



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Dissertação de Mestrado

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Níquel
para Óptica Não Linear

Gemima Barros Correia

Recife-PE, Brasil

Março, 2008.



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Níquel
para Óptica Não Linear

Gemima Barros Correia*

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência de
Materiais da UFPE como parte dos
requisitos necessários para a obtenção
do título de Mestre em Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cid B. de Araújo
Co-Orientadores: Prof. Dr. André Galembeck
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin (UFPR)

*Bolsista CAPES.

Recife-PE, Brasil

Março, 2008.

Correia, Gemima Barros

Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel para óptica não linear. / Gemima Barros Correia. - Recife : O autor, 2008.

91 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2008

Inclui bibliografia.

1. Óptica não linear. 2. Níquel. 3. Nanopartículas magnéticas. 4. Método poliol. I. Título.

535.2 CDD (22.ed.) FQ2008-017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÉNCIAS EXATAS
POS-GRADUAÇÃO EM CIÉNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE MESTRADO

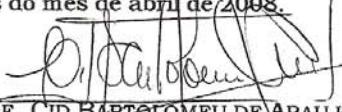
GEMIMA BARROS CORREIA

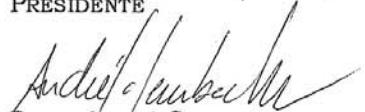
“SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NIQUEL PARA ÓPTICA NÃO LINEAR”

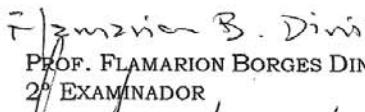
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araujo (Presidente), André Galembeck, Flamarion Borges Diniz, todos da Universidade Federal de Pernambuco, e Artur Gouveia Neto da Universidade Federal Rural de Pernambuco, considera a candidata:

APROVADA COM DISTINÇÃO APROVADA REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciéncia de Materiais do Centro de Ciéncias Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 02 dias do mês de abril de 2008.


PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAUJO
PRESIDENTE


PROF. ANDRÉ GALEMBECK
1º EXAMINADOR


PROF. FLAMARION BORGES DINIZ
2º EXAMINADOR


PROF. ARTUR GOUVEIA NETO
3º EXAMINADOR

“Do homem são as preparações do
coração; mas do SENHOR a
resposta da língua.”
Pv. 16.1

“O coração do homem propõe o seu
caminho; mas o SENHOR lhe
dirige os passos.” Pv. 16.9

Agradecimentos

A DEUS pela vida, sabedoria, coragem, vontade de aprender e por tudo mais que, por sua infinita misericórdia, tem a mim concedido.

Ao meu amado Pai, Sebastião Barros Correia, pelo amor, compreensão, paciência e conselhos encorajadores.

A minha amada Mãe, Ademilda Fernandes Correia, cuja coragem, amor, dedicação, paciência, oração tornaram este trabalho possível.

Aos meus queridos irmãos, Cândida, Micaías, Débora e Micael, pelo companheirismo e amor.

Ao professor Cid B. de Araújo por ter aceitado me orientar neste mestrado. Obrigada Prof. Cid pela paciência, confiança, dedicação, ensinamentos, orientação e tranquilidade a mim depositados durante este curso e realização deste trabalho. O senhor é um exemplo para mim.

Ao professor André Galembeck, meu muito obrigada. Obrigada por ter me dado a oportunidade de trabalhar com o senhor, por sua orientação, confiança, compreensão, paciência, amizade, ensinamentos e incentivos transmitidos a mim ao longo desta jornada.

Aos demais professores que também foram importantes na realização deste trabalho.

Quero registrar também meus sinceros agradecimentos ao professor Aldo José Gorgatti Zarbin, do Departamento de Química de UFPR, por ter me acolhido em seu Laboratório, pela orientação, atenção, paciência, amizade e confiança a mim concedidos durante a minha estada em Curitiba e ainda durante a elaboração desta dissertação.

A todos os amigos que fiz no GQM (Grupo de Química de Materiais) na UFPR, Marcela (pelos imagens de MET), Eryza (análise de DRX), Aline, Humberto, Eduardo (pela ajuda no início das sínteses), Edson, Daise e Willian, pela calorosa acolhida, pelo carinho, atenção, cuidado (para que eu não congelasse no frio curitibano) e pela amizade que continua além das fronteiras.

Aos meus amigos conquistados durante o curso e realização deste trabalho. Aos amigos do Laboratório de Óptica Não Linear-DF, Arturo e Tâmara (pela ajuda e orientação com as medidas no z-scan e pelas discussões esclarecedoras), Antônio Marcos (pelos

imagens de MET), Ernesto, Marcos André, Denise, Milena, Euclides, Hans e Ronaldo, pela amizade, força, confiança e respeito.

Aos amigos do CHICO-DQF, Débora, Fernanda, Rodrigo, Sidicleia, Euzébio e Claudilene, pela amizade, atenção, ajuda, incentivo e confiança.

A Dona Ângela pela amizade, paciência e profissionalismo.

A João pelas analise de raios-X e aos demais funcionários da UFPE.

Aos meus familiares, amigos e pessoas queridas cuja contribuição não esquecerei.

A CAPES e FACEPE pela bolsa concedida e ao PROCADÉ pelo apoio financeiro.

Em fim, a todos que torceram por mim.

Que DEUS abençoe a todos.

Resumo

Neste trabalho descrevemos a preparação das nanopartículas (NPs) de níquel passivadas por poli (vinil pirrolidona), sua caracterização estrutural e óptica (linear e não linear). A primeira etapa deste trabalho consistiu na preparação das NPs utilizando o método poliol, onde manipulamos algumas variáveis de síntese (adição de agente redutor, temperatura, e proporção entre precursor metálico e polímero) e observamos sua influência no tamanho do produto final. Os resultados indicaram que a temperatura é de fundamental importância na obtenção das NPs. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. As partículas possuem dimensões nanométricas com forma aproximadamente esférica e diâmetro médio em torno de 2,5 nm e 8,6 nm. Em uma etapa posterior foi realizada a preparação e caracterização óptica dos colóides de nanopartículas de níquel. As caracterizações ópticas, linear e não linear, dos colóides em estudo, foram realizadas através das técnicas de espectroscopia UV-Vis e varredura z (z-scan) em 532 nm, respectivamente. No estudo da não-linearidade óptica foram determinados o índice de refração não linear (n_2) e o coeficiente de absorção não linear (α_2) das NPs de níquel. Os resultados mostram que o índice de refração não linear das NPs de níquel é negativo. Medidas do coeficiente de absorção não linear mostram que há uma inversão no sinal da absorção quando o diâmetro médio das NPs passa de 8,6 nm para 2,5 nm.

Palavras-Chave: Óptica Não Linear; Níquel; Nanopartículas Magnéticas; Método Poliol

Abstract

In this work, we describe the synthesis of nickel nanoparticles (NPs) stabilized using poly (vinyl pyrrolidone), their structural and optical (linear and nonlinear) characterization. In Chapter 1 we present a general introduction describing the work performed. In Chapter 2 it is presented a review of nickel NPs' properties and some synthesis processes. In Chapter 3 we present methods for preparation of nickel NPs, where we manipulate variables of synthesis (addition of reduction agent, temperature, and ratio between metallic precursor and polymer) and we evaluate their influence on the NPs' size. The obtained results indicated that temperature is of fundamental importance in the preparation of NPs. The samples were structurally characterized by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy. Nickel NPs with diameters of 2.5 nm and 8.6 nm were synthesized. In Chapter 4 it is described the optical characterization experiments of colloids containing Ni NPs. The linear and nonlinear optical experiments were made using UV-Vis spectroscopy and the z-scan technique, respectively. The nonlinear refraction index (n_2) and the nonlinear absorption coefficient (α_2) of the nickel NPs were determined and the results are discussed. The results show that the NPs' nonlinear refractive index is negative. The nonlinear absorption coefficient measurements show that there is an inversion of the signal when the average NPs diameter changes from 8.6 nm to 2.5 nm.

Keywords: Nonlinear Optical; Nickel; Magnetic Nanoparticles; Polyol Method

Índice

CAPÍTULO 1	10
Introdução.....	10
CAPÍTULO 2	15
Revisão Bibliográfica	15
2.1. Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologia.....	16
2.2. Nanopartículas: Mecanismos de formação.....	20
2.3. Síntese de Nanopartículas Metálicas: Método Poliol.....	28
2.4. Nanopartículas de Níquel	35
2.5. Nanopartículas Metálicas: Propriedades ópticas	38
CAPÍTULO 3	52
Partículas nanométricas de níquel	52
3.1 Síntese e caracterização estrutural.....	53
3.1.1 Introdução	53
3.1.2 Síntese: Método poliol.....	53
3.1.3 Caracterização estrutural	56
3.1.4 Resultados e discussão	56
CAPÍTULO 4	68
Colóides com nanopartículas de níquel	68
4.1. Nanopartículas de níquel em Isopropanol	69
4.1.1. Introdução	69
4.1.2. Caracterização óptica linear e não linear	69
4.1.3. Resultados e discussão	75
CAPÍTULO 5	82
Conclusão	82
REFERÊNCIAS	85

CAPÍTULO 1

Introdução

Nas últimas décadas, tem havido grande interesse no estudo de materiais nanoestruturados. Entre estes materiais, as nanopartículas (NPs) metálicas, especificamente aquelas que possuem comportamento magnético, surgem como objetos promissores para aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. Este crescente interesse pode ser atribuído ao fato de que estes nanomateriais, no estado sólido, apresentam propriedades, físicas e químicas, que diferem, de maneira significativa, daquelas do material que o constitui em tamanho macroscópico (“*bulk*”). Por apresentarem novas propriedades, dependentes de seu tamanho e morfologia, a investigação de NPs abre um leque de potenciais aplicações em muitos setores na medicina e na indústria, como por exemplo, dispositivos ópticos, catalisadores, materiais magnéticos e armazenamento de informações. Dessa maneira, a produção e a manipulação das NPs metálicas de modo a promover o controle da forma e da sua distribuição de tamanho são extremamente relevantes.

Com o avanço da Ciência tem sido possível produzir e caracterizar NPs metálicas, através de vários métodos de síntese e de caracterização. No contexto da Química, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a obtenção de NPs metálicas e de outros sistemas com distribuição de tamanho monodispersa e com forma controlada. Um dos métodos muito utilizados na preparação de NPs usa microemulsões água/surfactantes. Por exemplo, Chen e col. [Chen-00] sintetizaram NPs de níquel através da redução de cloreto de níquel (precursor metálico) com hidrazina (agente redutor) em uma microemulsão água/CTBA (brometo de cetiltrimetilamonio/n-hexano).

Um outro método, simples e promissor, para a preparação de NPs uniformes, é o método poliol, que tem sido muito estudado e adaptado para a obtenção de pós metálicos de Co, Ni, Ag e Pt, NPs de metais nobres e ligas bimetálicas, como por exemplo CoNi e FeNi [Komarneni-04, Viau-96, Yu-03]. Este processo é assim denominado por ser usado, nas sínteses, um ou mais polialcoois (por exemplo, etíleno glicol) como meio no qual as NPs são formadas, o qual pode atuar na reação química como solvente e agente redutor do precursor metálico, para obtenção de NPs; e agente protetor para evitar a aglomeração e o crescimento desordenado das partículas [Viau-96, Sun-02]. Este método possui um grande número de variáveis de síntese (por exemplo, temperatura, tipo de precursor metálico, presença de água no meio reacional, adição de agente passivante e adição de agente redutor) que, quando modificadas, podem desencadear alterações no meio reacional e

consequentemente originar a obtenção de materiais com diferentes características [Larcher-00].

É possível encontrarmos na literatura muitos trabalhos que envolvem a síntese de NPs metálicas através do método poliol. Por exemplo, Li e col. [Li-06] sintetizaram NPs de níquel com tamanho na faixa de 30-100 nm usando o método poliol assistido por microondas. Recentemente, G. G. Couto e col. [Couto-07] produziram NPs de níquel pelo método poliol modificado, usando polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor, cloreto de níquel como precursor metálico, borohidreto de sódio como agente redutor extra, e etileno glicol como meio no qual as partículas foram formadas.

Quanto à caracterização de NPs metálicas, no campo da Física, especificamente na área de óptica, técnicas como espectroscopia UV-Vis e varredura z têm sido utilizadas no estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares de colóides compostos por NPs metálicas.

O estudo das propriedades ópticas tem despertado grande atenção. Estudos sobre a não linearidade de segunda ordem de NPs de óxidos metálicos (NiO) [Gómez -07a], influência dos agentes estabilizantes nas propriedades ópticas não lineares da NPs de Ag [Gómez -07b], susceptibilidade efetiva de terceira ordem de colóides contendo NPs de prata em disulfeto de carbono [Falcão-Filho-05b], alta não linearidade de NPs de Ag em meio aquoso [Falcão-Filho-07], etc., foram abordados por nosso grupo de pesquisa, nos últimos anos, em estudos envolvendo propriedades ópticas não lineares de colóides com NPs metálicas.

Dentre as NPs metálicas com comportamento magnético está as NPs de níquel. Este nanomaterial tem sido tema de vários trabalhos, encontrados na literatura, que envolvem o estudo das propriedades magnéticas, catalíticas e ópticas, além da síntese dessas NPs. Fonseca e col. [Fonseca-02], por exemplo, estudaram o comportamento magnético de NPs de níquel, sintetizadas através do método sol-gel modificado, inseridas em matriz de SiO₂, observando propriedade supermagnética nesses materiais. G. G. Couto e col. [Couto-07] estudaram a síntese, caracterização e propriedades magnéticas das NPs de níquel obtidas utilizando o método poliol. Os autores fizeram a caracterização estrutural dessas NPs usando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão

(MET), cujas medidas indicaram a ocorrência de NPs de Ni com estrutura cristalina cúbica de fase centrada (fcc).

Entretanto, até a conclusão deste trabalho, no contexto da Óptica Não Linear, as partículas de níquel em dimensão nanométrica ainda não foram estudadas. O estudo desta propriedade é importante porque dependendo do comportamento não linear das NPs metálicas estas podem ser aplicadas em dispositivos fotônicos.

Diante disto, de uma maneira geral, este trabalho teve como objetivo sintetizar NPs de níquel, caracterizar a estrutura das amostras sintetizadas e ainda investigar propriedades ópticas específicas das NPs.

Pontualmente este trabalho apresenta as seguintes etapas:

- i) síntese química de NPs de níquel;
- ii) caracterização das NPs de níquel por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão;
- iii) realização de experiências de Óptica Não Linear utilizando a técnica de varredura z, para a determinação do índice de refração não linear (n_2) e do coeficiente de absorção não linear (α_2) das NPs de níquel.

A fim de alcançarmos estes objetivos realizamos inicialmente um estágio no Laboratório de Química de Materiais do Departamento de Química na Universidade Federal do Paraná, com o objetivo de aprender o método de síntese e obter as NPs de níquel. Durante este estágio o trabalho foi supervisionado pelo Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin.

Neste trabalho sintetizamos NPs de níquel através do método poliol utilizando etileno glicol, como meio no qual as NPs foram formadas; cloreto de níquel hexahidratado, como precursor metálico; polivinilpirrolidona (PVP) como agente protetor; e borohidreto de sódio, como agente redutor. De posse das amostras realizamos as caracterizações estruturais do Ni em pó (por Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)) e as caracterizações ópticas (lineares e não lineares) dos colóides com as NPs de Ni, por UV-Vis e técnica de varredura z na UFPE.

O conteúdo desta dissertação está apresentado como segue: No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica na qual tecemos comentários sobre materiais nanoestruturados, mecanismo de formação de nanopartículas, método de síntese usado na produção das NPs de Ni, e propriedades ópticas de NPs metálicas. No capítulo 3 apresentamos detalhes da síntese e caracterização estrutural das NPs de Ni, bem como os resultados desta caracterização e as discussões referentes às amostras produzidas. O capítulo 4 é direcionado a apresentação de detalhes da caracterização óptica linear e não linear dos colóides com NPs de Ni. E por fim, apresentamos as conclusões no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologia

Materiais com estruturas de dimensões nanométricas, os chamados materiais nanoestruturados, vêm se destacando, nos últimos anos, como tema em muitas pesquisas nas diversas áreas da ciência e tecnologia. De tal forma que, o interesse, a criação, a exploração, o desenvolvimento, o aproveitamento e o desejo de compreender e controlar o mecanismo que rege a organização e as propriedades dos nanomateriais culminou no surgimento da *nanociência e nanotecnologia* [Carreño-02, Silva-08, Toma-05].

O campo da nanociência e nanotecnologia é muito amplo e interdisciplinar. Portanto promove o envolvimento de diversas áreas do conhecimento como, por exemplo, a física, a química, a biofísica, a bioquímica, além da ciência de materiais, da ciência da computação e da medicina. Entretanto, apenas uma parte deste campo, na qual está inserida a ciência de materiais, se concentra na criação de novas estruturas com novas propriedades [Murray-00, Silva-08].

Atualmente existe grande interesse no desenvolvimento de muitos materiais nanoestruturados (nanoesferas, nanoprismas, nanobastões, etc.) e de novos materiais compósitos com propriedades significativamente diferentes quando comparadas às propriedades dos seus componentes [Chaves-08].

As NPs (cristalinas ou amorfas) e os demais materiais nanoestruturados são sistemas nos quais a matéria encontra-se em dimensões compreendidas entre aquelas do átomo e o sólido estendido (volumar-chamados *bulk*), com no mínimo, uma dimensão na faixa nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nm, e possuem um número suficientemente grande de átomos e moléculas (10^2 a 10^7 átomos) [Baer-03, Henglein-89, Marzán-04, Rao-01, Sreethawong-07].

Embora o crescente desenvolvimento observado, nas últimas décadas, no estudo dos materiais nanoestruturados e comprovado pelo grande número de trabalhos e pesquisas, que cresce a cada ano, nos leve a pensar, por algum momento, que o conceito de nanotecnologia é recente, sabemos que este tema não é novo. Podemos encontrar na literatura relatos que informam o uso de nanopartículas há cerca de 2.000 anos em vidros

romanos, onde “*clusters*” de NPs de Au/Ag foram utilizados para gerar cores vivas nos vitrais daquela época. É possível que cientistas de materiais e químicos tenham trabalhado em nanotecnologia desde o começo de suas disciplinas.

O físico Richard Feynman, prêmio Nobel de Física, mostrou uma visão tecnológica de extrema miniaturização em sua palestra intitulada “*There is plenty of room at the bottom*”, proferida no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física, no ano de 1959. Naquela ocasião Feynman mencionou o que se tornaria um clássico da ciência do século 20 [Feynman-60, NSTC-99, Pitkenthly-03, Rao-01].

O fascínio e o crescente interesse que os materiais nanoestruturados despertam nos pesquisadores, que trabalham em ciências de materiais e áreas afins, podem ser atribuídos ao fato de que esses materiais, no estado sólido, apresentam propriedades físicas, químicas e estruturais, qualitativa e quantitativamente, diferentes das encontradas nos materiais volumares (*bulk*) das espécies das quais eles são derivados [He-01, Luedtke-96]. Por exemplo, as NPs apresentam propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas fortemente dependentes do seu tamanho, da sua forma, do meio em que estão inseridas e agregação.

As significativas mudanças no comportamento dessas propriedades são geralmente, promovidas em função de fatores como: efeito de quantização espacial (confinamento quântico); alta relação superfície/volume; e baixa temperatura de sinterização [Baer-03, Eigler-90, He-01, He-07, Marzán-04, Murray-00, Sreethawong-07, Xin-07, Yu-03, Zanchet-00].

Por exemplo, as estruturas magnéticas apresentam propriedades magnéticas fortemente dependentes da dimensionalidade, além de fatores intrínsecos. Nessas partículas a direção de magnetização pode variar com a excitação térmica e neste caso, elas podem apresentar um comportamento superparamagnético, característico da escala nanométrica [Carreño-02].

No grupo das nanopartículas magnéticas destacam-se as NPs de níquel que comumente apresentam característica superparamagnética, mas dependendo de sua estrutura cristalina podem exibir comportamento não-magnético [Carreño-02].

Quanto às propriedades catalíticas dos nanomateriais, as NPs de metais de transição se destacam por apresentarem um aumento em sua eficiência catalítica com a diminuição do tamanho [Carreño-02].

O controle adequado das propriedades dos nanomateriais pode levar à geração de um grupo promissor de materiais avançados, novos produtos, dispositivos, tecnologias e sistemas funcionais que possibilitem potenciais aplicações em diversos setores, inclusive na indústria [Baer-03, Rao-01, Zanchet-99].

Neste contexto as NPs são especialmente interessantes, visto que podem ser usadas como catalisadores na elaboração de novos materiais funcionais. Um exemplo disso são as partículas de níquel, que em dimensões nanométricas, têm sido estudadas, como catalisadores na formação de nanotubos de carbono [Couto-06].

Em áreas como medicina, indústrias farmacêutica e biomédica, as nanopartículas funcionalizadas poderão ser úteis para viajarem no corpo humano a fim de reparar tecidos danificados. Ainda nesta área, outros materiais nanoestruturados, podem ser usados como base para novos fármacos, conjunto para auto-diagnósticos, etc. [Marzán-04].

Na indústria eletrônica e de comunicação, vemos a aplicação dos nanomateriais em meios para armazenamento de dados e em materiais que promovam o aumento na velocidade de processamento. As NPs de Ni, por exemplo, em forma de bastões, podem ser usados, nesta área, como meio de gravação magnética, pastas condutoras elétricas, materiais de bateria, etc. [Yu-03].

Nanocompósitos híbridos (orgânicos/inorgânicos) já estão sendo aplicados na indústria automobilística visando a melhoria das características mecânicas e o desempenho dos materiais, proporcionando materiais mais leves, não inflamáveis, barreiras contra gases e impactos. Nanotubos de carbono estão sendo explorados como nanotransistores, nanofios e nanodispositivos emissores de luz, em agulhas microssondas eletrônicas de varredura e em sistemas de ionização da água [Marzán-04, Silva-08, Toma-05].

Nanomateriais podem ser aplicados ainda, em detecção biológica, distribuição de drogas controladas, filtros ópticos, sensores, entre outras.

