, 38).
25. NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 10, p. 1957-1962, 2003.
26. LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 40, p. 8410-8426, 1999.
27. SKRABALAK, S. E.; CHEN, J.; SUN, Y.; LU, X.; AU, L.; COBLEY, C. M.; XIA, Y. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1587-1595, 2008.
28. JAIN, P. K.; EL-SAYED, M. A. Universal scaling of plasmon coupling in metal nanostructures: Extension from particle pairs to nanoshells. **Nano Letters**, v. 7, n. 9, p. 2854-2858, 2007.
29. OLIVEIRA, Marcela Mohallem. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades**. 2005. 175 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

30. BURDA, C.; CHEN, X. B.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.
31. HULST, H. C.; VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. New York: Dover, 1957. 470 p.
32. HEINZ, M.; SRABIONYAN, V. V.; BUGAEV, A. L.; PRYADCHENKO, V. V.; ISHENKO, E. V.; AVAKYAN, L. A.; ZUBAVICHUS, Y. V.; IHLEMANN, J.; MEINERTZ, J.; PIPPEL, E.; DUBIEL, M.; BUGAEV, L. A. Formation of silver nanoparticles in silicate glass using excimer laser radiation: Structural characterization by HRTEM, XRD, EXAFS and optical absorption spectra. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 681, n. p. 307-315, 2016.
33. MAIER, S. A. **Plasmonics: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2007. 224 p.
34. GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 4797-4862, 2007.
35. DYKMAN, L.; KHLEBTSOV, N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 6, p. 2256-2282, 2012.
36. THANH, N. T. K.; GREEN, L. A. W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications. **Nano Today**, v. 5, n. 3, p. 213-230, 2010.
37. MUDDINETI, O. S.; GHOSH, B.; BISWAS, S. Current trends in using polymer coated gold nanoparticles for cancer therapy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 484, n. 1-2, p. 252-267, 2015.
38. KIMLING, J.; MAIER, M.; OKENVE, B.; KOTAIDIS, V.; BALLOT, H.; PLECH, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 32, p. 15700-15707, 2006.
39. TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. n. 11, p. 55-75, 1951.

40. BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, 1994.
41. YU, Y. Y.; CHANG, S. S.; LEE, C. L.; WANG, C. R. C. Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 34, p. 6661-6664, 1997.
42. JANA, N. R. Gram-scale synthesis of soluble, near-monodisperse gold nanorods and other anisotropic nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 8-9, p. 875-882, 2005.
43. YONG, K.-T.; SAHOO, Y.; SWIHART, M. T.; SCHNEEBERGER, P. M.; PRASAD, P. N. Templated synthesis of gold nanorods (NRs): the effects of cosurfactants and electrolytes on the shape and optical properties. **Topics in Catalysis**, v. 47, n. 1, p. 49-60, 2008.
44. PARK, K.; DRUMMY, L. F.; WADAMS, R. C.; KOERNER, H.; NEPAL, D.; FABRIS, L.; VAIA, R. A. Growth mechanism of gold nanorods. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 4, p. 555-563, 2013.
45. LIU, S.; CHEN, G.; PRASAD, P. N.; SWIHART, M. T. Synthesis of monodisperse Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles with tunable size and surface plasmon resonance frequency. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4098-4101, 2011.
46. HIRAMATSU, H.; OSTERLOH, F. E. A simple large-scale synthesis of nearly monodisperse gold and silver nanoparticles with adjustable sizes and with exchangeable surfactants. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 13, p. 2509-2511, 2004.
47. WANG, C.; HU, Y.; LIEBER, C. M.; SUN, S. Ultrathin Au nanowires and their transport properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 28, p. 8902-8903, 2008.
48. LU, X.; YAVUZ, M. S.; TUAN, H.-Y.; KORGEL, B. A.; XIA, Y. Ultrathin gold nanowires can be obtained by reducing polymeric strands of oleylamine-AuCl complexes formed via aurophilic interaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 28, p. 8900-8901, 2008.
49. WANG, C.; HOU, Y.; KIM, J.; SUN, S. A general strategy for synthesizing FePt nanowires and nanorods. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 33, p. 6333-6335, 2007.

