

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

Preparação de Materiais Nanoestruturados para Óptica Não-Linear

Dissertação de Mestrado submetida à Pós-graduação de Ciências de Materiais como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais

Aluno: Antonio Marcos de Brito Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Prof. Dr. André Galembeck
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Silva, Antonio Marcos de Brito

Preparação de materiais nonoestruturados para óptica não linear / Antonio Marcos de Brito Silva. – Recife : O Autor, 2006.

77 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Óptica não-linear. 2. Nanotecnologia 3. Física da matéria condensada I. Título.

535.2

CDD (22.ed.)

UFPE

FQ2006-013

Dedicatória

Agradeço profundamente aos meus pais Vilibaldo e Rosalva, que desde muito cedo me permitiram compreender a importância e o significado da família. E ter me concedido à vida, e
feito de mim o Homem que sou.

A minha esposa Márcia que bravamente me acompanhou trazendo equilíbrio a minha mente nos
momentos mais difíceis.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANTONIO MARCOS DE BRITO SILVA

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA ÓPTICA NÃO-LINEAR

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente) e Ricardo Luiz Longo, da Universidade Federal de Pernambuco e do Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin, da Universidade Federal do Paraná, consideram o candidato:

APROVADO () REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos vinte e três dias do mês de fevereiro de 2006.

PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAÚJO
PRESIDENTE

PROF. ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN
2º. EXAMINADOR (EXTERNO)

PROF. RICARDO LUIZ LONGO
3º. EXAMINADOR (INTERNO)

Reflexões

Aos próximos leitores deste trabalho
Como se talhava nas espadas de Toledo:
Não me uses sem motivo; não me guardes sem honra.

Lembrem-se:
Quando todos pensam o mesmo ninguém pensa muito.

Agradecimentos

Ao meu orientador prof Dr. Cid B. de Araújo pelos seus ensinamentos, paciência e por ter acreditado na minha capacidade como pesquisador.

Aos companheiros do laboratório OPNL em especial ao Márcio, Edilson, Luis Arturo, Ernesto e Márcia pelos diálogos informais que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

Ao meu co-orientador prof Dr. André Galembeck pelas longas tardes de discussão sobre o trabalho.

Ao Edwin pelo apoio técnico junto ao ITEP.

Ao AGGEU Magalhães pelo apoio técnico na obtenção de imagens.

A todos que trabalham na Central Analítica em especial aos funcionários Eliete e Ricardo pela agilidade na entrega dos resultados das análises realizadas.

Aos professores Dr Walter M. de Azevedo (DQF- UFPE), Prof. Dr. Petrus D`Amorim. Santa-Cruz (DQF- UFPE). Ao Prof. Dr. Leonardo de Souza Menezes (DF-UFPE) pela contribuição científica. Ao Prof Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes por ter cedido o espectrômetro usado nas experiências do laser de corante em meios espalhadores.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck e toda a sua equipe (IQ-UNICAMP). Por ter me recebido bem em seu laboratório.

Ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos - CNPq por viabilizar minha estadia em Campinas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida.

Abstract

Three nanostructured systems have been developed whose non linear optical response is influenced by the excitation of surface plasmons in the metallic nanoparticles (NP) contained in the samples the first material, was formed by titanium dioxide (NP), silver NP, and laser dye rhodamine 610 in matrix of PVA. It is known that colloids and polymers containing titanium dioxide and rhodamine emit laser when pumped by the second harmonic of a Nd:YAG laser, due to the multiple scatterings of the fluorescent emission inside the sample. We added silver NP to this system to investigate the possibility of getting a material with large efficiency because of the influence of the surface plasmons. The improvement was not large but new ideas to reach large laser efficiency were identified.

The second material studied, was prepared for possible applications in the biomedical area. It consisted of a structure formed by silica NP that were covered by gold nanoshells varying the thickness of the metallic shell it is possible to tune the surface plasmon frequency in a wide spectral band.

The synthesis of the silica NP and the formation of gold islands on the silica surface were successfully developed. The coalescence process of shell formation was developed but needs further to obtain better control. The third material, was choosed for future studies of non linear optics. The material consists of a polymer containing silver NP (polyester orthophtalic. The methodology of preparation is simple and the growth of silver particles can be made using electromagnetic radiation or by means of heating.

The samples were characterized by electron microscopy, TGA, DTA, magnetic resonance and optical absorption. The nanostructured composite obtained has good mechanical and optical properties and the silver NP present a narrow size distribution. Preliminary measurements indicated that the samples present large non linear response.

Words key: Nonlinear optics, Nanotechnology, Nanoscience.