Diante da grande variedade de aplicações por parte dos materiais nanoestruturados, um grande número de pesquisas envolvendo esses materiais, especialmente as nanopartículas, tem sido desenvolvido nos últimos anos. Exemplos típicos de pesquisas envolvendo NPs que incluem síntese e caracterização podem ser listados como segue: sínteses de “*clusters*” metálicos em química inorgânica; “*clusters*” metálicos como catalisadores; investigação de materiais nanocristalinos; estudo de propriedades ópticas [Henglein-89].

Com o avanço da ciência, muitas técnicas de síntese de nanopartículas e excelentes ferramentas de caracterização e manipulação destas, tornaram-se disponíveis. Este fato tem levado a um grande avanço em pesquisas, utilizando materiais outrora inacessíveis, e proporcionado aos pesquisadores a oportunidade de escolher qual a melhor rota de síntese a ser utilizada na produção desses materiais. Entretanto, a escolha de uma rota mais adequada a ser seguida na fabricação de NPs está diretamente relacionada às características que se deseja obter das amostras produzidas e às aplicações pré-definidas para estes materiais.

Assim, entender o mecanismo de formação de NPs é extremamente importante, além da escolha do método de síntese. Isto porque a maioria dos estudos relacionados a esses materiais, requer que as amostras apresentem características ideais, como estreita distribuição de tamanho e morfologia controlada.

Diante disso apresentamos a seguir uma descrição sobre os mecanismos de formação de NPs, onde estão envolvidas as etapas de nucleação e crescimento. Estas etapas são muito importantes na construção e produção de materiais nanoestruturados por meio de reações químicas, uma das rotas de síntese mais utilizadas na fabricação de NPs.

2.2. Nanopartículas: Mecanismos de formação

Embora ainda esteja distante conhecer completamente os mecanismos que contribuem para a formação e o crescimento de nanopartículas, devido a sua complexidade, é indispensável estudar as etapas de nucleação e crescimento e assim alcançar a habilidade de controlar sua distribuição de tamanho [He-01, Matijevic-93, Matijevic-94].

Existem muitas rotas que são usadas na preparação de colóides compostos por partículas nanométricas, de diferentes composições químicas, forma e tamanho, dispersas em solventes adequados. As reações químicas em solução são mais comuns e tem se desenvolvido significativamente. Dentre estas reações está a síntese por precipitação* (formação de um sólido) na qual processos como nucleação, crescimento e aglomeração das partículas ocorrem simultaneamente [Cushing-04].

Devido à dificuldade de isolar cada um dos processos envolvidos nas reações de precipitação para estudá-lo separadamente, seus mecanismos fundamentais não são conhecidos completamente. A teoria que envolve essas reações não é um assunto muito fácil, entretanto pode-se resumir as suas principais características como a seguir [Cushing-04]:

a) os produtos das reações de precipitação são geralmente espécies pouco solúveis sob condições de supersaturação; estas condições determinam que a nucleação será uma etapa fundamental nessas reações e que um grande número de partículas pequenas serão formadas;

b) processos secundários, assim como amadurecimento de Ostwald (fenômeno pelo qual partículas muito pequenas são essencialmente consumidas pelas partículas maiores, durante o processo de crescimento) e agregação, afetarão significativamente o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos;

* Embora o termo precipitação seja bastante usado para se referir a formação de um sólido no meio reacional este não é muito apropriado, pois as dispersões obtidas com o sólido são estáveis.

c) as condições de supersaturação fundamentais para induzir a precipitação são comumente o resultado de reações químicas. Dessa maneira, quaisquer condições de reação (ex.: taxa de adição de reagentes, tipo de redutor, uso de estabilizante e taxa de agitação) podem influenciar o processo de mistura e podem ser relevantes no controle do tamanho, morfologia e distribuição do tamanho da partícula.

Uma das condições para se utilizar uma amostra em vários estudos e em possíveis aplicações é que esta apresente distribuição de tamanho monodispersa. Entretanto, as condições determinantes para que os produtos de reação sejam nanopartículados e/ou monodispersos dependem fundamentalmente dos processos de nucleação e crescimento que controlam o tamanho e a morfologia do sólido que será formado [Cushing-04, Hinotsu-04].

Para entendermos melhor como se dá as etapas de nucleação e crescimento, consideremos uma reação química por precipitação. Quando a precipitação começa, um grande número de cristalitos (núcleos) é formado inicialmente (etapa de nucleação), mas tendem a se agregar de forma rápida para constituir cristais maiores e mais estáveis termodinamicamente (etapa de crescimento). No que se refere à etapa de nucleação, o grau de supersaturação é a chave para qualquer processo de precipitação.

É conhecido que a etapa de nucleação pode ocorrer de duas maneiras: nucleação homogênea (que é o tipo de nucleação que ocorre na síntese de NPs de Ni deste trabalho) e a nucleação heterogênea. A última pode ser obtida pela formação *“in situ”* de sementes que podem servir como núcleos para o crescimento das partículas. Neste caso estas subunidades funcionarão como agentes nucleantes [Viau-96].

Quanto à etapa de crescimento das partículas, a difusão é o principal fator dominante deste processo. Assim, quando um novo material é adicionado à superfície da partícula, gradientes de concentração e temperatura são fatores predominantes que determinam a velocidade da reação.

Assim, a formação de um núcleo estável, através de colisões entre os vários átomos, é possível desde que um número crítico desses átomos esteja presente no meio reacional. A probabilidade de colisão entre o átomo e o núcleo já formado é muito maior que a probabilidade de nucleação. Uma vez os núcleos já formados, o processo de crescimento

ocorre mais rapidamente do que a nucleação [Chen-02, Wu-03]. A etapa de nucleação na síntese de NPs através de uma precipitação, deve ser relativamente rápida e a de crescimento relativamente lenta [Oliveira-05]. Entretanto, como resultado de sua grande área superficial as NPs coloidais são termodinamicamente instáveis. O que pode ser compreendido a partir da seguinte equação:

$$dG = \gamma d\sigma \quad , \quad (2.1)$$

onde γ é a tensão superficial e $d\sigma$ a variação na área superficial [Atkins-02].

A termodinâmica do processo de precipitação favorece o aumento da razão superfície/volume, de maneira que as NPs tendem a se aglomerar. Em outras palavras, e de acordo com a equação (2.1), dG torna-se negativo com uma diminuição da área superficial. As NPs coloidais sempre estão sujeitas a forças de atração que tendem a condensá-las em grandes aglomerados [Atkins-02].

A primeira condição que deve ser cumprida para se obter partículas monodispersas é que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente [Viau-96]. Dessa maneira reações de precipitação homogênea são comumente utilizadas na preparação dessas partículas. Esta condição pode ser entendida pelo modelo de LaMer, proposto para explicar o mecanismo de formação de colóides de enxofre, e representado esquematicamente na Figura 2.1 [Viau-96].

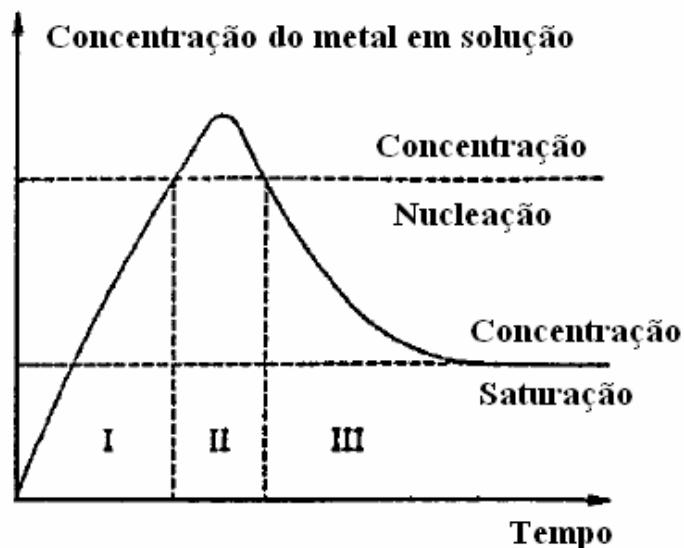


Figura 2.1: Modelo de LaMer para a formação de um sistema monodisperso pelo controle das etapas de nucleação e crescimento: I. Período de pré-nucleação, II. Etapa de Nucleação, III. Etapa de crescimento [Viau-96]

Partículas metálicas, não aglomeradas, com distribuição de tamanho estreita (monodispersas), forma e estruturas controladas, são requeridas para estudos das propriedades dependentes de parâmetros como o tamanho e a morfologia e de suas possíveis aplicações. Diante da termodinâmica presente no processo de síntese, pode-se concluir que, no processo de precipitação, quando não há utilização de um ou mais estabilizantes, a aglomeração das partículas pequenas formadas é quase inevitável, devido a termodinâmica envolvida nos processos de nucleação e crescimento, favorecida pelo aumento da razão superfície/volume, e forças de van der Walls entre as NPs não protegidas [Cushing-04, Fendler-96].

É bem conhecido que forças intermoleculares, como por exemplo, íon-dipolo, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, contribuem para a agregação das NPs. No caso das NPs magnéticas com distribuição de tamanho estreita (monodispersa), a interação dipolo-dipolo magnético faz este tipo de atração ser mais forte. Assim, é um desafio obter dispersões de NPs magnéticas monodispersas, sendo indispensável, na maioria dos casos, estabilizá-las durante o processo de síntese.

Nós estamos interessados em NPs que possam ser preparadas como colóides estáveis ou isoladas como pós. Para isso, é necessário, muitas vezes adicionar ao meio reacional um material que agirá como agente protetor ou passivante. Este passivante estabilizará as partículas, evitando aglomeração e mesmas futuras oxidações.

Basicamente a estabilização das NPs dispersas pode ser realizada de duas maneiras, que estão esquematicamente representadas na Figura 2.2: estérica e eletrostática [Couto-06, Fendler-96].

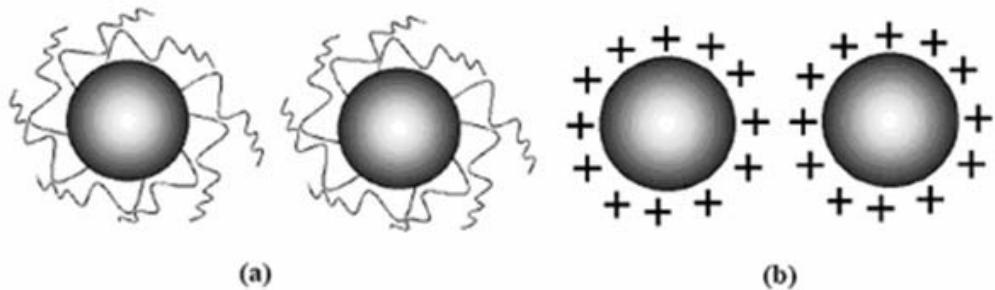


Figura 2.2: Exemplos de mecanismo de estabilização de partículas de soluções coloidais: (a) estabilização por efeito estérico e (b) estabilização de partículas por carga. [Couto-06]

Na estabilização estérica as NPs são neutras e sua aproximação é limitada por uma camada protetora de outro material, denominada *camada passivadora*, cuja ação é baseada no aproveitamento do efeito estérico, o qual evita o contato das mesmas (Figura 2.2 (a)). Esta estabilização pode ser promovida por surfactantes, polímeros ou outras espécies orgânicas e promove a repulsão estérica entre as partículas limitando as superfícies das mesmas. Ou seja, quando as partículas em uma dispersão têm suas superfícies recobertas com um polímero adsorvido, existe uma repulsão entre as cadeias poliméricas e, assim entre as partículas [Atkins-02, Cushing-04, Fendler-96, Hou-05, Prasad-02, Sarathy-97, Schaaff-97].

No caso da estabilização eletrostática as NPs se repelem por possuírem as superfícies eletricamente carregadas (Figura 2.2 (b)). Ou seja, partículas com cargas elétricas iguais se repelem, portanto a aglomeração de NPs carregadas é então evitada pela repulsão Columbiana, a qual é inversamente proporcional ao quadrado da distância

$\left(\frac{1}{r^2}\right)$ entre as cargas (neste caso partículas com superfícies carregadas) [Atkins-02, Couto-06, Fendler-96].

Os métodos de síntese de partículas metálicas em meio líquido mais comuns, usados na preparação de partículas coloidais monodispersas, envolvem a redução de sais metálicos com a presença de estabilizantes no meio reacional. Estes podem modificar a superfície das NPs a fim de promover a estabilização e o controle do crescimento das partículas [Fendler-96, Hou-05, Prasad-02, Sarathy-97, Schaaff-97].

O uso de passivantes na síntese de NPs metálicas proporciona algumas vantagens. Por exemplo, os colóides passivados são estáveis por mais tempo em solução e podem ser precipitados, secados e redissolvidos sem perder a estabilidade [Cushing-04, Fendler-96, Hou-05, Prasad-02, Sarathy-97, Schaaff-97]; a escolha do passivante depende da interação deste com as NPs coloidais.

Quanto à utilização de polímeros como agentes passivantes de partículas metálicas, os solúveis em água como poli(vinil álcool), poli(N-vinil pirrolidona) e poli(metil vinil éter) têm sido muito usados [Huang-96]. Entre estes, a poli(vinil pirrolidona) (PVP), cuja estrutura química está representada na Figura 2.3, tem sido bastante utilizado em um grande número de sínteses. Isto porque ele apresenta algumas vantagens como, por exemplo, é solúvel em polialcoois, suporta altas temperaturas e tem afinidade por metais.

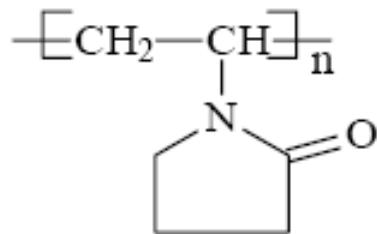


Figura 2.3: Representação da estrutura química do PVP.

Como visto na Figura 2.3, a PVP possui um grupo funcional carbonila C=O e um átomo de nitrogênio no anel heterocíclico. A interação deste polímero com cátions metálicos se dá através do contato desses com o átomo de oxigênio (presente no grupo

C=O) ou com o nitrogênio no quinto ponto do heterociclo. Em outras palavras, esta interação pode ser atribuída à doação de um par de elétrons do oxigênio do grupo carbonila para os íons cátions metálicos, ou a formação do complexo de nitrogênio localizado no heterociclo [Liu-00].

Ainda em relação ao uso da PVP como agente protetor em rotas de síntese para a obtenção de NPs, especialmente as metálicas, para mecanismo de estabilização, o efeito estérico leva em consideração alguns pontos a saber [He-07]:

- (1) a adsorção de macromoléculas da PVP na superfície das partículas promoverá a formação de uma camada protetora, a qual pode efetivamente restringir a mobilidade das moléculas adsorvidas;
- (2) o aumento na concentração local de macromoléculas da PVP adsorvidas quando as duas camadas protetoras, originadas pelo polímero, começam a se interpenetrar resulta uma repulsão osmótica; o solvente restabelecerá o equilíbrio pela diluição das macromoléculas e assim ocorrerá a separação entre as partículas.

Como dito anteriormente, os métodos de síntese em meio líquido usados na preparação de colóides metálicos geralmente, envolvem a redução de sais metálicos com a presença de estabilizante adequado, e este é útil no controle do crescimento das partículas metálicas. Entretanto, além de controlar o tamanho das NPs é fundamental que seja possível controlar também a forma dos nanocristais, uma vez que essa característica influencia diretamente as propriedades do colóide resultante. Dessa maneira, a natureza do passivante também proporcionará o controle da forma e a separação das NPs [Fendler-96, Prasad-02, Sarathy-97, Schaaff-97].

Existem na literatura trabalhos que divulgam o uso de poli(vinil pirrolidona) como agente estabilizante na síntese de várias nanopartículas metálicas. Por exemplo, Y. Gao e col. [Gao-05] estudaram o mecanismo de crescimento de nanofios de prata sintetizados utilizando redução em poliol na presença de PVP. Os autores usaram o processo de nucleação heterogênea na síntese, com NPs de Pt como sementes para o crescimento dos nanofios. H. H. Huang e col. [Huang-96] também utilizaram PVP na formação fotoquímica

de NPs de Ag. Os autores observaram os efeitos da concentração de PVP no tamanho das partículas.

De maneira geral, em rotas químicas para a preparação de NPs, as etapas de nucleação e crescimento são muito importantes na formação desses materiais. Neste sentido, a escolha dos precursores, meio reacional e condições de síntese serão determinantes nas características dos materiais que serão obtidos.

2.3. Síntese de Nanopartículas Metálicas: Método Poliol

Nanopartículas cristalinas metálicas de Fe, Co e Ni têm sido muito estudadas devido a suas potenciais aplicações em fluidos magnéticos, meios para gravação magnética, aplicações biomédicas, catalíticas, elétricas e ópticas [Hou-03, Mi-05, Tzitzios-06].

Como mencionado no tópico anterior, o tamanho e a morfologia dos materiais nanoestruturados, incluindo NPs metálicas, estão fortemente relacionadas aos métodos químicos de síntese empregados na fabricação desses materiais. Para a fabricação de nanopartículas de Ni, que são objeto desta dissertação, vários métodos têm sido aplicados, como redução química em meios aquoso e não-aquoso, redução fotolítica, método de microemulsão, método sonoquímico e método do poliol (que foi o método escolhido para a síntese de NPs de Ni neste trabalho), sendo este último um dos métodos mais simples para a obtenção dessas partículas [Shengming-06, Tartaj-03, Wu-03].

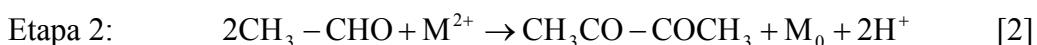
Na escolha do método de síntese a ser utilizado alguns aspectos importantes devem ser observados como, por exemplo, o que proporcione melhor controle da área superficial, baixa dispersividade, menor tamanho das partículas e baixo grau de aglomeração. O método poliol tem sido bastante estudado e adaptado para preparação de pós metálicos de Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt e Pd, NPs de metais nobres de várias morfologias (nanobastões e nanofios), NPs de óxido e ligas bimetálicas (Co-Ni, Ag-Pd, Au-Pt, Fe-Pt) [Komarneni-04, Larcher-00, Shengming-06, Viau-96, Yu-03].

O método poliol foi descrito primeiramente por Fièvet e col. [Fièvet-89] e consiste na redução de compostos metálicos (óxidos, hidróxidos e sais) em um polialcool, como o etileno glicol, em temperaturas moderadas e/ou próximas ao seu ponto de ebulição do polialcool, quando o metal tem maior potencial de redução [Larcher-00, Tartaj-03]. Em seguida a suspensão é aquecida a uma determinada temperatura em um sistema de refluxo, até ocorrer completa redução do composto, sob agitação magnética. O precipitado é então separado do meio reacional por centrifugação ou filtração [Silvert-95, Tartaj-03, Kurihara-95].

O processo se desenvolve com as seguintes etapas [Viau-96]:

- (i) dissolução progressiva do precursor;
- (ii) redução da espécie dissolvida pelo polialcool e;
- (iii) estágios de nucleação e crescimento das partículas metálicas em solução.

As reações químicas envolvidas na redução do cátion metálico, pelo poliol, para a obtenção de nanopartículas metálicas podem ser representadas como segue [Couto-06]:



O poliol ou mistura de poliois usados, nesse processo, são líquidos orgânicos (etileno glicol, glicerol, dietileno glicol) que podem agir simultaneamente, no meio reacional, como meio de dispersão, solvente e agente redutor das partículas metálicas, além de atuar em alguns casos como agente protetor para cátions metálicos [Bonet-99, Larcher-00, Tartaj-03, Viau-96, Yu-03].

Ele pode atuar como agente protetor devido a sua habilidade de se coordenar (através da doação de elétrons dos íons hidroxila para o cátion metálico) e produzir estabilização estérica, nas superfícies das partículas, a fim de prevenir agregação e o crescimento anormal das partículas durante a síntese. Entretanto, no caso de superfícies metálicas não-polares o poliol, como é um solvente polar, não é um bom estabilizante coloidal [Feldmann-05, Viau-96].

As características morfológicas dos pós metálicos, obtidos em polióis, podem ser determinadas pelo mecanismo de reação que envolve as etapas de nucleação e crescimento dos cristais [Yu-03].

As principais características e vantagens das sínteses realizadas através do processo poliol podem ser resumidas como dado a seguir [Feldmann-05, Silvert-95]:

- a) Compostos e sais orgânicos são facilmente solúveis devido à alta polaridade dos polióis;
- b) Processos de nucleação e crescimento das partículas podem ser desempenhados no ponto de ebulição do poliálcool (etileno glicol/197°C, dietileno glicol/246°C, tetraetileno glicol/314°C);
- c) Em princípio, as sínteses são simples de se realizar e materiais cristalinos podem ser obtidos por ser possível a reação em temperaturas relativamente altas;
- d) A passivação do núcleo formado ocorre simultaneamente aos processos de nucleação e crescimento, evitando o crescimento e a aglomeração das partículas;
- e) Como os polióis são, normalmente, compostos de baixo peso molecular, podem ser removidos da superfície da partícula sob certas condições experimentais;
- f) Permite obter pós subnanométricos, nanométricos, monodispersos e não-aglomerados, com controle de sua forma e tamanho.

Em comparação com os vários métodos físicos e químicos, comumente usados na preparação de pós metálicos, o método do poliol permite ainda que suas reações possam ser mantidas em refluxo por várias horas ou mesmo dias, quando necessário; e, na maioria dos casos, a forma do pó obtido por esse método é esférica [Larcher-00, Yu-03].

O método poliol apresenta também algumas desvantagens, como, por exemplo, é em alguns casos, difícil separar o produto final do meio reacional; e a produção de pós, por reação, é de baixo rendimento, como acontece com o níquel metálico [Ying-05].

O processo poliol possui um grande número de variáveis de síntese, que quando manipuladas podem promover modificações no meio reacional e assim possibilitam obter nanopartículas com diferentes características. Entre essas variáveis as principais são: o tipo de precursor metálico, presença de água no meio reacional; presença de íons OH⁻; a temperatura; a adição (ou não) do agente passivante e sua natureza; e adição (ou não) de agente redutor extra [Larcher-00].