50. KURA, H.; OGAWA, T. Synthesis and growth mechanism of long ultrafine gold nanowires with uniform diameter. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 7, p. 074310, 2010.
51. PAZOS-PEREZ, N.; BARANOV, D.; IRSEN, S.; HILGENDORFF, M.; LIZ-MARZAN, L. M.; GIERSIG, M. Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9855-9860, 2008.
52. CHEN, S.; JENKINS, S. V.; TAO, J.; ZHU, Y.; CHEN, J. Anisotropic seeded growth of Cu-M (M = Au, Pt, or Pd) bimetallic nanorods with tunable optical and catalytic properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 8924-8932, 2013.
53. BAALLOUSHA, M.; LEAD, J. R. Nanoparticle dispersity in toxicology. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 5, p. 308-309, 2013.
54. HE, R.; WANG, Y. C.; WANG, X. Y.; WANG, Z. T.; LIU, G.; ZHOU, W.; WEN, L. P.; LI, Q. X.; WANG, X. P.; CHEN, X. Y.; ZENG, J.; HOU, J. G. Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties. **Nature Communications**, v. 5, n. 4327, p. 1-10, 2014.
55. CHEN, S. H.; WANG, Z. L.; BALLATO, J.; FOULGER, S. H.; CARROLL, D. L. Monopod, bipod, tripod, and tetrapod gold nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 52, p. 16186-16187, 2003.
56. TENG, X. W.; YANG, H. Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth. **Nano Letters**, v. 5, n. 5, p. 885-891, 2005.
57. CHEGEL, V.; RACHKOV, O.; LOPATYNSKYI, A.; ISHIHARA, S.; YANCHUK, I.; NEMOTO, Y.; HILL, J. P.; ARIGA, K. Gold nanoparticles aggregation: drastic effect of cooperative functionalities in a single molecular conjugate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 4, p. 2683-2690, 2012.
58. MIN, Y.; AKBULUT, M.; KRISTIANSEN, K.; GOLAN, Y.; ISRAELACHVILI, J. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. **Nature Materials**, v. 7, n. 7, p. 527-538, 2008.
59. DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder diffraction: theory and practice**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. 582 p.
60. AHUJA, R.; REKHI, S.; JOHANSSON, B. Theoretical prediction of a phase transition in gold. **Physical Review B**, v. 63, n. 21, p. 212101, 2001.

61. HUANG, X.; LI, S. Z.; HUANG, Y. Z.; WU, S. X.; ZHOU, X. Z.; LI, S. Z.; GAN, C. L.; BOEY, F.; MIRKIN, C. A.; ZHANG, H. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. **Nature Communications**, v. 2, n. 292, p. 1-6, 2011.
62. FAN, Z. X.; HUANG, X.; HAN, Y.; BOSMAN, M.; WANG, Q. X.; ZHU, Y. H.; LIU, Q.; LI, B.; ZENG, Z. Y.; WU, J. M. T.; SHI, W. X.; LI, S. Z.; GAN, C. L.; ZHANG, H. Surface modification-induced phase transformation of hexagonal close-packed gold square sheets. **Nature Communications**, v. 6, n. 6571 p. 1-9, 2015.
63. MAHYNSKI, N. A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; MENG, D.; KUMAR, S. K. Stabilizing colloidal crystals by leveraging void distributions. **Nature Communications**, v. 5, n. 4472, p. 1-8, 2014.
64. HUANG, X.; LI, S. Z.; WU, S. X.; HUANG, Y. Z.; BOEY, F.; GAN, C. L.; ZHANG, H. Graphene oxide-templated synthesis of ultrathin or tadpole-shaped Au nanowires with alternating hcp and fcc domains. **Advanced Materials**, v. 24, n. 7, p. 979-983, 2012.
65. FAN, Z. X.; BOSMAN, M.; HUANG, X.; HUANG, D.; YU, Y.; ONG, K. P.; AKIMOV, Y. A.; WU, L.; LI, B.; WU, J.; HUANG, Y.; LIU, Q.; PNG, C. E.; GAN, C. L.; YANG, P. D.; ZHANG, H. Stabilization of 4H hexagonal phase in gold nanoribbons. **Nature Communications**, v. 6, n. 7684, p. 1-8, 2015.
66. PARK, J.; JOO, J.; KWON, S. G.; JANG, Y.; HYEON, T. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.
67. MULFINGER, L.; SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A. V.; RUTKOWSKY, S. A.; BORITZ, C. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.
68. BASTÚS, N. G.; MERKOÇI, F.; PIELLA, J.; PUNTES, V. Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of up to 200 nm: kinetic control and catalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 9, p. 2836-2846, 2014.
69. PENG, S.; MCMAHON, J. M.; SCHATZ, G. C.; GRAY, S. K.; SUN, Y. G. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 33, p. 14530-14534, 2010.
70. ZHAO, Y. X.; PAN, H. C.; LOU, Y. B.; QIU, X. F.; ZHU, J. J.; BURDA, C. Plasmonic Cu₂-xS nanocrystals: optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4253-4261, 2009.