Resumo

Foram desenvolvidos três sistemas nanoestruturados contendo nanopartículas (NP) de prata cuja resposta óptica não linear foi engrandecida devido à excitação de plasmons superficiais nas NP. O primeiro material foi formado de NP de dióxido de titânio (TiO_2), NP de prata, e corante-laser rodamina 610 em matriz de PVA. Sabe-se que materiais contendo dióxido de titânio e rodamina quando bombeados pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG podem emitir laser devido ao corante e devido ao espalhamento múltiplo da emissão fluorescente no interior da amostra. Nós adicionamos NP de prata a este sistema para investigar a possibilidade de se obter um material com melhor eficiência devido à influência de plasmons superficiais das nanopartículas de prata. A suspensão coloidal de prata utilizada no primeiro experimento foi caracterizada antes e depois do tratamento a laser por espectroscopia de absorção óptica e microscopia eletrônica de transmissão de para se evidenciar as mudanças estruturais das partículas. As NP de prata obtidas pela metodologia de ablação apresentaram uma dispersividade estreita o suficiente para os experimentos, porém nenhuma diminuição significativa no limiar do laser de corante no meio espalhador foi observada utilizando-se o composto corante/ partículas de TiO_2 / PVA/ NP de prata.

O segundo material foi produzido para possíveis aplicações em áreas biomédicas. Este material foi constituído de uma estrutura formada por NP de sílica (caroços), para serem recobertas por nanocascas metálicas de ouro. Variando a espessura da casca metálica é possível ajustar a frequência dos plasmons superficiais numa larga faixa espectral, desde o visível até o infravermelho próximo. Para o melhor conhecimento da composição química das partículas de sílica foi utilizada a técnica de mapeamento elementar por microscopia eletrônica de transmissão. Esta técnica possibilita a determinação dos elementos químicos existentes em uma quantidade pequena de partículas, permitindo a obtenção de informações sobre, os grupos orgânicos que podem ter ficado presos no interior das partículas ou em sua superfície. Estas informações foram importantes para as etapas subsequentes. A funcionalização das partículas de sílica constitui uma etapa intermediária indispensável na formação das nanocascas que dependem de como se encontram as superfícies das partículas de sílica. Foi então utilizada a espectroscopia de transmitância na região do infravermelho para corroborar as análises de microscopia eletrônica. Após a formação da casca foram feitas análises de campo claro e campo escuro para caracterizar

os resultados. Conseguimos dominar a técnica de síntese de formação das partículas de sílica no que diz respeito às dimensões e dispersividade, fatores importantes para a obtenção controlada de nanocascas metálicas. Em adição a isto, conseguimos controlar os processos de funcionalização e formação de nanoilhas na superfície dos caroços de sílica. O estágio final que consiste na coalescência das nanoilhas e a conseqüente formação da nanocasca ainda não foi completado.

O terceiro material teve sua produção motivada pelas aplicações em estudos de ótica não linear. Após a produção deste material, formado por um polímero (matriz hospedeira) e NP de prata, foi possível medir o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear das amostras em questão. Este material foi obtido com uma metodologia muito simples onde o controle do crescimento das partículas foi conseguido utilizando-se radiação eletromagnética ou por meio de aquecimento.

Na caracterização do polímero utilizado como hospedeiro para o crescimento de NP de prata foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e ressonância magnética nuclear. Para a identificação das partículas crescidas no interior da matriz polimérica foram utilizados espectros de absorção óptica e microscopia eletrônica de transmissão na região de campo claro. O polímero escolhido (poliéster ortoftálico) apresenta excelentes propriedades ópticas na região do visível. Demonstramos neste trabalho que é possível crescer nanopartículas metálicas em uma matriz de poliéster com pequena a moderada dispersividade. Em uma medida preliminar observou-se que este material nanoestruturado apresenta uma alta resposta não linear sendo promissor para estudos de ótica não linear.

Palavras chave: Óptica não linear, Nanotecnologia, Nanociência.

Sumário

Capítulos 1 – Nanocompósito para emissão estimulada

1.1-Introdução	2
1.2-Fundamentação teórica	5
1.3-Parte experimental	12
1.3.1-Preparação das nanopartículas de prata	13
1.3.2-Preparação do compósito nanoestruturado	13
1.4-Resultados e discussões	16
1.4.1-Técnicas utilizadas na caracterização	16
1.4.2-Microscopia eletrônica de transmissão	18
1.4.3-O arranjo óptico experimental	20
1.4.4-Emissão estimulada em compósitos com rodamina	21
1.5-Conclusões e perspectivas	24

Capítulo 2 – Fabricação de nanocascas de ouro em sílica coloidal (Stöber)

2.1-Introdução	26
2.2-Fundamentação teórica	28
2.2.1-Processo sol-gel	28
2.3-Parte Experimental	33
2.3.1-Preparação das nanopartículas de ouro	33
2.3.2-Preparação das partículas de sílica de Stöber	34
2.3.3-Preparação de nanocascas metálicas (NCM) de ouro	36
2.4-Resultados e discussões	38
2.4.1-Nanoilhas e nanocascas	45
2.5-Conclusões e perspectivas	48

Capítulo 3 – Compósitos híbridos de polímero e nanopartículas de prata

3.1-Introdução	50
3.2-Fundamentação teórica	51
3.3-Parte experimental	56
3.3.1-Characterização do pré-polímero	56
3.3.2-Characterização por ressonância magnética nuclear	59