O controle cuidadoso dos parâmetros experimentais, condição preliminar para o sucesso da síntese, tem sido objeto de muitos estudos nos últimos anos; e tem permitido em muitos casos o controle do tamanho, da forma e do grau de aglomeração das partículas resultantes.

T. Hinotsu e col. [Hinotsu-04], por exemplo, estudaram a síntese de partículas de níquel, em um polialcool, usando acetato de níquel tetrahidratado como precursor metálico. Os autores observaram que a presença dos íons hidroxilas no etileno glicol influenciam a cinética de reação. O íon OH^- , o qual coexiste com a solução Ni-etenoglicol, mudou a morfologia das partículas de níquel da estrutura irregular tipo placa de tamanho micrométrico para partículas de formato quase esférico, com diâmetros de aproximadamente 100 nm.

G. Viau e col. [Viau-01] mostraram que a precipitação em poliois é também um método versátil para obter NPs de metais nobres, que podem ser usadas como agentes nucleantes para o crescimento de NPs metálicas ferromagnéticas monodispersas, com um controle do tamanho médio pela ação da concentração e natureza do metal.

Silvert e col. [Silvert-95] conseguiram controlar o tamanho e o grau de dispersão das partículas de ouro, pela variação dos parâmetros de reação como, temperatura do meio, quantidade de agente protetor e o tempo de reação. As partículas foram obtidas pela redução de ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em uma solução de PVP e etileno glicol, e possuíam morfologia quase esférica. Os autores observaram que a temperatura do meio reacional promove efeitos no tamanho e forma das partículas. Em temperaturas baixas, o nível de nucleação crítica não pode ser atingido. As etapas de nucleação e crescimento aconteceram ao mesmo tempo, o que levou a formação de partículas grandes e de novos núcleos. Tendo com isso, um sistema polidisperso e polimorfo. Eles observaram ainda que em temperaturas altas, a etapa de nucleação é acentuada, levando a produção de um grande número de núcleos, promovendo com isso, a diminuição do tamanho das partículas [Silvert-95]. Dessa maneira, o tamanho da partícula é então muito menor em temperaturas altas que em temperaturas baixas, tendo em vista que a concentração do precursor é a mesma para todos os experimentos realizados pelos autores.

Silvert e col. [Silvert-95] estudaram também o efeito da quantidade de passivante no meio reacional. No referido experimento, eles observaram que a concentração de PVP

usada na síntese, realizada em altas temperaturas, não é suficiente para garantir a proteção de todas as partículas. Isto pode ser atribuído, neste caso, ao número de núcleos formados no começo da reação levando à formação de muitas partículas, ocorrendo então a coalescência das mesmas e resultando em um sistema polidisperso. Segundo os autores o PVP age como um agente redutor e agente protetor; sua quantidade pode ser ajustada para obter partículas monodispersas.

M. Tsuji e col. [Tsuji-06] estudaram os efeitos do comprimento da cadeia do PVP na formação de nanoestruturas de prata, obtidas pelo método poliol assistido por microondas e na presença de Pt. Eles obtiveram partículas com morfologia em forma de nanoesferas, nanobastões e nanofios e observaram que o uso do PVP como agente passivante e Pt como agente nucleante são pontos importantes na formação de nanomateriais anisotrópicos. Os autores também observaram, nesta síntese, que a razão molar precursor metálico/agente nucleante/solvente/passivante é um importante fator para controlar as nanoestruturas. E perceberam que a morfologia das NPs de Ag pode ser facilmente controlada, variando o comprimento da cadeia do PVP.

A Figura 2.4 (a)-(f) [Tsuji-06] mostra imagens de MET das NPs obtidas depois da irradiação por microondas durante 3 a 8 minutos para uma mistura de $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}/\text{PVP}$ (10, 40, ou 360 k). Pode-se notar que a morfologia das nanoestruturas de prata sofre alterações significativas com a mudança do comprimento da cadeia do PVP e do tempo de reação.

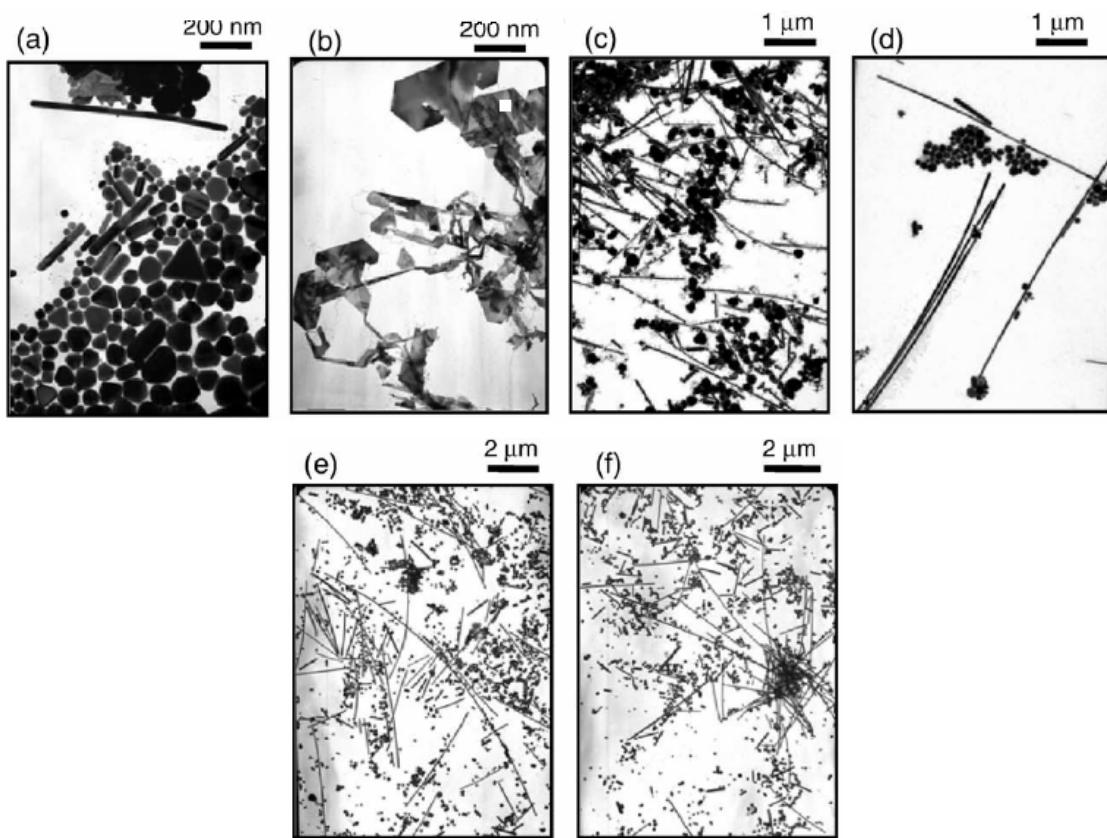


Figura 2.4: Imagens de MET das nanoestruturas de Ag preparadas com razões $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ pelo método poliol assistido por microondas na presença de (a, b) PVP (10 k), (c, d) PVP (40 k), e (e, f) PVP (360 k).[Tsuji-06]

Além de ser usado na síntese de muitos metais nobres, há na literatura trabalhos que apresentam o uso do método poliol para a obtenção de NPs de níquel. Chinnasamy e col. [Chinnasamy-05], por exemplo, sintetizaram NPs de Ni em meio poliálcool a partir do controle das estruturas cristalinas do metal nanopartículado variando a razão molar poliálcool/Ni e a temperatura de reação. As NPs obtidas nesta síntese apresentaram estruturas cristalinas nas formas: fcc e hcp.

Quanto à presença de agente redutor no meio reacional C. Feldmann e col. [Feldmann-01], por exemplo, produziram nanopartículas de ZnS, CdS e HgS através do método poliol sem a presença de agente redutor extra. Neste caso, o próprio poliálcool

(dietileno glicol) usado, atuou como agente redutor. As partículas resultantes apresentaram forma esférica, com diâmetro médio entre 30 e 250nm.

O poliol pode atuar no meio reacional como agente redutor, como dito anteriormente. Mas, dependendo do tipo de precursor metálico usado na reação, agentes redutores extras são frequentemente usados, como, por exemplo, hidrazina e borohidreto de sódio. Wu e col. [Wu-03] estudaram a síntese de NPs de níquel utilizando o processo poliol com adição de hidrazina (agente redutor extra). As NPs de Ni obtidas apresentaram tamanho médio de 9,2 nm e monodispersas. Os autores observaram que a relação molar agente redutor/precursor metálico é muito importante para o tamanho das partículas formadas.

G. G. Couto e col. [Couto-06, Couto-07] estudaram a síntese e caracterização de NPs de níquel usando o método poliol com a adição de borohidreto de sódio, na presença de PVP, variando a razão precursor metálico e polímero, utilizando diferentes temperaturas. Os autores obtiveram níquel metálico nanopartículado com diâmetro médio de \approx 3,5 nm e estrutura cristalina fcc. Estudaram o uso deste como catalisador na produção de nanotubos de carbono.

Embora o processo poliol tenha sido amplamente usado para a síntese de pós metálicos, os mecanismos envolvidos nas diferentes etapas de toda a reação não são totalmente entendidos, e o controle do processo permanece uma tarefa empírica. Cada síntese metálica depende das condições experimentais que mudam de acordo com o composto usado.

2.4. Nanopartículas de Níquel

Níquel é um importante material ferromagnético. Quando em dimensões nanométricas, as partículas de Ni têm atraído bastante atenção por apresentar propriedades superparamagnéticas e catalíticas. Estas propriedades possibilitam aplicações em mídias magnéticas para gravação e como catalisadores em uma série de reações químicas, respectivamente [Carreño-02, Chinnasamy-05].

Em partículas magnéticas muito pequenas, a direção de magnetização pode sofrer variações com a excitação térmica. Neste caso, as partículas apresentam comportamento superparamagnético [Carreño-02]. Diante disto, há na literatura alguns trabalhos explorando as propriedades magnéticas das partículas de níquel em escala nanométrica, além das propriedades catalíticas dessas NPs.

Quanto ao comportamento superparamagnético este foi um dos fenômenos estudados por Neél e ficou assim conhecido por ser semelhante, em nível atômico, ao paramagnetismo, mas com “supermomentos” magnéticos. A propriedade superparamagnética é uma característica exclusiva dos nanomateriais magnéticos, pois nestas dimensões os domínios magnéticos são fundidos em um único domínio (monodomínio) e ocorre nestas NPs porque o efeito da energia térmica pode ser relevante, fazendo com que o supermomento magnético de cada partícula mude constantemente de direção [Knobel-00, Superparamagnetismo-08].

Os momentos magnéticos atômicos das partículas superparamagnéticas estão alinhados paralelamente em uma só direção, não existe nenhuma histerese, ambas a magnetização residuais (M_r) e o campo coercivo (H_c) são nulos. A susceptibilidade magnética desses materiais situa-se entre a dos ferromagnéticos e dos paramagnéticos [Guimarães-00].

A primeira síntese de NPs de Ni utilizando o método poliol foi realizada por Fièvet e col. [Fièvet-89]. Nesta ocasião os autores usaram hidróxido de níquel como precursor metálico.

Roy e col. [Roy-06] realizaram um estudo comparativo de propriedades estruturais e magnéticas de NPs de Ni preparadas pela reação química de solução de NiCl_2 em quatro diferentes concentrações, com borohidreto de sódio como agente redutor. As partículas produzidas apresentam formato tetragonal com tamanho médio entre 20-80 nm. Os autores observaram que as amostras com concentração muito baixa mostram diferentes comportamentos magnéticos, podendo ter características paramagnética e ferromagnética.

V. Tzitzios e col. [Tzitzios-06] prepararam partículas em forma hexagonal (hcp) em dimensões nanométricas (13-25 nm) pela redução de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) em polietileno glicol (PEG) com vários pesos moleculares. A estrutura cristalina das partículas de Ni foi controlada pelo peso molar das moléculas de PEG e pela variação da temperatura de reação. Os autores estudaram as propriedades magnéticas das NPs de Ni, observando que o seu comportamento magnético é bastante complexo, e fortemente afetado pela dependência da temperatura além de superfície, e efeitos de interação interface.

Carreño e col. [Carreño-02] estudaram a síntese e propriedades magnéticas de NPs de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO_2 . Os autores observaram que o tamanho do cristalito e a distância entre os mesmos estão diretamente relacionados com a resposta magnética desse material. Observaram ainda que os nanocompósitos estão próximos do limite de um material no regime superparamagnético.

Quanto às propriedades catalíticas os autores observaram que a resposta catalítica na reação de hidrogenação do β -pineno, para as amostras testadas, sugere a possibilidade de se controlar a seletividade reacional por intermédio do tamanho do cristalito, da concentração de Ni, da distribuição e do diâmetro dos poros presentes na matriz de SiO_2 [Carreño-02].

Chinnasany e col. [Chinnasany-05] estudaram a síntese e propriedades magnéticas de NPs de Ni com estrutura fcc e hcp. As NPs foram sintetizadas em tetraetileno glicol usando o processo poliol modificado. A estrutura cristalina foi controlada mudando a razão molar polialcool/níquel e a temperatura. Com as medidas magnéticas os autores observaram que as NPs de Ni-hcp mostram comportamento não-magnético.

O comportamento superparamagnético das NPs de Ni também foi observado por Chen e col. [Chen-02] a partir de medidas magnéticas, realizadas em NPs de diâmetro

entre 10 e 36 nm. Os autores observaram que as NPs são superparamagnéticas. Isto é atribuído ao fato de que as NPs de Ni são tão pequenas que elas podem ser consideradas como possuidoras de um único domínio magnético.

Wu e col. [Wu-03] estudaram propriedades magnéticas e catalíticas de NPs de Ni que foram sintetizadas, pela redução de cloreto de níquel por hidrazina, em etileno glicol em 60°C sem a presença de polímero como agente redutor. As medidas magnéticas foram realizadas em NPs de Ni com diâmetro médio de 9,2 nm. Os autores observaram que nenhum fenômeno de histerese significativo foi obtido, revelando que as NPs de Ni resultantes são superparamagnéticas. Os autores também realizaram estudos das propriedades catalíticas das NPs de Ni utilizando esse material como catalisadores na decomposição de hidrazina e observaram que esta pode ser cataliticamente decomposta em hidrogênio e nitrogênio pelas NPs de Ni.

G.G. Couto e col. [Couto-06, Couto-07] também estudaram as propriedades magnéticas das NPs de Ni. Além das propriedades catalíticas deste metal eles observaram que as NPs apresentam comportamento superparamagnético. Os autores estudaram ainda a interação do PVP com a partícula metálica e constataram que o polímero interage com as NPs através do seu grupo funcional carbonila.

Chen e col. [Chen-00] realizaram medidas magnéticas em NPs de Ni com diâmetro médio de 4,6 nm e observaram que estas partículas também apresentaram comportamento superparamagnético e atribuiu este efeito ao seu tamanho muito pequeno.

Além de propriedades magnéticas e catalíticas, as propriedades ópticas de NPs metálicas são igualmente muito importantes. Na próxima seção comentaremos sobre estas propriedades.

2.5. Nanopartículas Metálicas: Propriedades ópticas

As propriedades ópticas das NPs metálicas têm despertado grande interesse da comunidade científica nos últimos anos. Entretanto, o interesse pelo estudo das propriedades que envolvem a interação da luz com partículas metálicas de dimensões nanométricas não é recente. Existem relatos na literatura que mencionam o uso de NPs metálicas em janelas de vidro e cerâmicas, ao longo da história. Os vitrais de janelas há cerca de 2000 anos, por exemplo, eram constituídos de NPs de Au, as quais os faziam apresentar cor vermelha.

NPs de ouro e prata estão presentes no copo de vidro, conhecido como taça de Lycurgus (século IV depois de Cristo – Império Bizantino) exposto no Museu Britânico. Estas nanopartículas proporcionam a este objeto, quando o mesmo é exposto a luz, um belo e intrigante efeito: quando visto na luz refletida a taça mostra a cor verde, enquanto que apresenta cor vermelha quando visto na luz transmitida (Figura 2.5) [Britishmuseum-08, Marzán-04].



Figura 2.5: Taça de Lycurgus exposta no Museu Britânico vista quando a luz é transmitida [Britishmuseum-08].

Michael Faraday, em meados de 1800, investigou vidros coloridos do século XVII e atribuiu as cores desses vitrais à presença de ouro metálico em forma coloidal iniciando com isso, as pesquisas científicas em nanopartículas metálicas. Entretanto, foi no ano de 1908 que este fenômeno foi explicado, teoricamente, pela primeira vez por Mie que apresentou uma solução para as equações de Maxwell para a absorção e espalhamento da radiação eletromagnética pelas partículas esféricas [Kelly-03, Link-99, Slitran-Grijalva-05].

A teoria de Mie descreve o espectro de extinção (extinção = espalhamento + absorção) de partículas esféricas de tamanho arbitrário [Kelly-03]. Esta teoria permite calcular o espectro de extinção de um grande número de partículas desde que as seguintes condições sejam satisfeitas: a distância entre as partículas deve ser maior que o comprimento de onda da luz incidente, tal que as esferas espalhem independentemente; as esferas devem estar localizadas aleatoriamente para evitar efeitos de interferência entre a onda espalhada das diferentes esferas; o tamanho das partículas deve ser menor que o comprimento de onda da luz incidente; e que a função dielétrica do meio material no qual as partículas estão inseridas seja conhecida [Papavassiliou-79].

De acordo com a teoria de Mie, o coeficiente de extinção, k , para partículas pequenas, é aproximadamente calculado através da seguinte equação [Link-99, Li-06]:

$$k = \frac{18\pi f \epsilon_m^{3/2}(\omega)}{\lambda} \times \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m(\omega))^2 + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (2.2)$$

onde f é o fator de preenchimento (razão entre o volume ocupado pelas NPs e o volume total da amostra), λ o comprimento de onda da luz incidente (radiação absorvida) e, $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ são as partes real e imaginária da constante dielétrica complexa ($\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$), onde ω é a freqüência angular da luz) das partículas, respectivamente. Esta equação é baseada na suposição de que a concentração das partículas na amostra é muito pequena e as partículas têm tamanho uniforme e forma esférica [Gómez -07b, Li-06].

Em 1960, com o advento do laser, tornou-se possível o estudo das propriedades ópticas dos materiais com características não lineares e a observação de novos fenômenos. Passou-se a observar, desde então, que à medida que um feixe de luz de alta intensidade se propaga em um determinado meio, as propriedades deste último podem sofrer modificações acarretando, em alguns casos, o surgimento de novos efeitos. Esses efeitos, estudados pela óptica não linear, não dependem linearmente da intensidade da luz que incide sobre eles e podem ser utilizados em uma gama de aplicações em muitas áreas.

No estudo das propriedades ópticas dos metais um dos fenômenos mais importantes é a excitação de *plasmons*. Plasma, assim denominado pela primeira vez, por Langmuir (em 1928), é um grande número de íons positivos e elétrons livres, computando dessa forma uma carga total nula. O quanta correspondente a oscilação de plasma é denominado de *plasmon* [Papavassiliou-79].

Como um metal possui um sistema de íons positivos que forma a rede cristalina, e os elétrons da banda de condução estão quase livres para moverem-se, as oscilações plasma podem existir.

As propriedades ópticas lineares e não lineares das partículas metálicas nanoestruturadas são determinadas por *plasmons* superficiais presentes nestas partículas [Podlipensky-05].

No estudo da natureza e propriedades ópticas das NPs metálicas a técnica de espectroscopia tem sido bastante utilizada. A banda de absorção dos *plasmons* superficiais, observada no espectro UV-Vis, origina-se, fisicamente, pela oscilação coerente dos elétrons da banda de condução das partículas induzida pela interação do campo elétrico da luz incidente [Ghosh-04, Kelly-03, Link-99, Marzán-04, Podlipensky-05].

A Figura 2.6 [Kelly-03, Marzán-04] representa esquematicamente esse fenômeno. Quando a radiação eletromagnética incide na nanoesfera metálica induz a formação de dipolos que por sua vez promove a polarização da esfera nanométrica (Fig.2.6a). Ou seja, no momento em que o campo elétrico atua na nanoesfera a nuvem de elétrons sofre um deslocamento em relação aos núcleos e as cargas positivas agem simultaneamente como uma força restauradora de origem coulombiana fazendo com que os elétrons oscilem coerentemente (Figura 2.6b) [Marzán-04].

Quando a freqüência do fóton incidente entra em ressonância com a oscilação coletiva dos elétrons de condução ocorre a absorção. Isto pode ser observado no espectro de absorção linear obtido a partir da absorção na região do UV-Vis. A ressonância de *plasmons* superficiais é assim denominada para distingui-la da excitação de plasma que pode ocorrer no metal estendido ou em algumas superfícies metálicas [Kelly-03].

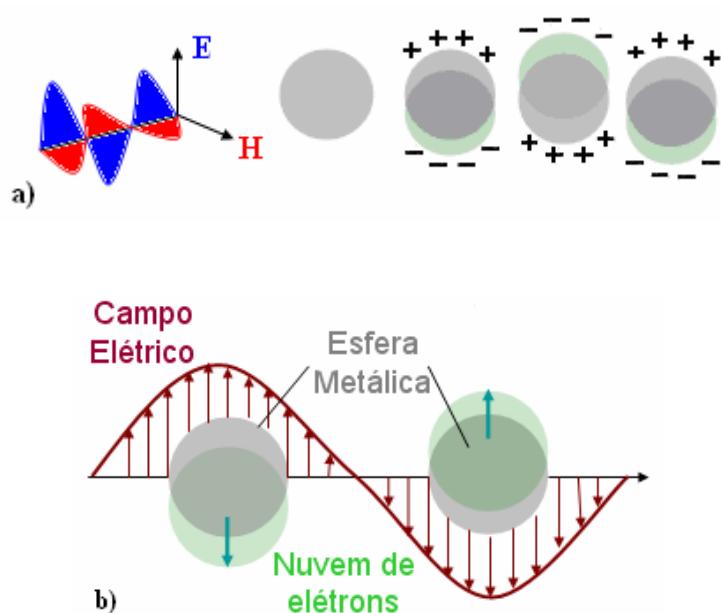


Figura 2.6: Desenho esquemático da interação da radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica (a). Demonstração esquemática da oscilação de *plasmon* para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução relativo ao núcleo (b). [Kelly-03, Marzán-04]

Devido à presença de elétrons livres na banda de condução em metais como Au, Ag e Cu as oscilações de *plasmon* superficial são comumente observadas nestes elementos. Estes metais exibem bandas de absorção bem definidas, localizadas na região visível do espectro [Ghosh-04, Marzán-04].