71. XIE, Y.; CARBONE, L.; NOBILE, C.; GRILLO, V.; D'AGOSTINO, S.; DELLA SALA, F.; GIANNINI, C.; ALTAMURA, D.; OELSNER, C.; KRYSHI, C.; COZZOLI, P. D. Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling. **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7352-7369, 2013.
72. KRIEGER, I.; JIANG, C. Y.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J.; SCHALLER, R. D.; TALAPIN, D. V.; DA COMO, E.; FELDMANN, J. Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 3, p. 1583-1590, 2012.
73. XU, Z.; HOU, Y.; SUN, S. Magnetic core/shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag nanoparticles with tunable plasmonic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 28, p. 8698-8699, 2007.
74. YUMASHEV, K. V.; PROKOSHIN, P. V.; MALYAREVICH, A. M.; MIKHAILOV, V. P.; ARTEMYEV, M. V.; GURIN, V. S. Optical transient bleaching and induced absorption of surface-modified copper sulfide nanocrystals. **Applied Physics B-Lasers and Optics**, v. 64, n. 1, p. 73-78, 1997.
75. WU, H.; CHEN, W. Synthesis and reaction temperature-tailored self-assembly of copper sulfide nanoplates. **Nanoscale**, v. 3, n. 12, p. 5096-5102, 2011.
76. VAHIDSHAD, Y.; GHASEMZADEH, R.; IRAJIZAD, A.; MASOUD, A. Synthesis and characterization of CuAlS₂ nanoparticles by facile heat arrested method. **Journal of Nanostructures**, v. 2, n. 3, p. 369-377, 2012.
77. DELONG, R. K.; REYNOLDS, C. M.; MALCOLM, Y.; SCHAEFFER, A.; SEVERS, T.; WANEKAYA, A. Functionalized gold nanoparticles for the binding, stabilization, and delivery of therapeutic DNA, RNA, and other biological macromolecules. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 3, n. p. 53-63, 2010.
78. FINETTI, C.; SOLA, L.; PEZZULLO, M.; PROSPERI, D.; COLOMBO, M.; RIVA, B.; AVVAKUMOVA, S.; MORASSO, C.; PICCIOLINI, S.; CHIARI, M. Click chemistry immobilization of antibodies on polymer coated gold nanoparticles. **Langmuir**, v. 32, n. 29, p. 7435-7441, 2016.
79. LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZZO, R. G.; WHITESIDES, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1103-1169, 2005.

-
80. MANIVASAGAN, P.; BHARATHIRAJA, S.; BUI, N. Q.; JANG, B.; OH, Y.-O.; LIM, I. G.; OH, J. Doxorubicin-loaded fucoidan capped gold nanoparticles for drug delivery and photoacoustic imaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, n. p. 578-588, 2016.
81. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 2005. 550 p.
82. METHIVIER, C.; BECCARD, B.; PRADIER, C. M. In situ analysis of a mercaptoundecanoic acid layer on gold in liquid phase, by PM-IRAS. Evidence for chemical changes with the solvent. **Langmuir**, v. 19, n. 21, p. 8807-8812, 2003.
83. DE LA PRESA, P.; RUEDA, T.; MORALES, M. P.; HERNANDO, A. Ligand Exchange in gold-coated FePt nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 2816-2819, 2008.