A forte dependência das propriedades ópticas em relação à forma e tamanho das NPs faz destas características muito importantes no estudo destas propriedades. O Au, por exemplo, em dimensões macroscópicas (sólido estendido), quando visto na luz refletida, apresenta cor amarela; já os filmes finos, desse mesmo metal, apresentam a cor azul

quando observada a luz transmitida. Quando o tamanho das nanopartículas é reduzido para cerca de 3 nm, a cor azul muda, uniformemente, para laranja, passando por vários tons de rosa e vermelho. Esses efeitos resultam das mudanças na ressonância de *plasmon* superficial [Marzán-04].

Além da forma e tamanho, a composição das NPs, a função dielétrica do meio no qual elas estão inseridas, a concentração, o solvente, etc., são igualmente relevantes no estudo da absorção de *plasmon* superficial de NPs metálicas. A razão disto é que a freqüência de oscilação depende dessas grandezas físicas, de tal maneira que quando estas são variadas, mudanças significativas no pico da absorbância máxima e na sua largura a meia altura podem ser observadas. Este fato abre espaço para uma linha de pesquisa bastante promissora que envolve a produção e estudo de novos materiais com características não lineares, nanodispositivos, elementos ópticos e manipulação das propriedades presentes nas nanoestruturas metálicas [Kreibig-95, Podlipensky-05].

A dependência da freqüência de oscilação dos elétrons de condução com a forma dos nanomateriais metálicos é fortemente observada. Do ponto de vista prático, quando uma nanoesfera, de um metal nobre, é deformada a ponto de tornar-se um nanobastão, um modo de ressonância de *plasmon*, característico da nanoesfera, divide-se em dois modos e o espectro apresenta duas bandas que correspondem a oscilação dos elétrons livres ao longo e perpendicular ao eixo maior dos bastões [Link-99]. Em nanobastões e em outras NPs não esféricas o comprimento de onda resonante depende da orientação do campo elétrico incidente. No caso dos bastões, com dimensões nanométrica, oscilações transversais e longitudinais são possíveis [Marzán-04].

De maneira didática a Figura 2.7 [Marzán-04] mostra uma representação esquemática desse fenômeno, onde temos a formação do dipolo induzido pela interação do campo elétrico da luz, promovendo oscilações dos elétrons nos eixos transversal e longitudinal de um nanobastão metálico.

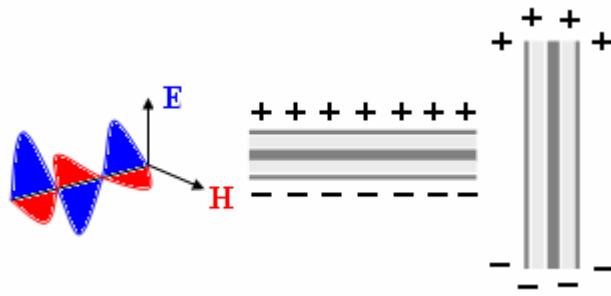


Figura 2.7: Desenho esquemático da interação da radiação eletromagnética com um nanobastão. Oscilações de elétrons transversal e longitudinal [Marzán-04].

Com o crescente avanço da ciência, atualmente é possível fabricar e desenvolver estruturas com dimensões cada vez menores. Para estudar as propriedades destas nanoestruturas, além de sua formação, se faz necessário a utilização de algumas técnicas que contribuam para a melhor compreensão destas propriedades. Dessa maneira, a técnica de espectroscopia UV-Vis tem sido muito utilizada para monitorar a formação das nanopartículas durante o processo de síntese, verificando através do espectro se estes materiais sofreram, ou não, alguma transformação em sua forma.

Os nanobastões de Au, por exemplo, apresentam ressonância no modo transversal em cerca de 520 nm, o que coincide com a banda de *plasmon* das partículas esféricas em dimensões nanométricas, enquanto que a ressonância do modo longitudinal é deslocada para o vermelho e fortemente dependente da razão entre o comprimento e a largura do bastão (razão aspecto médio) [Link-99].

A Figura 2.8 [Link-99] se refere aos nanobastões acima citados. Na Figura 2.8a encontramos uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanobastões de ouro sintetizados por meio de um método eletroquímico, na presença de surfactantes orgânicos formando micelas protetoras em forma de bastões em torno dos nanobastões de ouro. Estas nanoestruturas possuem, respectivamente, largura e comprimento em torno de 11 nm e 44 nm, e razão de aspecto médio de 4,1. A Figura 2.8b mostra o espectro de absorção, característico desse material, no qual observamos seu máximo de absorção.

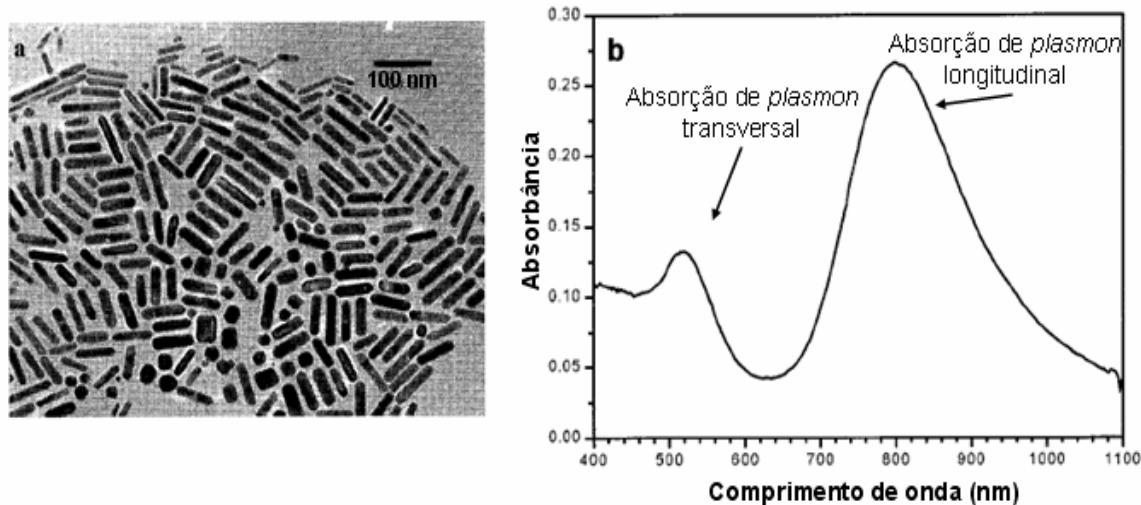


Figura 2.8: Micrografia eletrônica de transmissão de nanobastões de Au com uma razão aspecto médio de 4,1 (a). Espectro de absorção UV-Vis dos colóides de Au (b). A banda em 520 nm é o modo transversal da absorção de *plasmon* superficial, enquanto que o modo longitudinal absorve em torno de 800nm para estes bastões [Link-99].

Na referência [Link-99] encontramos um estudo que comprova a mudança significativa no espectro de absorbância desencadeada pela transformação na forma das nanopartículas. Neste caso, nanobastões de ouro sofrem modificações em sua forma quando a solução coloidal destes é exposta a pulsos de lasers de femtosegundos.

As Figuras 2.9a e 2.9b [Link-99] mostram micrografias eletrônicas de transmissão dos nanobastões de ouro (com razão de aspecto médio de 3,8) e da mesma solução de nanobastões de ouro feita após a exposição das amostras ao laser, respectivamente. Nesta última é evidente que todos os nanobastões de ouro foram transformados em esferas depois de tratadas com o laser cujo comprimento de onda coincide com a absorção de *plasmon* longitudinal, 800 nm.

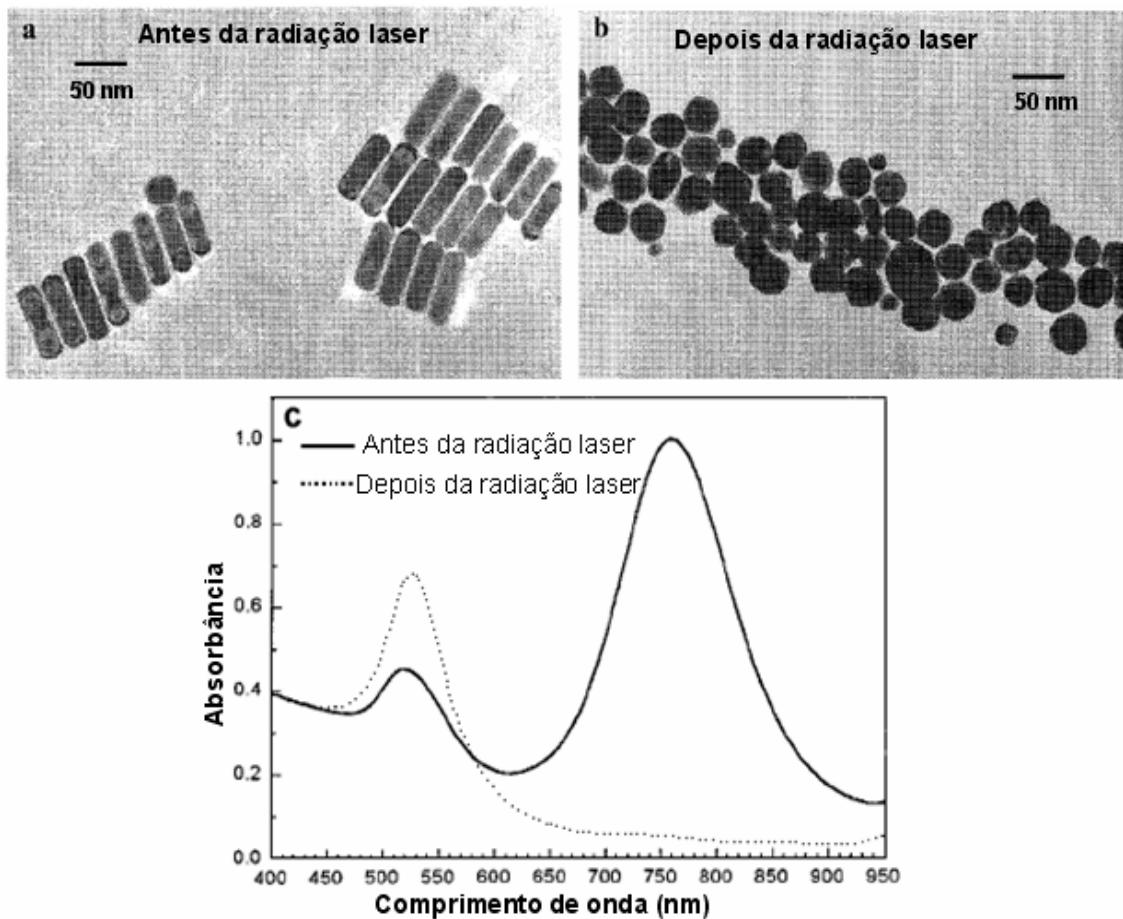


Figura 2.9: Efeito do aquecimento promovido pelo laser nos nanobastões de Au. As micrografias de transmissão eletrônica mostram imagens de um colóide de nanobastões de Au com razão aspecto médio de 3,8 antes (a) e depois (b) a irradiação com laser de 100 fs. Uma transformação na forma de nanobastões para nanopartículas esféricas é observada. O espectro UV-Vis correspondente destas soluções coloidais antes (linha sólida) e depois (linha pontilhada) da exposição ao laser é dado na Fig. 2.9 c. [Link-99]

Do ponto de vista comparativo a Figura 2.9c mostra o espectro de absorção UV-Vis da solução coloidal de ouro antes (linha sólida) e depois (linha pontilhada) à radiação laser de 100 fs. A transformação de forma, observada pelas micrografias, é confirmada no espectro de absorção pelo desaparecimento da banda de absorção de *plasmon* longitudinal.

A dependência da oscilação de *plasmon* superficial em relação à forma e ao tamanho das NPs é também exemplificada na Figura 2.10 [Marzán-04] onde temos NPs de tamanhos e formas diferentes, juntamente com dispersões de várias cores. As diferentes cores resultam de diferentes efeitos.

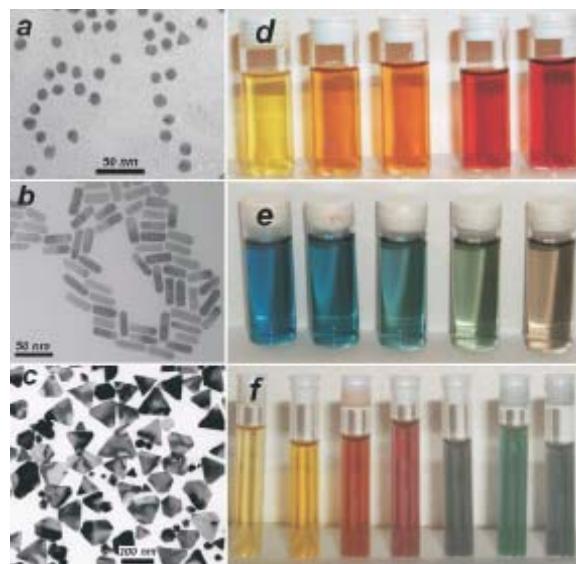


Figura 2.10: Micrografias eletrônica de transmissão de nanoestruturas de ouro com formas de esferas (a), bastões (b); e de nanoprismas de prata (c). Fotografias de dispersões coloidais de ligas de nanopartículas de AuAg com o aumento da concentração de Au (d), nanobastões de Au de razão aspecto aumentando (e), e nanoprismas de Ag com tamanho lateral aumentando (f). [Marzán-04]

Na Figura 2.11 [Kim-02] encontramos um exemplo quanto à dependência da oscilação em relação à forma. Nesta Figura temos fotografias de dispersões, preparadas com diferentes quantidades de íons de prata, cujas cores variam com o tamanho das NPs e seus espectros UV-Vis correspondentes, também estão presentes nesta Figura. A solução que se encontra mais para a esquerda da Figura 2.11 foi obtida sem adição de solução de íons de prata e possuem mais partículas esféricas, com uma quantidade muito pequena de nanobastões de Au.

Os espectros das soluções coloidais na Figura 2.11 exibem um pico de absorção em 530 nm. Entretanto, nas amostras onde foram adicionados íons de Ag, nanobastões de Au foram formados. O que pode ser confirmado no espectro UV-Vis, onde pode ser visto pico adicional devido ao *plasmon* superficial longitudinal, referente ao modo de oscilação longitudinal. Tipicamente os espectros desses colóides apresentam um pico de plasmon superficial transversal em 520 nm e um longitudinal em 600-800 nm.

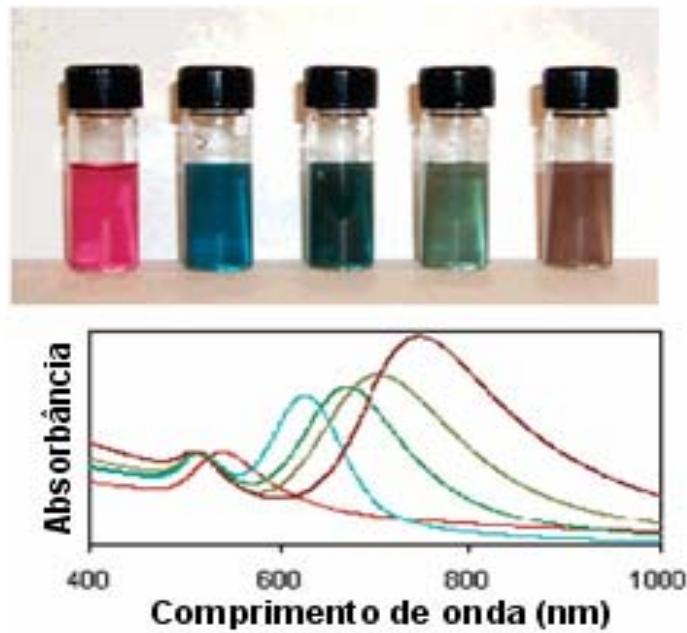


Figura 2.11: Imagem de soluções coloidais de nanobastões de ouro fotoquimicamente preparadas (a), espectro UV-Vis correspondente (b). A solução mais à esquerda foi preparada sem qualquer adição de íons de Ag. As outras soluções foram preparadas com adição de 15.8, 31.5, 23.7, 31.5 /L de solução de nitrato de prata, respectivamente. A solução do meio foi preparada com tempo de irradiação mais longo (54h) comparado ao de todas as outras soluções (30h), e a transformação em bastões nanométricos pode ser vista. [Kim-02]

Teoricamente a dependência da oscilação de *plasmon* superficial com relação ao tamanho das NPs pode ser observada através da teoria de Mie. A absorbância de uma solução coloidal contendo N partículas em uma célula óptica com um comprimento L pode ser obtida a partir da Equação 2.3.

$$A = \left(\frac{k}{\ln 10} \right) L \quad , \quad (2.3)$$

onde k é o coeficiente de extinção dado pela Equação 2.2.

O espectro de absorção de uma única partícula metálica, que ocorre na freqüência de *plasmon* superficial (ω_p) é obtido pela referida teoria, desde que a seguinte condição seja satisfeita [Kreibig-95]:

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m(\omega),$$

onde $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ (freqüência da NP esférica) e ω_p é a freqüência de *plasmon* em *bulk* ($\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{ef}}}$, n é a densidade de elétrons livres, e é a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo, e m_{ef} é a massa efetiva do elétron).

A absorção de *plasmon*, de acordo com a Equação 2.2, é independente do tamanho quando consideramos aproximação dipolo. Entretanto, o efeito do tamanho na absorção de *plasmon* superficial é observado, experimentalmente, quando a largura de banda aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Para partículas com raio (R) menor que 20 nm, é estabelecido que a largura da banda seja inversamente proporcional a R [Link-99]. Supondo que a função dielétrica do material depende do tamanho, $\epsilon(\omega, R)$, introduz-se a dependência do tamanho das partículas na Equação 2.2.

O momento de dipolo do metal em um meio dielétrico é dado pela seguinte equação:

$$\vec{p}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \vec{E}_0(\omega) \quad , \quad (2.4)$$

onde R é o raio da nanopartícula, $\epsilon(\omega)$ é a constante dielétrica complexa do metal, \vec{E}_0 o vetor campo elétrico da onda eletromagnética incidente, e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo [Podlipensky-05].

As propriedades ópticas lineares e não lineares de materiais, na escala nanoscópica, dependem também da interação entre estes. Ou seja, quando a concentração das partículas metálicas aumenta, a distância média entre elas diminui, e assim interações dipolares coletiva entre as NPs devem ser consideradas [Podlipensky-05].

A posição da banda de *plasmon* superficial das nanopartículas é influenciada também pelo solvente no qual as nanopartículas estão dispersas, e pelo estabilizante que atua como passivante nestas partículas. O efeito do índice de refração do solvente e funcionalizante na ressonância de *plasmon* superficial foi estudado por Ghosh e col. [Ghosh-04]. Neste trabalho, os autores estudaram as propriedades ópticas do surfactante-estabilizante das NPs de ouro quando estas foram expostas a vários solventes. Observando

o espectro de absorção das NPs metálicas Ghosh e col. comprovaram que o espectro de absorção, $\lambda_{\text{máx}}$, do colóide de ouro é extremamente sensível à alteração do índice de refração do solvente.

A Figura 2.12 [Ghosh-04] mostra as bandas de absorção de *plasmon* superficial de nanopartículas de ouro quando dispersas em Metanol, 1-Propanol e 1-Octanol.

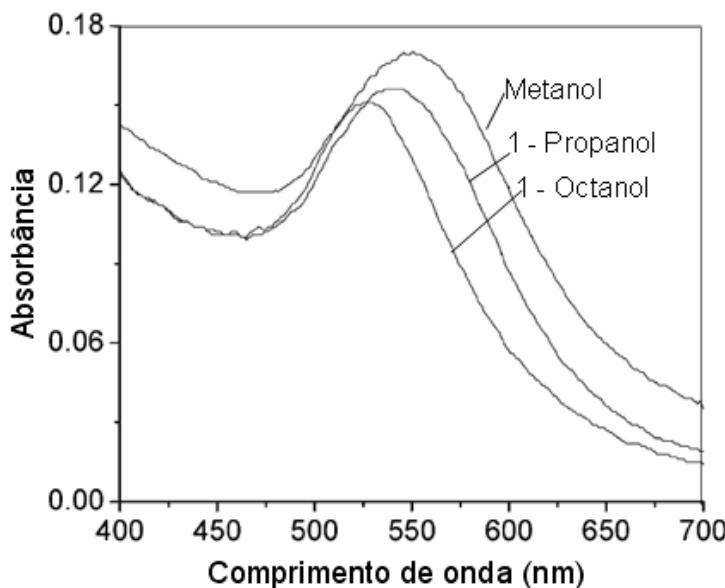


Figura 2.12: Banda de absorção de *plasmon* superficial de nanopartículas de Au (50 μ M) em Metanol, 1-Propanol e 1-Octanol.[Ghosh-04]

Quanto às propriedades ópticas das nanopartículas de Ni, até a conclusão desta dissertação, constatamos que há poucos trabalhos que relatam estudos sobre estas propriedades utilizando Ni. Diante disto se faz necessário um estudo mais aprofundado com estas partículas.

Li e col. [Li-06] utilizaram o espectro UV-Vis para comprovar a formação de NPs de Ni, sintetizadas através do método poliol assistido por microondas. A absorção UV-Vis da solução de NPs de Ni de tamanho médio aproximado de 63 nm, estabilizadas com PVP e dodecilamina (DDA) mostra um pico em torno de 300 e 350 nm, o que pode ser atribuído, segundo os autores, à absorção do *plasmon* superficial ressonante das NPs de Ni, o que prova a formação das mesmas.