Apêndice A – Ressonância plasmon de superfície localizada

A ressonância plasmon de superfície localizada (RPSL), fenômeno apresentado por NPs metálicas como ouro e prata, e em alguns semicondutores altamente dopados como calcogenetos de cobre não estequiométricos, tem origem na interação da radiação eletromagnética com os carregadores de cargas livres do material. Antes de descrever a RPSL em sistemas nanoparticulados, é importante compreender as oscilações de plasma em um metal *bulk*.

Um plasma pode ser definido como um meio que possui concentrações iguais de cargas positivas e negativas e pelo menos um tipo destas cargas sendo móvel.¹ Sendo os metais descritos como um arranjo regular de íons de cargas positivas rodeado por elétrons que possuem mobilidade na matriz de cátions, estes se comportam como plasma.

Um parâmetro fundamental para as discussões sobre a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria é a permissividade elétrica $\varepsilon(\omega, K)$, sendo ω a frequência do fóton e K o vetor de onda. Quando um material é exposto a um campo elétrico (como a componente elétrica da radiação eletromagnética) é através da permissividade elétrica que se descreve como o material afeta a propagação do campo e como o material responde ao campo. A permissividade é definida matematicamente a partir do campo elétrico E e da polarização P :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon \varepsilon_0 E \quad (\text{Ap1})$$

Onde D é o vetor densidade de fluxo elétrico, ε_0 é a permissividade no vácuo, e ε a permissividade relativa. Pode-se determinar a permissividade para grandes comprimentos de onda em um metal, $\varepsilon(\omega, 0)$, ou simplesmente $\varepsilon(\omega)$, a partir da equação de movimento de um elétron livre sob a presença de um campo elétrico:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE \quad (\text{Ap2})$$

Sendo e a carga elementar.

Como o campo elétrico da radiação é oscilante, a variação de x e E é função do tipo $e^{-i\omega t}$. Assim resolvendo a equação Ap2, a solução encontrada é:

$$-\omega^2 m x = -eE; \quad x = eE/m\omega^2$$

O momento dipolar de um elétron é $-ex$, e a polarização é definida como momento de dipolo por unidade de volume, assim temos:

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2}E \quad (\text{Ap3})$$

Sendo n é a concentração de elétrons.

Rearranjado a equação Ap1, temos que a permissividade elétrica na frequência ω é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} \quad (\text{Ap4})$$

Substituindo a equação Ap3 em Ap4, tem-se que:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m \omega^2} \quad (\text{Ap5})$$

Para a ocorrência de um modo de oscilação plasma longitudinal a permissividade é igual a zero, ou seja:

$$\varepsilon(\omega) = 0 \quad (\text{Ap6})$$

Assim, substituindo a equação Ap6 e Ap5, tem – se, a frequência plasma (ω_p) que atende a condição estabelecida acima:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (\text{Ap7})$$

Na Figura 1, é ilustrada uma oscilação plasma longitudinal em uma placa fina de metal, sendo mostrado um movimento uniforme dos elétrons livres de condução (gás de elétrons) em relação à rede cátions. O deslocamento u dos elétrons cria uma polarização, gerando duas regiões com densidade de cargas de superfície, positiva e negativa, originando assim um campo elétrico de despolarização E , que age sobre o gás de elétrons como uma força restauradora. O movimento do gás de elétrons respondendo à força restauradora pode ser descrito pela equação de movimento do gás de elétrons de concentração n .

$$nm \frac{d^2u}{dt^2} = -neE = -\frac{n^2 e^2 u}{\varepsilon_0} \quad (\text{Ap8})$$

Ou ainda pode ser escrita na forma,

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0 ; \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$$

Esta expressão é do movimento de um oscilador harmônico simples de frequência ω_p , a frequência plasma. Como esperado, foi encontrada a mesma equação para a ω_p na equação Ap7. Então se pode definir a frequência plasma ω_p como a frequência de oscilação do gás de elétrons no material no *bulk*.

Figura 1: Ilustração mostrando a oscilação do gás de elétrons livres em placa fina de metal.

Fonte: Autoria própria. (baseada na referência 2).