A Figura 2.13 [Li-06] apresenta o espectro UV-Vis calculado para as nanopartículas de Ni, através da equação 2.2, mostrando que a absorção de *plasmon* ressonante das NPs de Ni é em, aproximadamente, 330 nm.

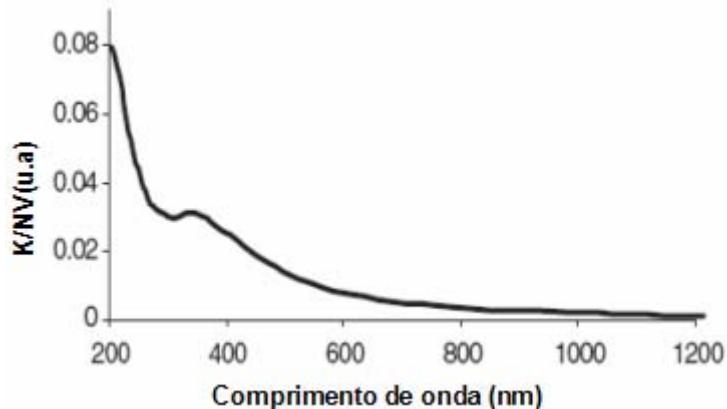


Figura 2.13: Espectro UV-Vis de nanopartículas de Ni calculado [Li-06].

S. Kim e col. [Kim-05] obtiveram espectro de absorção UV-Vis para nanopartículas de Ni com tamanho de aproximadamente 5,7 ($\pm 3,8\text{nm}$). O espectro de absorbância UV-Vis exibe uma banda próximo a 205 nm para a suspensão de NPs de Ni. A banda fraca em $\sim 350\text{nm}$ para NPs desse metal com era esperado não foi encontrada no experimento realizado pelos autores.

As propriedades ópticas não lineares das NPs metálicas também têm despertado grande interesse nos últimos anos. Fato demonstrado no grande número de trabalhos em pesquisas envolvendo este tema, especialmente com respeito aos metais nobres. Por exemplo, Ganeev e col. [Ganeev-01, Ganeev-06] investigaram os parâmetros ópticos não lineares de soluções coloidais de Ag, Au, Pt, Cu e Co, usando a técnica de varredura z.

O estudo dessas propriedades é um campo bastante promissor e vem tornando possível uma melhor compreensão de como os átomos podem se organizar, além de motivar o desenvolvimento de potenciais aplicações. A razão deste grande interesse está relacionada ao fato de que estes materiais podem apresentar efeitos que possibilitam o seu uso em meios e compostos que podem ser aplicados em dispositivos ópticos tais como sensores, chaves e limitadores ópticos.

O nosso grupo tem desenvolvido pesquisas que envolvem estudos de propriedades ópticas não lineares de nanopartículas metálicas. Essas pesquisas abordam temas como, por exemplo, não linearidade de segunda ordem de NPs de óxidos metálicos (NiO) [Gómez-07a], a influência dos agentes estabilizantes nas propriedades ópticas não lineares da NPs de Ag [Gómez-07b], susceptibilidade efetiva de terceira ordem de colóides contendo NPs de prata em disulfeto de carbono [Falcão-Filho-05b], alta não linearidade de NPs de Ag em meio aquoso [Falcão-Filho-07], etc..

Nesse contexto, abordamos no capítulo 4 o estudo da não linearidade óptica de NPs de Ni dispersas em isopropanol.

CAPÍTULO 3

Partículas nanométricas de níquel

3.1 Síntese e caracterização estrutural

3.1.1 Introdução

Conforme visto no capítulo 2, nanopartículas (NPs) metálicas tem recebido crescente atenção nos últimos anos devido as suas propriedades únicas, as quais diferem significativamente daquelas do material *bulk*. As particularidades destas propriedades estão relacionadas ao tamanho, forma e estabilidade das NPs e, na maioria dos casos, a alta razão superfície/volume característico em materiais na escala nanoscópica. Para estudar o comportamento dessas nanoestruturas é fundamental obter amostras estáveis, com tamanho e forma controlados.

No grupo de NPs metálicas as NPs de níquel recebem atenção especial por apresentarem propriedades catalíticas, magnéticas e ópticas únicas, as quais tem sido estudadas nos últimos anos e que abrem um leque de aplicações potenciais na medicina, como catalisadores, armazenamento de dados, etc.

Motivados por estes aspectos, sintetizamos nanopartículas de Ni e realizamos a caracterização estrutural das amostras obtidas. Os resultados, obtidos por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão, foram interpretados através dos difratogramas e das imagens específicos dessas partículas, os quais são apresentados neste capítulo.

3.1.2 Síntese: Método poliol

Para a obtenção das nanopartículas de níquel foi desenvolvido um método de síntese baseado em modificações da rota descrita por [Fiévet-89]. Este mecanismo de obtenção de NPs de Ni, conhecido como método poliol modificado, foi desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, pelo Profº Aldo Zarbin e por Gisele Couto.

O método poliol modificado para a produção de NPs de Ni foi, por mim, reproduzido, com base no trabalho de mestrado de G. G. Couto [Couto-06], durante um estágio, realizado em um período da etapa experimental deste presente trabalho de Mestrado, no Laboratório de Química de Materiais do Departamento de Química na Universidade Federal do Paraná, com o objetivo de aprender o método de síntese e obter as NPs, mais rápida e eficientemente.

Nas sínteses das NPs de Ni, através do método poliol, alguns parâmetros de reação foram variados, como temperatura de reação, quantidade de passivante e forma de adição de agente redutor. Nelas foram utilizados Cloreto de Níquel Hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), seco em linha de vácuo; Poli(n-vinil)pirrolidona (PVP); Etileno Glicol e Borohidreto de Sódio (NaBH_4), e um balão de fundo redondo de 250 mL com duas bocas.

Assim, no balão de fundo redondo foi colocado 20 mL de etileno glicol e 0,0951g de cloreto de níquel. Após completa dissolução do sal de níquel foi adicionada uma quantidade pré-definida do PVP. Em seguida, após completa dissolução do polímero, foi adaptado ao balão um sistema de refluxo e a solução foi aquecida até 80°C ou 140°C. Ao atingir a temperatura estabelecida o NaBH_4 foi adicionado rapidamente ao sistema e o mesmo foi mantido nesta temperatura, e sob agitação, por 2 horas. Após esse tempo, o aquecimento foi desligado e deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente, ainda sob agitação. Por fim, os sólidos (pós), da suspensão coloidal obtida, foram separados via centrifugação e resuspensos em acetona e novamente centrifugados, a fim de lavar e retirar os subprodutos reacionais. E secos a temperatura ambiente.

Quanto à adição do agente redutor, este foi realizado de duas formas:

- (i) Sólido (0,108g) e;
- (ii) Através da injeção rápida de 3 mL de uma solução aquosa, recém preparada, a 0,9 mol/L.

Durante a síntese pode-se observar que após a adição do agente redutor a cor do sistema reacional mudou rapidamente da cor verde claro para preto indicando a redução dos íons Ni^{2+} para Ni^0 . A Figura 3.1 mostra um modelo representativo do aparato experimental utilizado no processo de síntese.

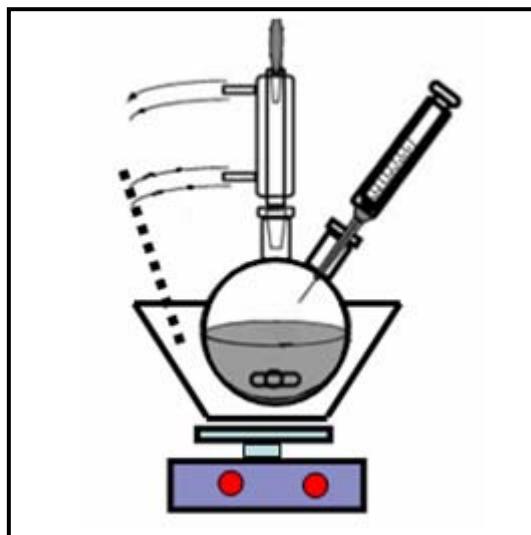


Figura 3.1: Detalhe do aparato experimental utilizado na síntese de NPs de Ni.

Com o objetivo de obter partículas com tamanhos diferentes variamos a quantidade do PVP durante as sínteses, e utilizamos temperaturas de reação diferentes. Na Tabela 3.1 apresentamos um exemplo das condições experimentais adotadas nas sínteses das NPs de níquel. Nela pode-se observar os valores das quantidades do precursor metálico e das proporções Ni:PVP utilizados nas sínteses com temperatura reacional de 80°C. O mesmo foi usado nas sínteses com temperatura reacional de 140°C, como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Condições experimentais adotadas no preparo das amostras contendo PVP e reduzidas com solução aquosa de NaBH_4 . Temperatura de reação de 80°C.

Amostra	Precursor	Massa de PVP (g)	Razão Ni:PVP (massa:massa)
NiPVP80Gem1	NiCl_2	0,0951	1:1
NiPVP80Gem4	NiCl_2	0,1902	1:2
NiPVP80Gem2	NiCl_2	0,2853	1:3
NiPVP80Gem3	NiCl_2	0,4755	1:5

Tabela 3.2: Condições experimentais adotadas no preparo das amostras contendo PVP e reduzidas com solução aquosa de NaBH_4 . Temperatura de reação de 140°C.

Amostra	Precursor	Massa de PVP (g)	Razão Ni:PVP (massa:massa)
NiPVP140Gem1	NiCl_2	0,0951	1:1
NiPVP140Gem2	NiCl_2	0,1902	1:2
NiPVP140Gem3	NiCl_2	0,2853	1:3
NiPVP140Gem4	NiCl_2	0,4755	1:5

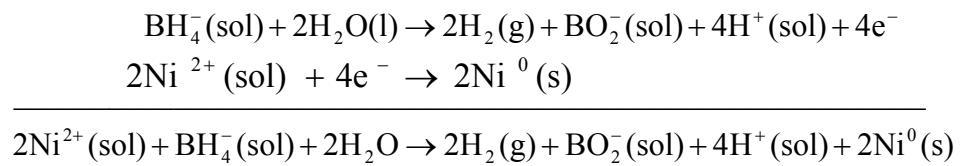
3.1.3 Caracterização estrutural

A caracterização dos pós de Ni foi realizada através de difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000 (Departamento de Química da UFPR) e em um aparelho de difração de raios-X modelo SIEMENS D5000 (Laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFPE). Ambos com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418$ Å) operando em uma faixa de varredura de 30° a 80° , com taxa de $0,02^\circ$ min^{-1} . As amostras para as análises foram preparadas colocando a amostra sólida em placas de vidro.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 (CME- UFPR) operando a 100KV. Os portas-amostra foram preparados adicionando-se gotas, com um pipetador, das dispersões de NPs em Isopropanol sobre uma grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguida da secagem do solvente.

3.1.4 Resultados e discussão

A redução presente na reação pode ser representada da seguinte forma [Couto-06]:



Conforme mencionado no tópico 3.1.2, o NaBH₄ foi adicionado, ao meio reacional, de duas formas: sólido e em solução aquosa. As amostras de NPs de níquel obtidas foram caracterizadas inicialmente usando difração de raios-X.

Quando o níquel metálico apresenta estrutura cristalina na fase cúbica de face centrada (fcc) pode-se observar no seu difratograma de raios-X a presença de picos, que o caracteriza, em $2\theta = 44,5^\circ$; $51,5^\circ$ e $76,5^\circ$ de acordo com as atribuições indicadas na Tabela 3.3 [JCPDS-01], na qual encontramos também os índices de Miller correspondentes aos planos cristalinos do níquel.

Tabela 3.3: Atribuição dos picos característicos do níquel metálico [JCPDS-01].

2θ	hkl	Atribuição
44,5	111	Ni (fcc)
51,5	200	Ni (fcc)
76,5	220	Ni (fcc)

Além de identificar a presença do metal, através dos picos de DRX característicos, as análises de DRX nos permitem também calcular o diâmetro médio das partículas obtidas nas sínteses por meio da Fórmula de Scherrer (Equação 3.1) [Sreethawong-07, Xin-07]. Esta fórmula estabelece a relação entre a largura a meia altura do pico de maior intensidade e o diâmetro médio da partícula:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad , \quad (3.1)$$

onde d é o diâmetro da partícula, λ é o comprimento de onda dos raios-X, β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em rad), k é uma constante (0,9 para partículas esféricas) e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico com 100% de intensidade.

Observando a Equação 3.1 nota-se d é inversamente proporcional a β . Quanto mais largo for o pico, menor é o diâmetro da partícula.

Os difratogramas das amostras obtidas a partir da redução do NaBH_4 sólido são mostrados na Figura 3.2. Essas amostras foram sintetizadas com temperatura reacional de 140°C na presença de PVP, com diferentes proporções de Ni:PVP (massa:massa).

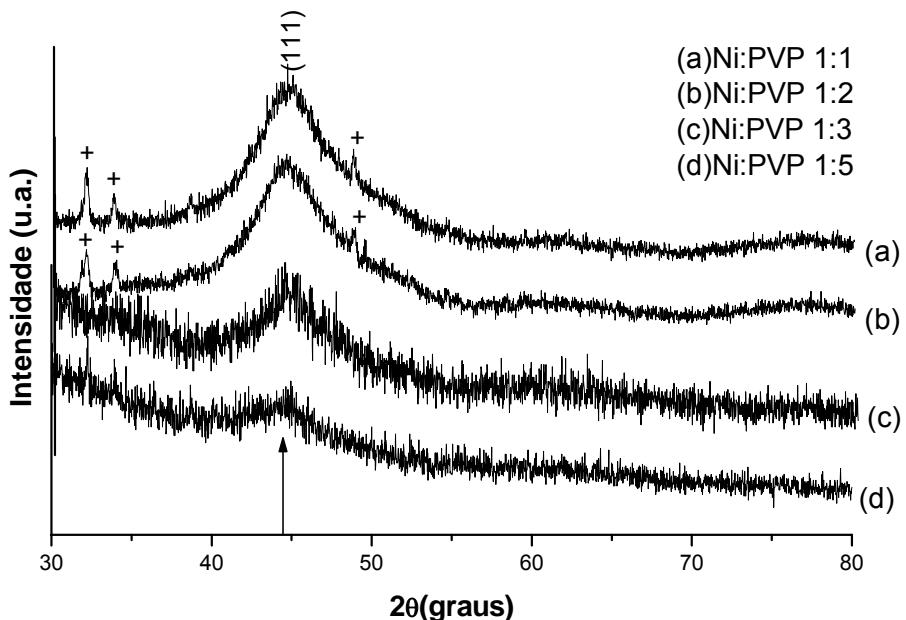


Figura 3.2: Difratogramas das amostras obtidas a 140°C com adição do boro hidreto de sódio sólido e com diferentes proporções Ni:PVP: (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 e (d) 1:5. A seta indica o pico característico do níquel metálico na estrutura cristalina fcc cujo índice de Miller correspondente é (111).

Analizando os difratogramas da Figura 3.2 se observa a presença de um dos picos característicos do níquel metálico, localizado em $44,5^\circ$ (111). Como se pode constatar nos difratogramas os picos que deveriam estar em $51,5^\circ$ e $76,5^\circ$ não aparecem. Isto pode ser atribuído ao tamanho das partículas. Ou seja, como estas partículas são muito pequenas os picos são alargados, de acordo com a fórmula de Scherrer, de maneira que o pico em $51,5^\circ$ estaria sobreposto ao de maior intensidade. Nas Figuras 3.2 (a) e 3.2 (b) além desses picos estão presentes também alguns picos pequenos (na região $2\theta = 30^\circ$ - 40°), identificados por

uma cruz, que podem ser atribuídos à presença de subprodutos reacionais nas amostras. Nestas análises de DRX se observa ainda que os difratogramas das amostras com maior quantidade de PVP (Figuras 3.2 (c) e 3.2 (d)) apresentam ombros na região próxima a 30° . Esses ombros podem ser atribuídos a halos característicos de materiais amorfos ou a subprodutos reacionais.

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram os difratogramas de raios-X das amostras obtidas com adição do NaBH_4 em solução aquosa, na presença de PVP em diferentes proporções Ni:PVP (massa:massa) e nas temperaturas de 80°C e 140°C , respectivamente.

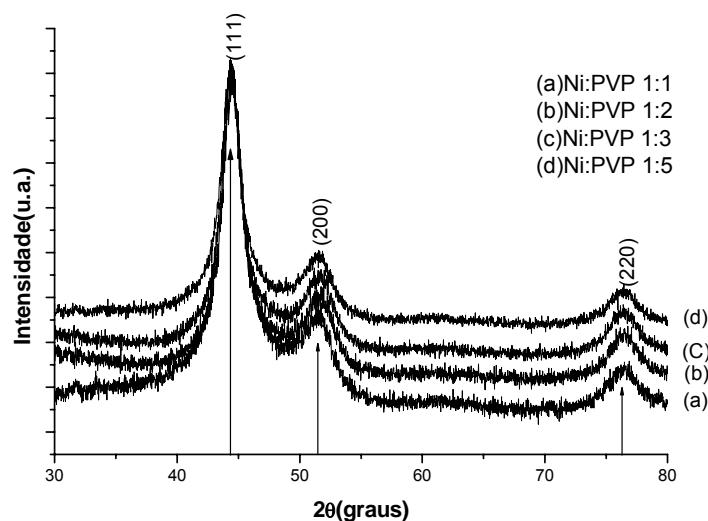


Figura 3.3: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas à 80°C com adição de NaBH_4 em solução aquosa à $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes proporções Ni:PVP: (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 e (d) 1:5. As setas indicam os picos característicos do níquel metálico com estrutura fcc.

De acordo com a Figura 3.3 as amostras correspondem ao níquel metálico com estrutura cristalina cúbica de face centrada cujos picos característicos correspondentes a $44,5^\circ$; $51,5^\circ$ e $76,5^\circ$, de acordo com as atribuições presentes na Tabela 3.3. Na Figura 3.4 se observa que as amostras sintetizadas a 140°C também correspondem a níquel metálico com estrutura cúbica de face centrada. Entretanto, semelhantemente aos difratogramas da Figura 3.2 o pico em $51,5^\circ$ está sobreposto ao pico de maior intensidade. É provável, também, que o pico que deveria aparecer em $76,5^\circ$ não esteja presente devido a existência de óxido na superfície das NPs.

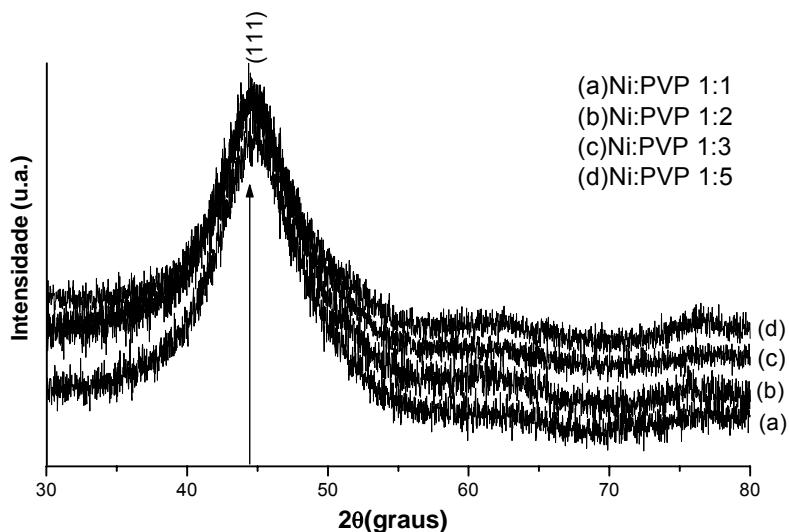


Figura 3.4: Difratogramas das amostras obtidas a 140°C com adição de NaBH_4 em solução aquosa à $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes proporções Ni:PVP: (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 e (d) 1:5. A seta indica o pico característico do níquel metálico em 44,7, na estrutura fcc, cujo índice de Miller está indicado na Figura.

Observando detalhadamente as Figuras 3.3 e 3.4 nota-se que os difratogramas presentes na primeira exibem picos menos alargados quando comparados aos picos dos difratogramas da Figura 3.4. Através da fórmula de Scherrer pode-se afirmar que as partículas sintetizadas a 140°C possuem diâmetros menores que as produzidas a 80°C, o que já era esperado. Quando a reação ocorre em baixa temperatura as etapas de nucleação e crescimento ocorrem ao mesmo tempo, levando à formação de diversos núcleos e de partículas grandes, simultaneamente. Entretanto, quando a reação é realizada em temperaturas maiores as etapas de nucleação e crescimento ocorrem separadamente proporcionando a formação de muitos núcleos, o que dará origem a nanopartículas menores [Silvert-95]. Como comentado no capítulo 2 a temperatura reacional tem grande influência no processo de síntese e quanto maior a temperatura da reação menor o tamanho da partícula resultante.

A presença do PVP no meio reacional também pode influenciar no tamanho da partícula, como dito no capítulo 2. Neste trabalho utilizamos o PVP com o objetivo de passivar as partículas e variamos a proporção Ni:PVP a fim de obtermos partículas com tamanhos diferentes. Entretanto, observando os difratogramas das Figuras 3.3 e 3.4 é possível notar que os picos em cada figura não possuem diferenças significativas. Na

Tabela 3.4 estão presentes os valores das larguras a meia altura dos picos de maior intensidade das amostras obtidas a 80°C e 140°C e os diâmetros médios das NPs calculados usando a Equação 3.1.

Tabela 3.4: Valores da largura a meia altura (β) dos picos de maior intensidade, das amostras obtidas a 80°C e 140°C com adição de solução aquosa de NaBH₄, e dos diâmetros médios (d) das partículas.