Uma vez compreendido o mecanismo de oscilação plasma para um material *bulk*, temos que extrapolar o mecanismo para NPs dispersas em determinado meio dielétrico. Quando falamos de NPs de tamanhos menores que 100 nm, seu tamanho é muito menor que os comprimentos de onda da luz (λ) e se pode analisar a interação da NP com a luz usando uma aproximação quase-estática.²

Usando um modelo simples para um tratamento analítico: uma esfera de raio r , isotrópica e homogênea localizada em um campo elétrico estático (aproximação), com função dielétrica $\epsilon(\omega)$. O meio dispersante é isotrópico e não absorvente com constante dielétrica ϵ_m , Figura 2.

Figura 2: Representação de uma esfera de um material homogêneo sob a influência de um campo eletrostático.

Fonte: Maier, S., A., 2007.⁽²⁾ (modificado)

A interação entre o campo elétrico com a NP, nas condições descritas, origina polarização na forma de um momento dipolar p na esfera proporcional à magnitude do campo elétrico $|E_0|$. A descrição matemática para encontrar o momento de dipolo p pode ser encontrada na referência 2.

$$p = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 \quad (\text{Ap9})$$

Usando a definição de polarizabilidade α na equação Ap9 encontra-se a polarizabilidade de uma partícula muito menor que λ , em uma aproximação eletrostática, equação Ap11

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha E_0 \quad (\text{Ap10})$$

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{Ap11})$$

A NP nessas condições apresentará RPSL, quando o modulo do denominador da equação Ap11 ($|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m|$) atingir um valor mínimo. Esta condição é alcançada no limite da relação $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$, já que o denominador não pode-se igualar a zero.²⁻⁵ A função $\varepsilon(\omega)$ para um metal descrito pelo modelo de Drude é uma função complexa definida como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) \quad (\text{Ap12})$$

Onde ε_r e ε_i são as componentes reais e imaginárias da função dielétrica $\varepsilon(\omega)$.

Sendo que para frequências próximas à ω_p , a função $\varepsilon(\omega)$ pode ser aproximada para a componente real $\varepsilon_r(\omega)$ (a contribuição imaginária pode ser desprezada)^{2, 3, 5}.

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (\text{Ap13})$$

Onde γ é a frequência de colisões dos elétrons.

Substituindo a equação Ap13 na condição de ressonância encontra-se a frequência de ressonância plasmon ω_{rp} , que representa a energia da RPSL.

$$\omega_{rp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m} - \gamma^2} \quad (\text{Ap14})$$

Nesta equação fica evidente a dependência inversamente proporcional da ω_{rp} em relação à ε_m do meio dispersante. Outra relação importante apresentada nesta equação é a dependência diretamente proporcional com a frequência plasma do material *bulk*. A frequência plasma mostrada na equação Ap7, para um metal, está intrinsecamente relacionada com a densidade eletrônica de condução, consequentemente a ω_{rp} é diretamente proporcional à densidade eletrônica do material.

Outros materiais também podem se comportar como plasma, e semelhantes aos metais, apresentando RPSL em dimensões nanométricas. Este é o caso de semicondutores altamente dopados, sendo denominados semicondutores degenerados. Para estes materiais os carregadores de cargas livres podem ser

elétrons na banda condução ou buracos na banda de valência do material. Assim uma expressão mais geral da frequência plasma é dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_c e^2}{\epsilon_0 M_{ef}}} \quad (\text{Ap15})$$

Onde N_c é a concentração de carregadores de cargas livres, e M_{ef} é a massa efetiva dos carregadores de cargas.

Referências bibliográficas

1. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. p.
2. MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. New York: Springer US, 2007. 224 p.
3. LUTHER, J. M.; JAIN, P. K.; EWERS, T.; ALIVISATOS, A. P. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. **Nature Materials**, v. 10, n. 5, p. 361-366, 2011.
4. KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.
5. LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 40, p. 8410-8426, 1999.

Apêndice B – Surfactantes e solventes utilizados

Dado a importância das características químicas dos diferentes surfactantes nos procedimentos de síntese das NPs, diretamente relacionada ao controle morfológico, bem como à metodologia de modificação de superfície das NPs, apresentamos na Figura 1 a estrutura química dos surfactantes e do principal solvente utilizados nos procedimentos experimentais realizados nesta Tese.

Figura 1: Estrutura química dos surfactantes e do principal solvente utilizados.

Fonte: Autoria própria.