Ni : PVP	80°C		140°C	
	β (em rad)	d (nm)	β (em rad)	d (nm)
1:1	0,04	3,7	0,12	1,2
1:2	0,03	4,3	0,13	1,1
1:3	0,03	4,3	0,12	1,3
1:5	0,03	4,4	0,11	1,4

De acordo com G. G. Couto e col. [Couto-06, Couto-07] e Komarneni e col. [Komarneni-04] é possível controlar o tamanho das nanopartículas de níquel variando a quantidade de PVP no meio reacional. G. G. Couto e col. [Couto-06, Couto-07] observaram que o tamanho das nanopartículas de níquel diminui com o aumento da quantidade de PVP. Ou seja, à medida que aumenta-se a quantidade de PVP na reação mais moléculas do polímero interage com as partículas impedindo o crescimento desordenado das mesmas. Entretanto, no nosso caso, conforme a Tabela 3.4, não obtivemos diferenças significativas entre os valores dos diâmetros médios das nanopartículas de níquel com o aumento da quantidade de PVP no meio reacional. É possível que, em nossas sínteses, o excesso de polímero no meio reacional não tenha contribuído para a passivação das nanopartículas.

Para compreendermos melhor a influência da quantidade de PVP no tamanho das nanopartículas de níquel é necessário a realização de um estudo sistemático, o qual será feito após a conclusão do mestrado.

Quanto à interação da PVP com o íon Ni²⁺ esta ocorre através da doação de um par de elétrons do oxigênio carbonila para o cátion metálico; ou pela formação do complexo

com o nitrogênio do anel heterocíclico, de acordo com as referências [Couto-07, Liu-00]. G. G. Couto e col. [Couto-07] observaram, através da análise do espectro no infravermelho das amostras de NPs de níquel, que a passivação ocorre por meio da transferência de carga do oxigênio da carbonila para a NPs.

Considerando os resultados das análises estruturais por DRX realizadas nas amostras obtidas, e mostrados neste capítulo, escolhemos trabalhar com as amostras produzidas através da síntese com adição de solução aquosa de NaBH_4 por se tratar de amostras que não contém picos consideráveis de óxidos e/ou outros subprodutos reacionais.

Como se pode observar nos valores apresentados na Tabela 3.4 as partículas obtidas nas sínteses possuem dimensões na escala nanométrica. Isto é confirmado através de análises das imagens de MET. As micrografias das NPs de Ni, obtidas a 80°C com adição de NaBH_4 em solução aquosa, são apresentadas nas Figuras 3.5 (A) e 3.5 (B). Partículas com forma aproximadamente esférica e diâmetro médio $\approx 8,6$ nm são observadas. Na Figura 3.5 (C) está ilustrado um histograma representativo.

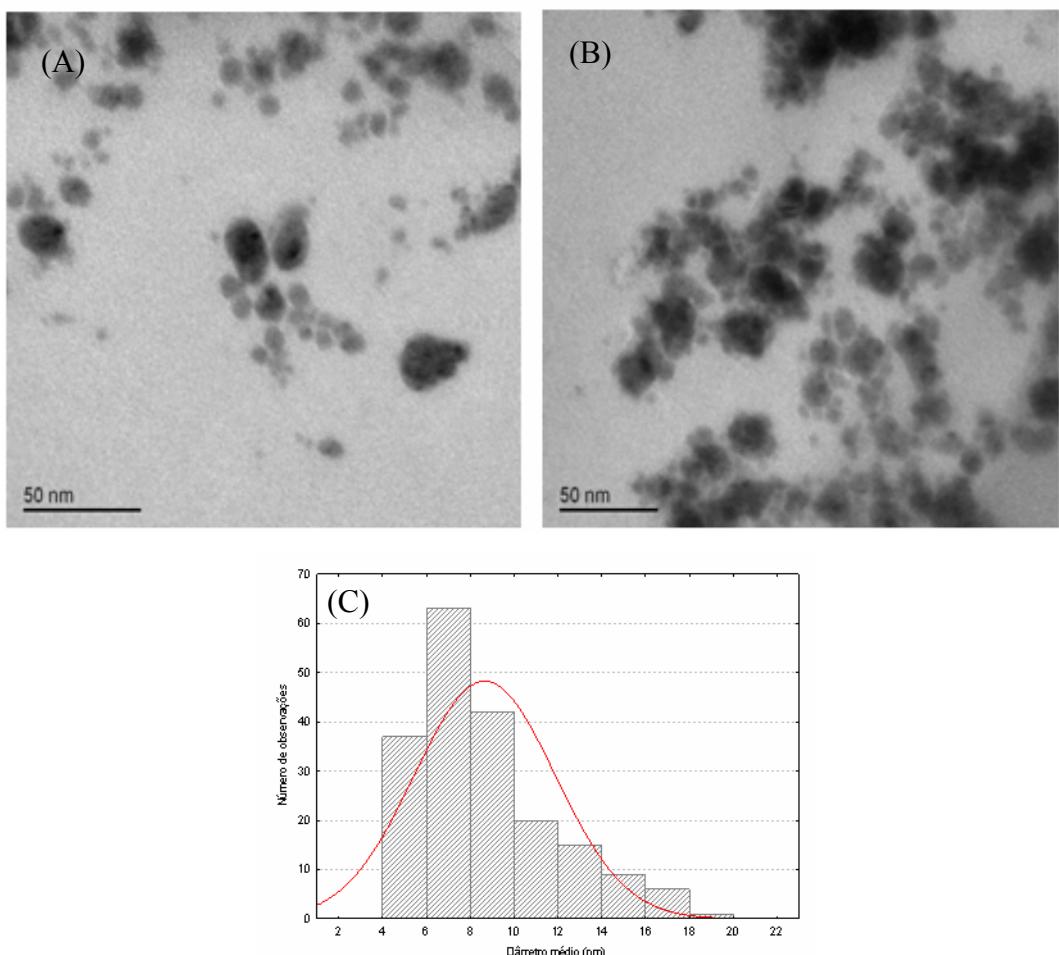


Figura 3.5: (A), (B) Imagens de MET da amostra obtida à 80°C com adição de solução aquosa de NaBH_4 com razão Ni:PVP 1:1. As NPs dispersas em isopropanol. (C) Histograma com a distribuição de tamanho das NPs obtido pela contagem de aproximadamente 193 partículas, que apresentam um diâmetro médio de aproximadamente $8,6 \pm 3,2$ nm.

As imagens da amostra sintetizada a 140°C com Ni:PVP 1:1 e adição de NaBH_4 sólido, obtidas por MET, estão ilustradas nas Figuras 3.6 (A) e 3.6 (B). Pode-se observar partículas aproximadamente esféricas de diâmetro médio na ordem de 2,5 nm. Na Figura 3.6 (C) é mostrado um histograma representativo.

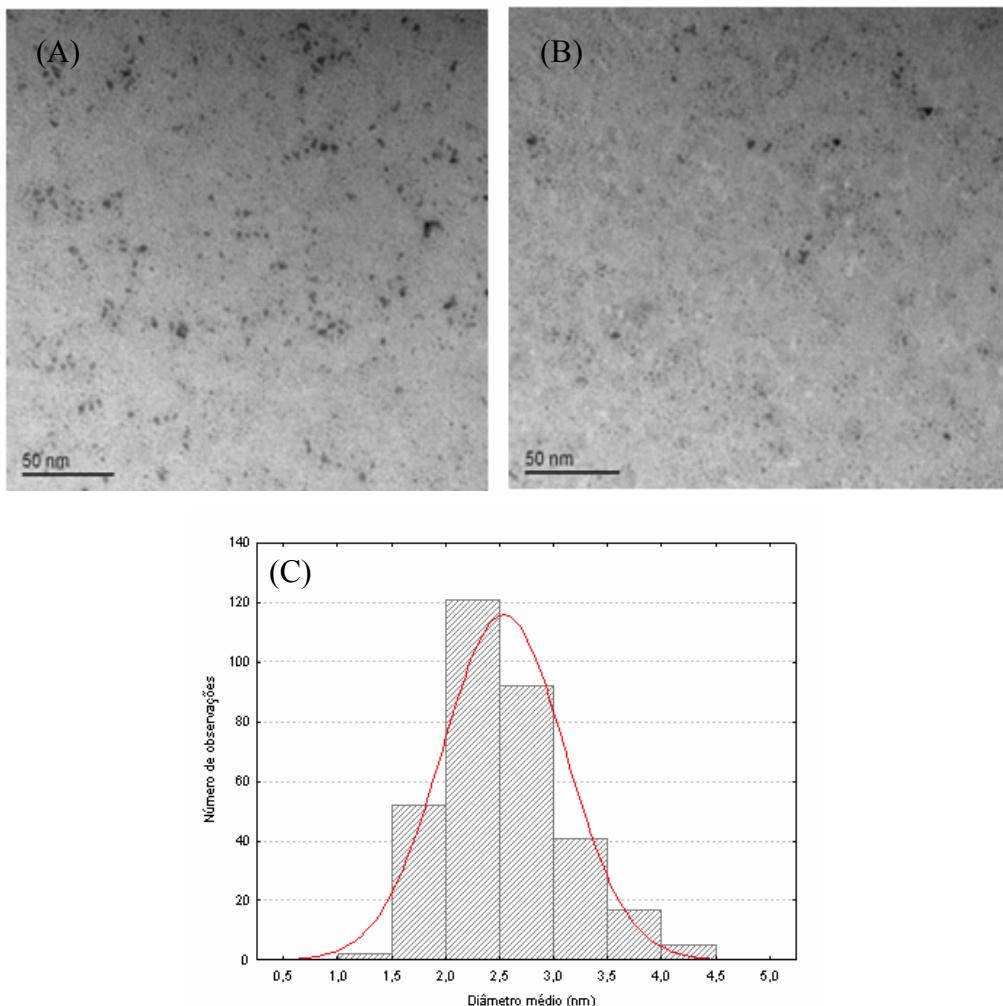


Figura 3.6: (A), (B) Imagens de MET da amostra obtida à 140°C com de NaBH₄ sólido com razão Ni:PVP 1:1. (C) Histograma com a distribuição de tamanho das NPs obtido pela contagem de aproximadamente 330 partículas, que apresentam um diâmetro médio de aproximadamente 2,5± 0,6 nm

Quanto ao tamanho das NPs de níquel ao compararmos os valores para os diâmetros médios obtidos por DRX e MET observamos que há uma discrepância significativa entre eles. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que ao utilizarmos a fórmula de Scherrer, para calcular o diâmetro médio das NPs com base na análise dos difratogramas, devemos considerar que todas as partículas possuem mesmo tamanho (o que não ocorre em nosso caso). Na análise por MET a maioria das imagens obtidas, não apresentaram boa qualidade (ver Figura 3.7) impossibilitando a contagem de maior número de partículas e, consequentemente, a realização de uma estatística mais precisa.

Analizando a Figura 3.7 se observa que as partículas apresentam-se aglomeradas o que pode ser atribuído às propriedades magnéticas presentes no níquel metálico ou mesmo a forma de preparo das amostras.

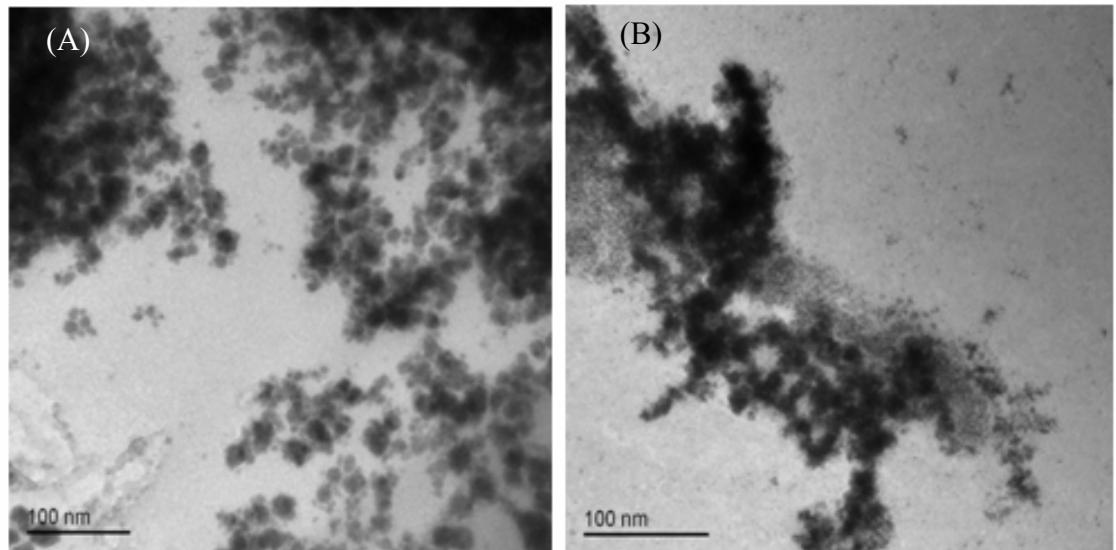


Figura 3.7: Imagens de MET das amostras obtidas à 80°C (A) e à 140°C (B) com razão Ni:PVP 1:1.

Diante dos resultados já apresentados as partículas obtidas nas sínteses possuem tamanho na escala de nanometros. O mecanismo de nucleação e crescimento através do qual pode-se obter partículas com tamanhos da ordem de nanometros pode ser melhor entendido através do modelo de LaMer e Dinegar, representado na Figura 3.8 [Murray-00].

Desta maneira, no momento da adição rápida do agente redutor, no meio reacional, há instantaneamente a formação de muitos núcleos de tal forma que a concentração do íon Ni^{2+} no meio de reação diminui consideravelmente. Esta atinge valores abaixo da linha limite de nucleação. Ou seja, a etapa na qual ocorre a nucleação se dá de maneira tão rápida que todos os núcleos são formados ao mesmo tempo. Posteriormente a essa etapa tem-se a etapa de crescimento que por sua vez acontece sobre os núcleos já formados.

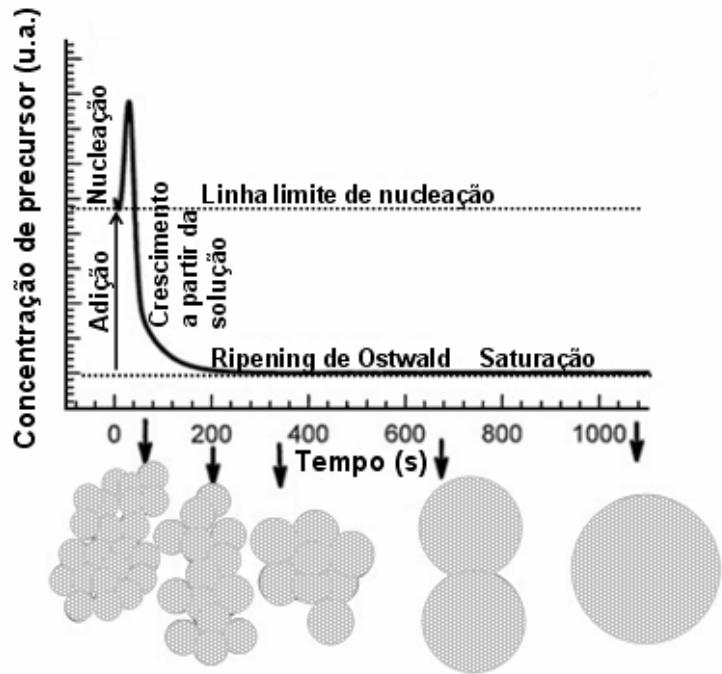


Figura 3.8: Desenho esquemático representando as etapas de nucleação e crescimento durante a formação de um sólido [Murray-00].

Dentre as amostras obtidas a partir da redução com solução aquosa de NaBH_4 escolhemos duas para caracterização óptica descrita no próximo capítulo. Essas amostras são aqui identificadas como GEM80 (obtida a 80°C com $d \sim 8,6$ nm) e GEM140 (obtida a 140°C com $d \sim 2,5$ nm).

Como visto no capítulo 2 o níquel metálico possui propriedade magnética. Na Figura 3.9 apresentamos imagens da amostra sendo submetida a um campo magnético de um imã.



Figura 3.9: Fotografias da amostra GEM80 (A) antes e (B), (C) e (D) durante a interação com o campo magnético.

CAPÍTULO 4

Colóides com nanopartículas de níquel

4.1. Nanopartículas de níquel em Isopropanol

4.1.1. Introdução

No contexto da óptica linear e não linear há na literatura vários trabalhos que envolvem estudos dessas propriedades em metais nobres. Por exemplo, Sosa e col. [Sosa-03] estudaram as propriedades ópticas de NPs metálicas com diferentes formas e tamanhos. Especificamente, os autores apresentaram resultados para NPs de Au e Ag. Gómez e col. [Gómez-07b] estudaram a influência dos agentes estabilizantes nas propriedades ópticas não lineares das NPs de Ag. Para isso, os autores utilizaram sistemas coloidais com NPs de Ag estabilizadas usando citrato de sódio, poli (N-vinil pirrolidona) e poli (vinil álcool) em solução aquosa. Os autores observaram mudanças na resposta óptica não linear das amostras devido as diferentes moléculas adsorvidas nas superfícies das NPs.

Dando continuação a esta linha de trabalhos no Laboratório de Óptica Não Linear, foram realizadas experiências de óptica não linear com as NPs de Ni obtidas através do método poliol modificado, conforme descrito no capítulo 3. Os resultados são apresentados neste capítulo.

4.1.2. Caracterização óptica linear e não linear

Os espectros de absorção óptica linear dos colóides de níquel foram obtidos para a dispersão coloidal, em uma célula de quartzo com 5 mm de espessura, usando um espectrofotômetro do Laboratório de Óptica Não Linear (DF-UFPE) operando na faixa 200 a 800 nm. As amostras estudadas, nomeadas de GEM80 e GEM140, foram preparadas colocando-se 400 μ l da dispersão de níquel (obtida adicionando-se 1,0 mg de NPs de Ni em 800 μ l de Isopropanol) na cubeta. Em seguida foram adicionadas pequenas quantidades do solvente de forma a obter um colóide com fator de preenchimento de 8×10^{-5} (razão entre o volume ocupado pelas nanopartículas e o volume total da amostra).

As medidas de óptica não linear foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear da UFPE utilizando a técnica de varredura z (z-scan). Esta técnica foi proposta por M. Sheik-Bahae e col. [Sheik-Bahae-90] em 1989 com o objetivo de medir o índice de refração não linear (n_2). Consiste, basicamente, na variação da intensidade do feixe laser, à medida que a amostra em estudo, com propriedades ópticas não lineares, se desloca ao longo da direção de propagação da luz (eixo z). Em outras palavras, um único feixe de laser passa por uma lente convergente, que o focaliza em $z=0$, e incide sobre uma amostra que se desloca ao longo do eixo z. A técnica de varredura z também é utilizada para medir o sinal e a intensidade do coeficiente de absorção não linear (α_2).

Uma vez que o feixe laser se propaga na amostra induz uma variação espacial no índice de refração do material devido ao fato de que a variação do índice de refração (Δn_2) do material depende da intensidade da luz (I) que incide sobre ele ($\Delta n = n_2 I$). Esta variação faz o meio se comportar como uma lente convergente, se $n_2 > 0$, ou divergente, se $n_2 < 0$. Dessa maneira, a técnica de varredura z explora o efeito de auto-focalização ou auto-desfocalização de um feixe de luz com alta intensidade, que ocorre somente enquanto a luz se propaga na amostra em estudo.

À medida que a amostra é transladada a sua transmitância é monitorada por um detector localizado após uma íris posicionada na região de campo distante. A transmissão de luz através da íris está relacionada ao raio de abertura da íris r_a , de acordo com a equação 4.1.

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-2r_a^2}{w_a^2}\right), \quad (4.1)$$

onde w_a é a cintura do feixe na posição da íris em regime de baixa potência [Esteves-00, Falcão-Filho-05]. O sinal monitorado através da íris depende da intensidade que atravessa a amostra e, portanto depende da distância da amostra em relação à lente de focalização.

Usualmente, a técnica de varredura z é utilizada para realizar dois tipos de medidas, uma usando-se a fenda parcialmente fechada ($S < 1$) e a outra usando-se a fenda totalmente aberta ($S = 1$). Na configuração fenda fechada, cujo esquema básico está representado na Figura 4.1 [Esteves-00], a transmitância do feixe é alterada pelo efeito de auto-focalização

ou auto-desfocalização. Nesta configuração pode-se estudar o efeito não linear refrativo, uma vez que este efeito está relacionado à dependência da intensidade (equação 4.1) e, portanto será relevante próximo do foco.

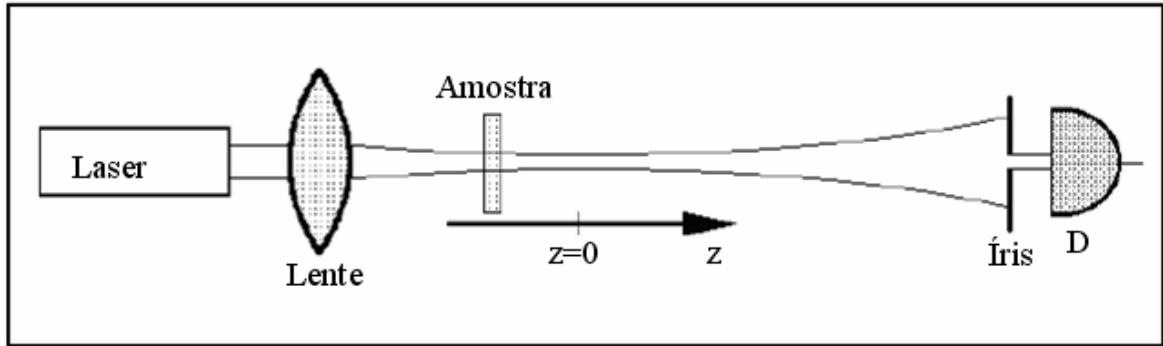


Figura 4.1: Representação esquemática de uma experiência de varredura z de transmissão, utilizada para medidas de n_2 . O detector D faz o monitoramento do sinal de varredura z , devido a distorção de fase sofrida pelo feixe devido a amostra [Esteves-00].

Pode-se considerar, neste caso onde $S \ll 1$, que a variação da transmissão pela fenda é dada por [Sheik-Bahae-90]:

$$\Delta T_{pv} \cong 0,406 |\Delta \Phi_0| \quad , \quad (4.2)$$

onde

$$\Delta \Phi_0 = k L_{ef} n_2 I_0 \quad , \quad (4.3)$$

é a distorção de fase no centro da amostra onde a intensidade do feixe laser é máxima, $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda (λ é o comprimento de onda no vácuo), $L_{ef} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ é a espessura efetiva da amostra, onde α_0 é o coeficiente de absorção linear e L é a espessura da amostra.

Na configuração de fenda aberta ($S=1$), a variação total da transmitância do feixe pela amostra é analisada em função da posição da amostra, visto que, neste caso, todo o feixe é monitorado pelo detector. Nesta configuração, pode-se estudar o coeficiente de absorção não linear (α_2), que relaciona-se com a variação da transmitância normalizada, ΔT , por [Sheik-Bahae-90]:

$$\Delta T = (2)^{-3/2} L_{ef} \alpha_2 I_0, \quad (4.4)$$

lembrando que o coeficiente de absorção não linear total de um material pode ser escrito de acordo com a equação 4.5:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2(I). \quad (4.5)$$

A Figura 4.2 mostra a representação esquemática da experiência de varredura z , usada para medida do coeficiente de absorção não linear (α_2).

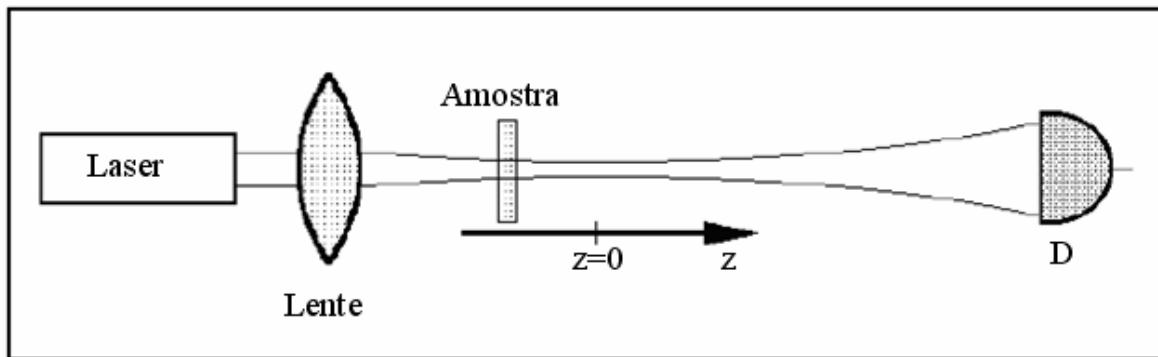


Figura 4.2: Representação esquemática da experiência de varredura z , usada para medida do coeficiente de absorção não linear (α_2) [Esteves-00].

Na Figura 4.3 [Esteves-00], temos representação teórica da curva mostrando a medida de ΔT_{pv}

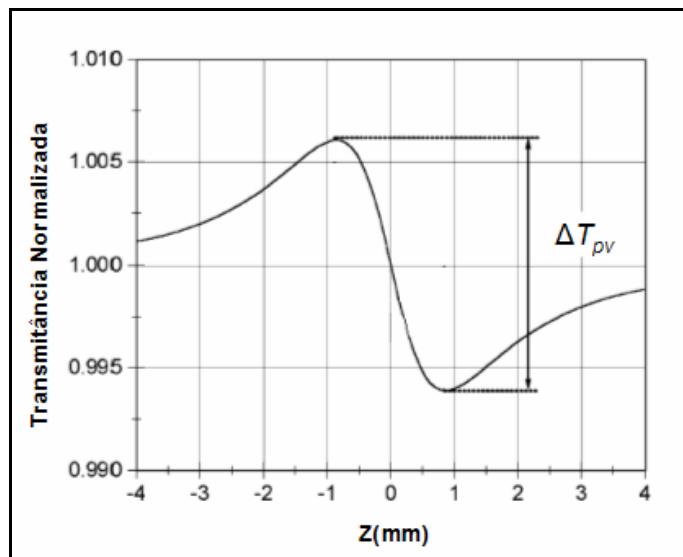


Figura 4.3: Representação da definição de ΔT_{pv} . A curva foi simulada para um valor de $\Delta\Phi_0=0,03$ [Esteves-00].

A Figura 4.4 [Esteves-00] representa a resposta de varredura z para a absorção não linear positiva (curva tracejada) e absorção não linear negativa (curva contínua).

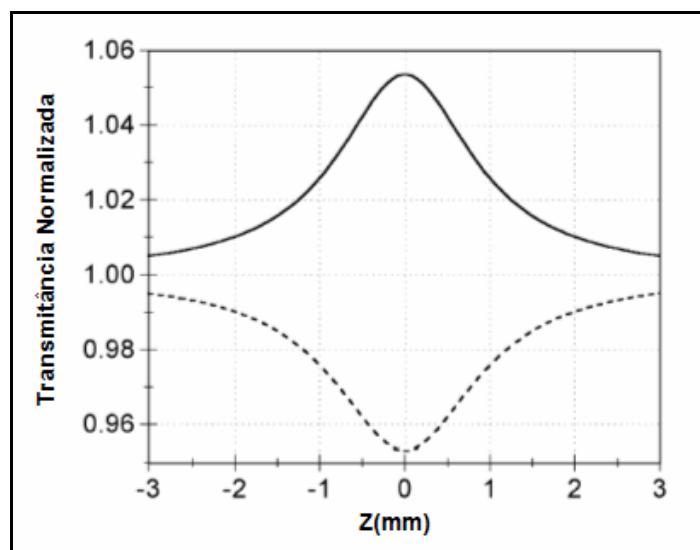


Figura 4.4: Representação teórica de duas curvas de varredura z, representando a absorção não linear. A curva contínua representa α_2 negativo e a curva tracejada representa α_2 positivo [Esteves-00].

Neste trabalho, para realizarmos a varredura z, usamos a montagem experimental ilustrada na Figura 4.5. O laser utilizado nas medidas foi Nd:YAG com cristal para geração de segundo harmônico em 532 nm e uma taxa de repetição de 6 Hz. Como pode-se observar na Figura 4.5, antes do feixe interagir com a amostra ele passa por um seletor de pulso (80 ps); por uma placa de meia onda e por um polarizador para controlar a intensidade; a seguir o feixe é moldado por um telescópio e uma íris, utilizados para obter um perfil aproximadamente gaussiano; o feixe resultante passa então por um divisor de feixe (*beam splitter*) que o divide em dois. Dos feixes divididos um vai agir no sistema de varredura z, interagindo com a amostra, e o outro atua como um canal de referência. Os divisores (BS) são posicionados nos braços para monitorar os sinais na configuração com fenda aberta ($S=1$) e fenda fechada ($S=0,02$). O boxcar e o computador são usados, respectivamente, para a aquisição e visualização dos sinais obtidos.

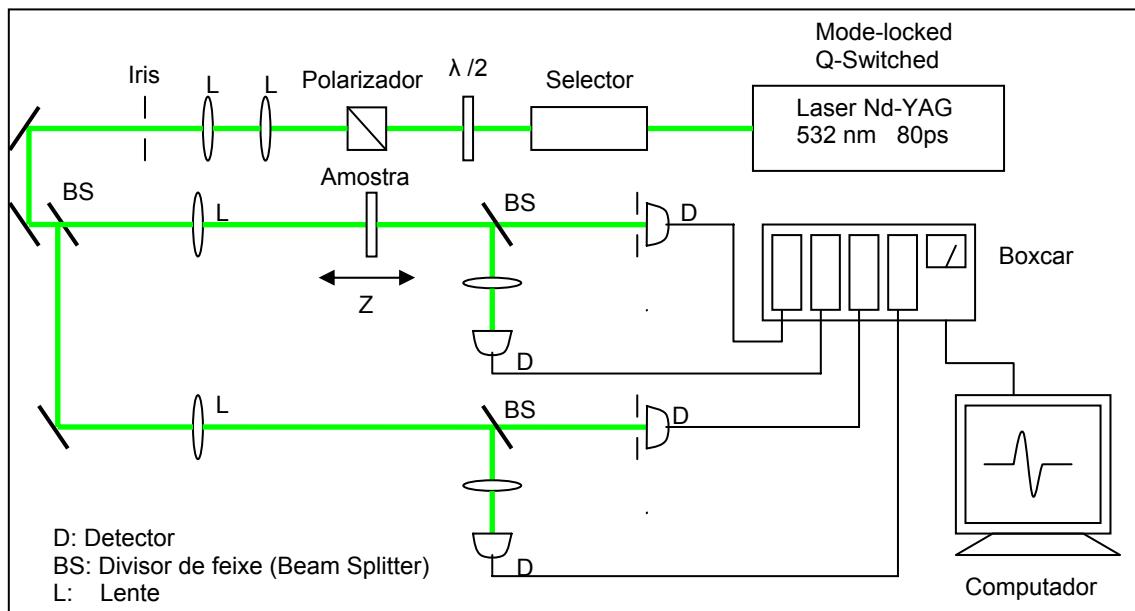


Figura 4.5: Diagrama do experimento de varredura z.

Na próxima seção apresentamos os resultados das medidas, de óptica linear e não linear, feitas em colóides de nanopartículas de níquel.

4.1.3. Resultados e discussão

Os espectros de absorção das amostras GEM80 e GEM140, com fator de preenchimento de 8×10^{-5} , são apresentados na Figura 4.6. Nesta figura, apresentamos também o espectro de absorção do isopropanol, meio no qual as NPs estão dispersas. Analisando os espectros dos colóides de NPs de Ni, observamos, nas duas amostras, a presença da banda espectral em torno de 300-350 nm atribuída a ressonância de *plasmons* superficiais nas NPs, a qual prova a formação de NPs de níquel. Pode-se observar ainda que o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) no qual a absorção é máxima está localizado em torno de 320nm. Entretanto, de acordo com os dados teóricos apresentados por Li e col. [Li-06], conforme comentado no tópico 2.5 do Capítulo 2 desta dissertação, este $\lambda_{\text{máx}}$ está localizado na região de 330 nm. Esta diferença nos valores pode ser atribuída aos efeitos de superfície que podem estar presentes nas nossas NPs de níquel.

O “background” nos espectros dos colóides pode ser atribuído à presença de moléculas do polímero na superfície das partículas, pois os átomos de N e O (presentes no PVP) podem estar ligados a superfície contribuindo para o aumento na absorção [Couto-06, Couto-07, Liu-00].

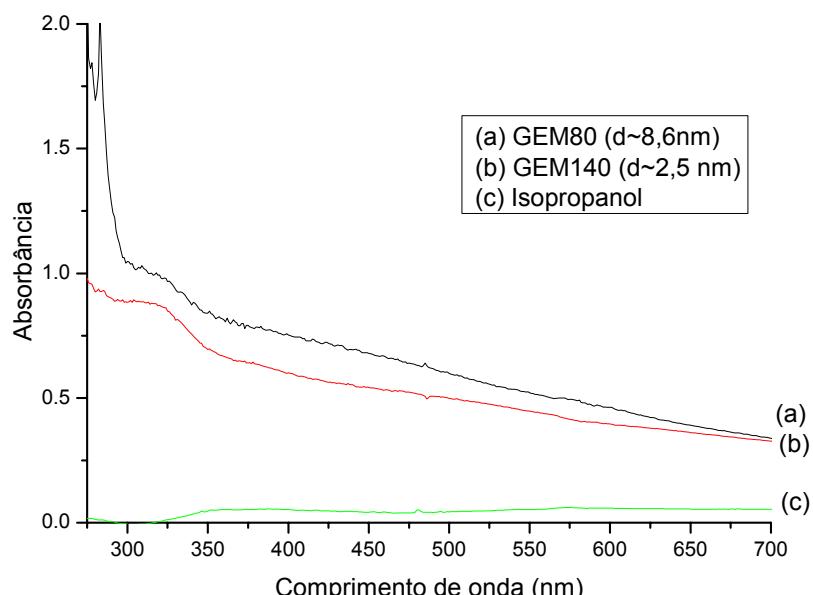


Figura 4.6: Espectros de absorbância UV-Vis da solução em isopropanol de NPs de Ni estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP) das amostras GEM80 (a) e GEM140 (b) e do isopropanol puro (c).

Quanto à caracterização óptica não linear as propriedades de refração não linear e a absorção não linear dos colóides foram investigadas usando a técnica de varredura z [Sheik-Bahae-90] em 532 nm, com intensidade laser de 103 MW/cm^2 e taxa de repetição de 6 Hz.

As Figuras 4.7 (A) e 4.7 (B) mostram as curvas de varredura z, na configuração fenda fechada, das amostras GEM80 e GEM140, respectivamente. De acordo com o perfil das curvas, por convenção, pode-se afirmar que as amostras possuem índice de refração não linear (n_2) negativo. As linhas sólidas representam o ajuste numérico feito a partir do tratamento teórico [Sheik-Bahae-90].

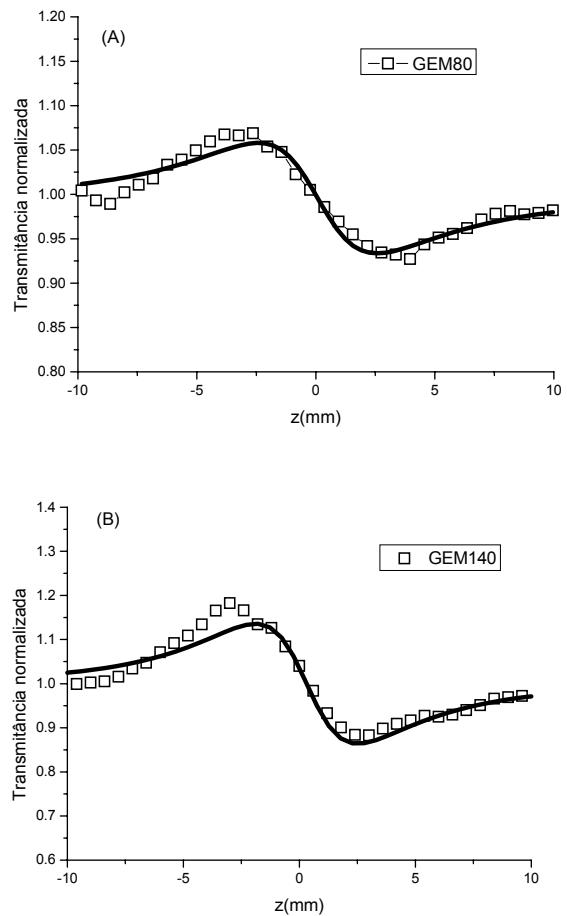


Figura 4.7: Curvas de varredura z, na configuração fenda fechada, obtidas em 532 nm para fator de preenchimento 8×10^{-5} das amostras (A) GEM80 e (B) GEM140. Intensidade de pico do pulso laser: 103 MW/cm^2 .

As Figuras 4.8 (A) e 4.8 (B) mostram as curvas de varredura z , na configuração de fenda aberta, para as amostras GEM80 e GEM140, respectivamente. As linhas sólidas são os ajustes numéricos obtidos através do procedimento da referência [Sheik-Bahae-90]. A mudança no perfil da curva de varredura z , pode ser percebida na Figura 4.8, quando o diâmetro das partículas passa de 8,6 nm (GEM80) para 2,5 nm (GEM140), o que indica uma mudança do comportamento não linear que varia de um absorvedor saturável, Figura 4.8 (A), para um absorvedor.

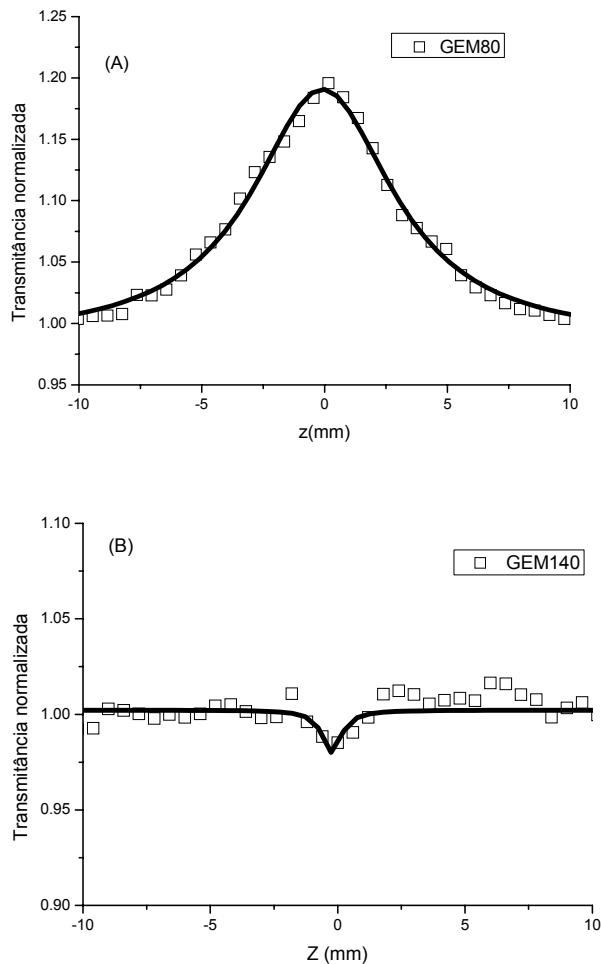


Figura 4.8: Curvas de varredura Z , na configuração fenda aberta, obtidas em 532 nm para as amostras (A) GEM80 e (B) GEM140. Intensidade de pico do pulso laser: $103\text{MW}/\text{cm}^2$.

Cada ponto nas Figuras 4.7 e 4.8 representa uma média de 10 tiros e 1 varredura. O dissulfeto de carbono (CS_2), cujo $n_2 = 3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ [Sheik-Bahae-90], foi usado como amostra de referência para calibração dos resultados.

A Tabela 4.1 mostra os valores do índice de refração não linear (n_2) e do coeficiente de absorção não linear (α_2), das amostras estudadas, calculados utilizando as equações (4.6) e (4.7) obtidas a partir do artigo do Sheik-Bahae [Sheik-Bahae-90]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv} \times \lambda \times \alpha_0}{0,406 \times 2\pi \times [1 - \exp(-\alpha_0 L)] \times I_0} \quad (4.6)$$

$$\alpha_2 = \frac{\Delta T_{pv} \times 2^{3/2} \times \alpha_0}{[1 - \exp(-\alpha_0 L)] \times I_0}, \quad (4.7)$$

sabendo que $\alpha_0 = 2,3 \frac{A}{L}$, onde A é a absorbância e L a espessura da amostra.

Tabela 4.1: Valores de n_2 e α_2 calculados para colóides de NPs de níquel.

	GEM80	GEM140
n_2 (cm ² /W)	- 8,78 x 10 ⁻¹⁴	- 1,84 x 10 ⁻¹³
α_2 (cm/W)	-1,99 x 10 ⁻¹⁰	1,85 x 10 ⁻⁹

Analizando os resultados apresentados na Tabela 4.1 observamos que as NPs de níquel possuem índice de refração não linear negativo. Ao compararmos estes valores com os apresentados pelas NPs de prata ($n_2 = -1,2 \times 10^{-15}$ cm²/W e $\alpha_2 = 1,6 \times 10^{-10}$ cm/W) [Gómez-07b] concluímos que as NPs de níquel possuem n_2 maior que o da prata. Quanto ao coeficiente de absorção não linear as NPs de níquel, com diâmetro médio de 2,5 nm, possuem α_2 uma ordem de grandeza maior quando comparadas as NPs de prata.

Como a experiência de varredura z foi feita com uma baixa taxa de repetição dos pulsos do laser, os parâmetros medidos são atribuídos apenas à contribuição eletrônica, livre dos efeitos térmicos que normalmente interferem nos resultados quando são utilizados lasers com alta taxa de repetição.

Além das medidas do índice de refração não linear e da absorção não linear foi observado também nas dispersões coloidais das NPs de Ni um outro fenômeno não linear que é denominado “*Self-beam fanning*” (SBF). Este fenômeno, também observado em soluções orgânicas [Abdeldayem-94, Akhmanov-68], ocorre quando o feixe laser contínuo é focalizado em uma amostra líquida que absorve parcialmente a radiação laser. O fenômeno SBF que pode ser considerado um efeito auto-induzido [Akhmanov-68] é originado pela absorção do laser pelo meio, gerando gradientes de temperatura e consequentemente variações no índice de refração não linear.

A observação deste fenômeno foi realizada utilizando um feixe laser contínuo Nd:YAG com freqüência dobrada (532 nm) focalizado por uma lente de 10 cm sobre a amostra. A imagem foi observada num anteparo a 1 m da amostra. A montagem experimental usada está representada na Figura 4.9.

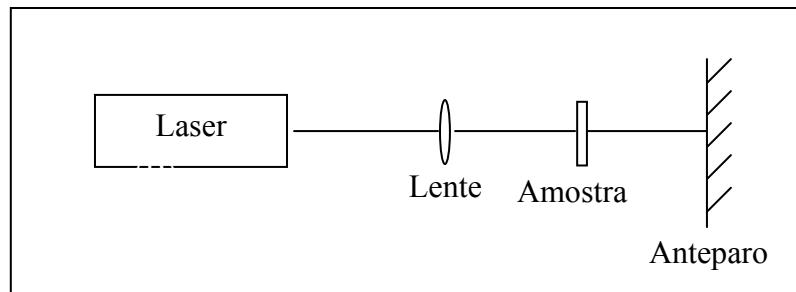


Figura 4.9: Esquema representativo do aparato experimental.

As Figuras 4.10 (A) e 4.10 (B) mostram fotografias da imagem formada no anteparo quando o feixe incide sobre a cubeta, onde observamos a presença do fenômeno SBF nos colóides em estudo.

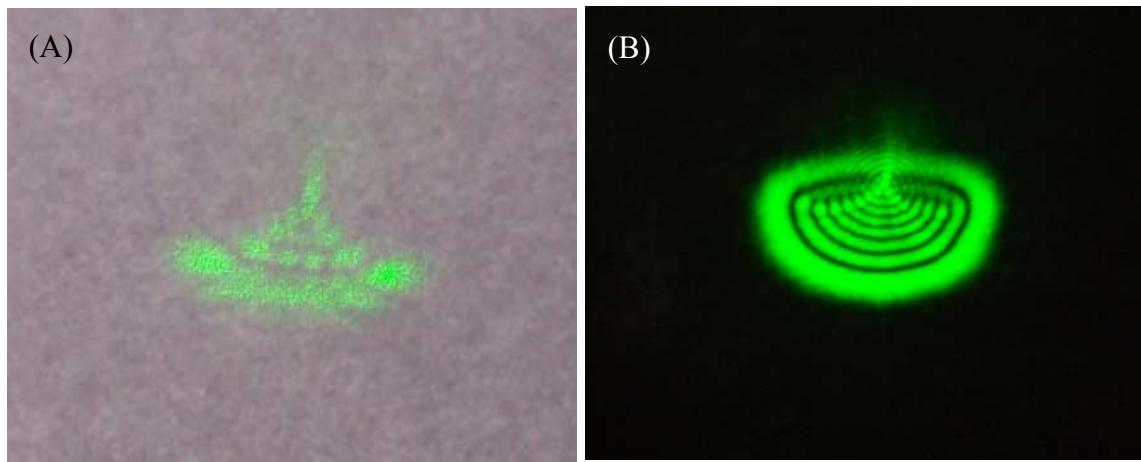


Figura 4.10: Fotografias da imagem formada no anteparo pelo feixe que incide na cubeta, com a amostra GEM80 concentrada, na distância (A) Pré-focal e (B) Pós-Focal.

As Figuras 4.11 (A) e 4.11 (B) mostram as fotografias dos padrões de interferência para a amostra GEM140.

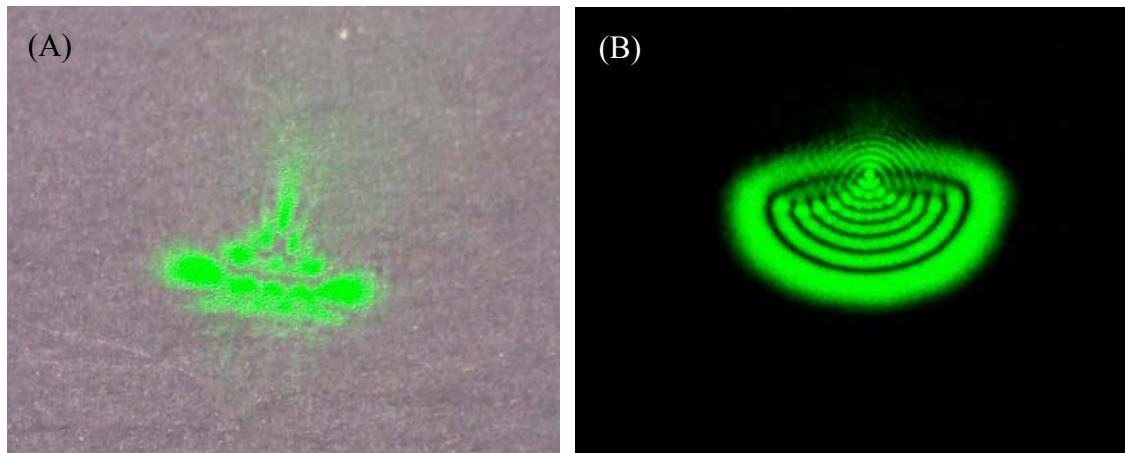


Figura 4.11: Fotografias das imagens formadas no anteparo pelo feixe que incide na cubeta, com a amostra GEM140 (A) Pré-focal e (B) Pós-Focal.

Observando as Figuras 4.10 e 4.11 pode-se perceber que o fenômeno SBF está presente nas duas amostras.

Nas Figuras 4.12 (A) e 4.12 (B) estão presentes as fotografias que mostram a imagem do feixe laser no anteparo, após incidir em uma cubeta com Isopropanol nas

distâncias pré-focal e pós-focal, respectivamente. Diante disto pode-se observar que o efeito SBF não ocorre em líquidos transparentes, pois o Isopropanol não absorve e consequentemente não apresenta efeito térmico.

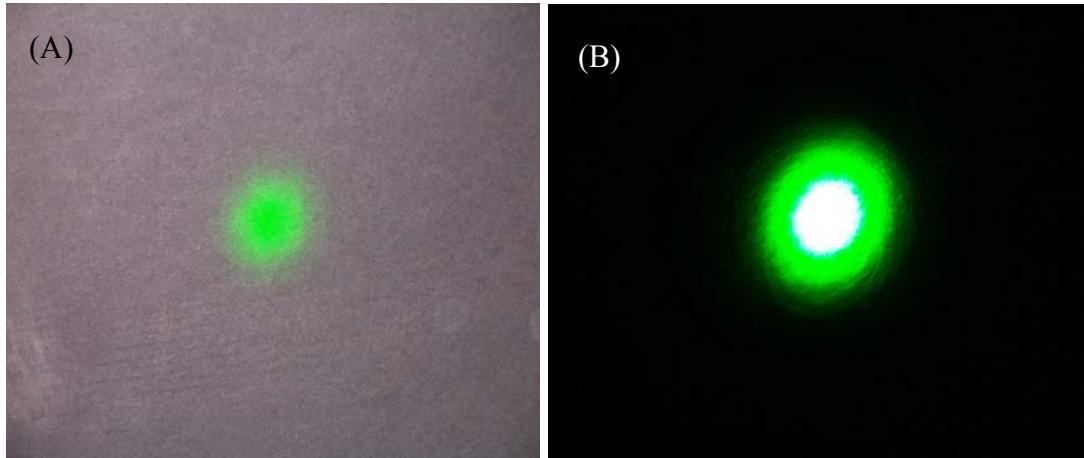


Figura 4.12: Fotografias das imagens formadas no anteparo pelo feixe que incide na cubeta, com Isopropanol (A) Pré-focal e (B) Pós-Focal.

O efeito observado nos colóides metálicos é claramente resultante do aquecimento da amostra. O perfil espacial assimétrico é provavelmente devido à convecção de calor que é diferente na superfície do líquido e no seu interior. Provavelmente a difusão de calor também é afetada por ação da gravidade.

O modelamento matemático do perfil transversal do feixe apresentado nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 está além dos objetivos deste trabalho e será desenvolvido posteriormente à conclusão desta dissertação.

CAPÍTULO 5

Conclusão

Neste trabalho foram estudadas a síntese e a caracterização estrutural e óptica de NPs de Ni, de forma que os objetivos inicialmente propostos foram alcançados.

No capítulo 3 foi apresentada a caracterização estrutural da NPs obtidas através do método poliol, utilizando as técnicas de difratometria de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados mostraram que as partículas obtidas têm diâmetro médio de 2,5 nm e 8,6 nm, possuem forma esférica e estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). A temperatura influenciou no tamanho médio do produto final como esperado, pois o método poliol é sensível às variáveis reacionais. Entretanto, em nosso trabalho, a partir dos difratogramas das NPs, verificamos que a variação da razão Ni: PVP não promoveu mudanças significativas no tamanho das NPs.

As propriedades ópticas (linear e não linear) dos dois sistemas coloidais com NPs de Ni suspensas em Isopropanol foram estudadas usando as técnicas de espectroscopia UV-Vis e varredura-z, respectivamente. Quanto à propriedade linear os espectros UV-Vis mostraram que as NPs de Ni possuem absorção resultante da ressonância de *plasmon* superficial na região 300-350 nm. A presença de moléculas do passivante contribui para a absorção óptica das partículas gerando um *background* que vai do azul ao vermelho. As experiências de varredura z mostraram que os coloides possuem índice de refração não linear negativo. A respeito da absorção não linear dos coloides foi observado que houve uma mudança no perfil da curva de varredura z quando o diâmetro das partículas passa de 8,6 nm para 2,5 nm, o que indica uma mudança do comportamento não linear que varia de um absorvedor saturável para um absorvedor. Os valores do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção não linear foram calculados.

Em linhas gerais pode-se concluir neste estudo que:

- ✓ a síntese de NPs de níquel é um campo que pode ser ainda mais explorado e dá origem a uma gama de possibilidades de pesquisas;
- ✓ o estudo das propriedades ópticas das NPs de Ni abre novas oportunidades para pesquisas, especialmente com respeito as propriedades não lineares.

Uma possível extensão deste trabalho seria um estudo mais detalhado do comportamento não linear dos colóides em função do tamanho das NPs para modelamento do efeito de inversão do sinal de α_2 .

Outro estudo relevante pode resultar da incorporação das NPs de níquel em um polímero para estudarmos a influência da ordem magnética sobre as propriedades não lineares.

REFERÊNCIAS

- [Abdeldayem-94] Abdeldayem, H., et al., “*Continuous-wave laser fanning in organic solutions: a novel phenomenon*”, Optics Letters, 19, 2068-2070 (1994).
- [Akhmanov-68] Akhmanov, S. A., et al., “*Thermal Self-Actions of Laser Beams*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, 4, 568-575 (1968)
- [Atkins-02] Atkins, P., et al., “*Físico-Química*”, 7^a Edição, Livros Técnicos e Científicos RJ (2000).
- [Baer-03] Baer, D. R.; et al; “*Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology*”, Progress in Organic Coating, 47, 342-356 (2003).
- [Britishmuseum-08]
- http://www.britishmuseum.org/explore/online_tours/museum_and_exhibition/the_art_of_glass/the_lycurgus_cup.aspx (último acesso em: 07/02/08).
- [Bonet-99] Bonet, F., et al., “*Electrochemical reduction of noble metal species in ethylene glycol at platinum and glassy carbon rotating disk electrodes*”, Solid State Ionics, 126, 337-348 (1999).
- [Carreño-02] Carreño, N. L. V., et al., “*Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂*”, Química Nova, 25, 935-942 (2002).
- [Chaves-08] Chaves, A., “*Nanociência & Nanotecnologia. Nanociência e Nanotecnologia*”. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm> (último acesso em: 17/01/08)
- [Chen-00] Chen, D. H., et al., “*Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-oil Microemulsions*”, Chemistry of Materials, 12, 1354-1360 (2000).
- [Chen-02] Chen, D.-H., et al., “*Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions*”, Journal of Materials Chemistry, 12, 2412-2415 (2002).
- [Chinnasamy-05] Chinnasamy, C. N., et al., “*Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close packed Ni nanoparticles through polyol process*”, Journal of Applied Physics, 97, 10J309 (2005).
- [Couto-06] Couto, G. G., “*Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*”, Dissertação de Mestrado, DQ-UFPR (2006).

- [Couto-07] Couto, G. G., et al., “*Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties*”, Journal of Colloid and Interface Science, 311, 461-468 (2007).
- [Cushing-04] Cushing, B. L., et al., “*Recent Advances in the Liquid-Phases Syntheses of Inorganic Nanoparticles*”, Chemical Review, 104, 3893-3946 (2004).
- [Ditlabacher-00] Ditlabacher, H., “*Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles*”, Optics Letters, 25, 563-565 (2000)
- [Eigler-90] Eigler, D. M.; et al., “*Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*”, Nature, 344 (6266), 524-526 (1990).
- [Esteves-00] Esteves, Jacinto da Silva, “*Estudo das Propriedades Ópticas Não-Lineares de Cristal Líquido Dopado com Corante em função da Temperatura*”, Dissertação (Mestrado), IFUSP, São Paulo (2000).
- [Falcão-Filho-05a] Falcão-Filho, E. L., “*Propriedades Não Lineares de Nanocompósitos e Vidros Especiais*”, Tese (Doutorado), DF-UFPE, Recife (2005).
- [Falcão-Filho-05b] Falcão-Filho, E. L., et al., “*Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide*”, Journal of the Optical Society of America B, 22, 2442-2449 (2005).
- [Falcão-Filho-07] Falcão-Filho, E. L., et al., “*High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles*”, Journal of the Optical Society of America B, 24, 2948-2956 (2007).
- [Feldmann-01] Feldmann, C., et al., “*Polyol mediated synthesis of nanoscale MS particles (M = Zn, Cd, Hg)*”, Journal of Materials Chemistry, 11, 2603-2606 (2001).
- [Feldmann-05] Feldmann, C., “*Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials*”, Solid State Sciences, 7, 868-873 (2005).
- [Fendler-96] Fendler, J. H., “*Self-Assembled Nanostructures Materials*”, Chemistry of Materials, 8, 1616-1624 (1996).
- [Feynman-60] Feynman, R. P., “*There's plenty of room at the bottom*”. In Annual Meeting of the American Physical Society, 29 dez 1959, California Institute of Technology (Caltech). Eng. Sci. California: Caltech, fev. 1960. Disponível em: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (último acesso em: 17/01/08)
- [Fiévet-89] Fiévet, F., et al., “*Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process*”, Materials Research Bulletin, 32/33, 29-34 (1989).

- [Fonseca-02] Fonseca, F. C., et al., “*Superparamagnetism and magnetism properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂*”, Physical Review B, 66, 104406 (2002).
- [Ganeev-01] Ganeev, R. A., et al., “*Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices for colloidal metal*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 1602-1611 (2001).
- [Ganeev-06] Ganeev, R. A., et al., “*Nonlinear optical characteristic of nanoparticles in suspensions and solid matrices*”, Applied Physics B, 84, 295-302 (2006).
- [Gao-05] Gao, Y., et al., “*Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone – assisted polyol reduction*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 38, 1061-1067 (2005).
- [Ghosh-04] Ghosh, S. K., et al., “*Solvent and Ligant Effects on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold Colloids*”, Journal of Physical Chemistry B, 108, 13963-13971 (2004).
- [Gómez -07a] Gómez, L. A., et al., “*Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene*”, Optics Letters, 32, 1435-1437 (2007).
- [Gómez-07b] Gómez, L. A., et al., “*Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles*”, Journal of the Optical Society of America B, 24, 2136-2140 (2007).
- [Guimarães-00] Guimarães, A, P. “*Propriedades magnéticas de sistemas granulares*”, Revista Brasileira de Ensino de Física, 22(3), 382-386 (2000).
- [Henglein-89] Henglein, A., “*Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*”, Chemical Review, 89, 1861-1873 (1989).
- [He-01] He, S.; et al., “*Investigation of passivated silver nanoparticles*”, Chemical Physical Letter, 343, 28-32 (2001).
- [He-07] He, B., et al., “*Size control synthesis of polymer-stabilized water-soluble platinum oxide nanoparticles*”, Journal of Colloid and Interface Science, 308, 105-111 (2007).
- [Hinotsu-04] Hinotsu, T., et al., “*Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process*”, Journal of Applied Physics, 95, 7477-7479 (2004).
- [Hou-03] Hou, Y., et al., “*Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties*”, Journal of Materials Chemistry, 13, 1510-1512 (2003).
- [Hou-05] Hou, Y., et al., “*Size-Controlled Synthesis of Nickel Nanoparticles*”, Applied Surface Science, 241, 218-222 (2005).

- [Huang-96] Huang, H. H., et al., “*Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinyl pyrrolidone)*”, *Langmuir*, 12, 909-912 (1996).
- [JCPDS-01] JCPDS-ICDD-2001, International center for diffraction data, Junho, 2001, ficha número 04-0850.
- [Kelly-03] Kelly, K. L., et al., “*The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*”, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677 (2003).
- [Kim-02] Kim, F., et al., “*Photochemical synthesis of gold nanorods*”, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 14316-14317 (2002).
- [Kim-05] Kim, S., et al., “*Catalytic effect of laser ablated Ni nanoparticles in the oxidative addition reaction for a coupling reagent of benzylchloride and bromoacetonitrile*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 231-234 (2005).
- [Knobel-00] Knobel, M., “*Os superpoderes dos nanomagnetas*”, *Ciência Hoje*, 27(159), 32-38 (2000).
- [Komarneni-04] Komarneni, S., et al., “*Microwave-polyol process for metal nanophases*”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, S1305-S1312 (2004).
- [Kreibig-95] Kreibig, V., et al., “*Optical Properties of Metal Clusters*”, Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- [Kurihara-95] Kurihara, L. K., et al., “*Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method*”, *Nanostructure Materials*, 5, 607-613 (1995).
- [Larcher-00] Larcher, D., et al., “*Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach*”, *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 405-411 (2000).
- [Li-06] Li, D., et al., “*Microwave-Assisted Polyol Process for Synthesis of Ni Nanoparticles*”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 1510-1517 (2006).
- [Link-99] Link, S., et al., “*Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanorods and Nanorods*”, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 8410-8426 (1999).
- [Liu-00] Liu, M., et al., “*An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations*”, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 55-64 (2000).
- [Luedtke-96] Luedtke, W. D.; et al., “*Structure, dynamics and thermodynamics of passivated gold nanocrystallites and their assemblies*”, *Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 13323-13329 (1996).

- [Marzán-04] Marzán, M. L., “*Nanometals: formation and color*”, Materials Today, Fevereiro, 26-31 (2004).
- [Matijevic-93] Matijevic, E., “*Preparation and properties of uniform size colloids*”, Chemistry of Materials, 5, 412-426 (1993).
- [Matijevic-94] Matijevic, E., “*Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges*”, Langmuir, 10, 8-16 (1994).
- [Mi-05] Mi, Y., et al., “*Synthesis of hexagonal close-packed nanocrystalline nickel by a thermal reduction process*”, Materials Chemistry and Physics, 89, 359-361 (2005).
- [Murray-00] Murray, C. B.; et al., “*Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*”, Annual Review of Materials Science, 30, 545-610 (2000).
- [NSTC-99] “*National Science and Technology Council (NSTC). Nanotechnology: Shaping the world atom by atom*”, Washington: NSTC, 1999. Washington: NSTC. Disponível em: <http://www.nano.gov/pdf/IWGN.Nanotechnology.Brochure.pdf> (último acesso em: 17/01/08).
- [Oliveira-05] Oliveira, M. M., “*Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades*”, Tese (Doutorado), DQ-UFPR, Curitiba (2005).
- [Papavassiliou-79] Papavassiliou, G. C., “*Optical properties of small inorganic and organic metal particles*”, Progress in Solid State Chemistry, 12, 185-271 (1979).
- [Pitkenthaly -03] Pitkenthaly, M. J., “*Nanoparticles as building blocks?*”, Materials Today, December, 36-42 (2003).
- [Podlipensky-05] Podlipensky, A., et al., “*Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles*”, Applied Physics A, 80, 1647-1652 (2005).
- [Prasad-02] Prasad, B. L. V., et al., “*Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length*”, Langmuir, 18, 7515-7520 (2002).
- [Rao-01] Rao, C. N. R., et al., “*Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects*”, Journal of Materials Chemistry, 11, 2887-2894 (2001).
- [Roy-06] Roy, A., et al., “*A comprehensive structural and magnetic study of Ni nanoparticles prepared by the borohydride reduction of NiCl₂ solution of different concentrations*”, Journal of Applied Physics, 100, 094307 (2006).

- [Sarathy-97] Sarathy, K. V., et al., “*A novel method of preparing thiol-derivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures*”, Chemical Communications, 537-538 (1997).
- [Schaaff-97] Schaaff, T. G., et al., “*Isolation of Smaller Nanocrystal Au Molecules: Robust Quantum Effects in Optical Spectra*”, Journal of Physical Chemistry B, 101, 7885-7891 (1997).
- [Shengming-06] Shengming, J., et al., “*Study on thermodynamics and oxidation mechanism of ethylene glycol in the preparation of nanometer nickel powders*”, Materials Research Bulletin, 41, 2130-2136 (2006).
- [Sheik-Bahae-90] Sheik-Bahae, M., et al., “*Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, 26, 760-769 (1990).
- [Silvert-95] Silvert, P.-Y., et al., “*Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process*”, Solid State Ionics, 82, 53-60 (1995).
- [Silva-08] Silva, C. G., “*Nanociência & Nanotecnologia. O que é nanotecnologia?*”, Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm> (último acesso em: 17/01/08).
- [Slitran-05] Slitran-Grijalva, A., et al., “*Classical theoretical characterization of the Surface Plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*”, Physical E. Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 27, 104-112 (2005).
- [Sosa-03] Sosa, I. O., et al., “*Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes*”, Journal of Physical Chemistry B, 107, 6269-6275 (2003).
- [Sreethawong-07] Sreethawong, T.; et al., “*A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution*”, Colloids and Surfaces. A, Physicochemical Engineering Aspects, 296, 222-229 (2007).
- [Sun-02] Sun, Y., et al., “*Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinil Pyrrolidone)*”, Chemical Material, 14, 4736-4745 (2002).
- [Superparamagnetismo-08] “*Superparamagnetismo*”, texto disponível em: www.fmt.if.usp.br/~goya/spm.htm (último acesso em: 07/01/08).
- [Tartaj-03] Tartaj, P., et al., “*The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*”, Journal of Physics D: Applied Physics, 36, R182-R197 (2003).

- [Toma-05] Toma, H. E., Química e nanotecnologia: uma grande parceria. Editorial, Universidade de São Paulo, Disponível em: http://jbcs.sbrq.org.br/jbcs/2005/vol16_n3B/00-editorial-16-3B.pdf (último acesso em: 17/01/08).
- [Thomas-03] Thomas, K. G., et al., “*Chromophore-funcionalized gold nanoparticles*”, Accounts of Chemical Research, 36, 888-898 (2003).
- [Tsuji-06] Tsuji, M., et al., “*Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method*”, Materials Letters, 60, 834-838 (2006).
- [Tzitzios-06] Tzitzios, V., et al., “*Chemical synthesis and characterization of hcp Ni nanoparticles*”, Nanotechnology, 17, 3750-3755 (2006).
- [Viau-96] Viau, G., et al., “*Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols*”, Solid State Ionics, 84, 259-270 (1996).
- [Viau-01] Viau, G., et al., “*Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols*”, Scripta Materialia, 44, 2263-2267 (2001).
- [Xin-07] Xin, X.; et al., “*Effect of synthesis conditions on the performance of weakly agglomerate nanocrystalline NiO*”, Journal of Alloys and Compounds, 427, 251-255 (2007).
- [Ying-05] Ying, Z., et al., “*Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product*”, Materials Science and Engineering B, 122, 222-225 (2005).
- [Yu-03] Yu, K., et al., “*Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process*”, Materials Letters, 57, 3992-3997 (2003).
- [Zanchet-99] Zanchet, D., et al., “*Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals*”, Physical Review Letters, 82, 5277-5280 (1999).
- [Zanchet-00] Zanchet, D., et al., “*Inter-atomic distance contraction in thiol-passivated gold nanoparticles*”, Chemical Physics Letter, 323, 167-172 (2000).
- [Wu-03] Wu, S.-H., et al., “*Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol*”, Journal of Colloid and Interface Science, 259, 282-286 (2003).