3.3.3-Preparação do nanocompósito poliéster ortoftálico e NP de prata	61
3.4-Resultados e discussões	62
3.4.1-Espectroscopia de absorção óptica	62
3.5-Characterização óptica não linear preliminar	68
3.5.1-Determinação da estabilidade das nanopartículas de prata	68
3.6-Conclusões e perspectivas	69
<u>Capítulo 4 – Conclusões e perspectivas</u>	
4.1-Conclusões e perspectivas	72
4.2-Bibliografia	73

Capítulo 1

Nanocompósito para emissão de luz estimulada

1.1-Introdução

A óptica é um campo dentro da Física que lida não somente com a propagação da luz mas, também, com sua produção e com os mecanismos de interação da luz com a matéria. A grande aplicabilidade da óptica hoje em dia deve-se, bastante, à existência do laser. Funcionando como fonte de luz com características únicas, o laser possui propriedades especiais que o tornam um excelente instrumento de uso científico e tecnológico. Para que ocorra a ação laser são necessários três requisitos básicos: primeiro, uma fonte de bombeamento que pode ser uma fonte de alta tensão, irradiação por uma lâmpada de alta potência ou outro laser; segundo, um meio ativo e terceiro, uma cavidade ressonante para aumentar a probabilidade de relaxação induzida pelos próprios fótons emitidos do meio ativo. Em um laser de corante convencional, a fonte de bombeamento pode ser um outro laser, o meio de ganho é um corante (rodaminas, cumarinas, cianinas, etc), e a cavidade é constituída por espelhos ou grade de difração. Porém, é possível se obter um laser de corante sem a utilização de uma cavidade externa, onde o papel de cavidade será exercido por partículas espalhadoras de luz. Estes são denominados laser de corante em meios espalhadores [Law. 1994].

Desde a primeira observação experimental da ação laser em meios altamente espalhadores em 1994 por Lawandy e colaboradores, este assunto vem despertando grande interesse, tanto do ponto de vista básico quanto aplicado. A luz emitida por este sistema pode exibir propriedades espectrais e temporais características de um laser, não necessitando de uma cavidade óptica externa. A realimentação necessária para produzir a ação laser é, neste caso, promovida pelas partículas espalhadoras que são, geralmente, constituídas de TiO_2 [Law. 1994].

Este sistema pode ser empregado em um grande número de aplicações tecnológicas. Uma das aplicações é a substituição de um laser convencional por um laser de corante em situações que não exijam uma pequena largura espectral, como por exemplo, pesquisas relacionadas à terapia foto-dinâmica. Outra aplicação é a criação de um código de barras espectrais a partir da utilização de um determinado conjunto de fios de náilon dopados com diferentes tipos de corantes, de modo que, quando iluminados por um laser pulsado, pode-se obter emissão de luz com espectro relativamente estreito centrado em diferentes regiões espectrais.

Do ponto de vista básico podemos citar estudos voltados para o entendimento da dinâmica de formação de monômeros e dímeros [Vav. 2003] em soluções do corante rodamina 640. A

vantagem de se estudar estas espécies químicas utilizando-se um corante laser em meios espalhadores está na separação espectral das bandas de fluorescência devido à capacidade de emitir luz laser pelas duas espécies existentes na mesma solução. Como a intensidade e a largura da banda de fluorescência das duas espécies (monômeros e dímeros) dependem da concentração do corante na solução e da intensidade de bombeamento (luz incidente) é possível explorar o sistema para obter-se um melhor entendimento da dinâmica de formação dessas duas espécies.

O laser de corante na fase líquida apresenta uma grande desvantagem quando comparado com outros tipos de lasers, uma vez que os corantes utilizados geralmente são cancerígenos, e por se encontrarem em meio líquido torna-se necessária uma manipulação mais cuidadosa. Muitos trabalhos têm sido reportados sobre esse problema, propondo a substituição de solventes líquidos por matrizes poliméricas, tais como o polimetacrilato de metila [Ball. 1996A, Som. 1999]. Do ponto de vista toxicológico estes materiais formados por uma matriz polimérica (ou matriz hospedeira) e um corante apresentam uma grande vantagem, já que nestes casos o corante se encontra encapsulado dentro da matriz, oferecendo uma maior proteção às pessoas que venham a manipular estes materiais.

A intensidade de fluorescência das rodaminas pode aumentar cerca de três ordens de grandeza quando se adiciona nanopartículas (NP) espalhadoras (partículas dielétricas com alto índice de refração n_0) [Sus. 2000]. Este aumento na intensidade de fluorescência foi atribuído à difusão da luz em meios capazes de promover espalhamentos múltiplos aleatórios com ganho [Joh. 1996].

Neste trabalho, foram produzidos inicialmente materiais para laser de corante em meios espalhadores seguindo os métodos de preparação existentes na literatura, com o objetivo de se utilizar estas amostras como referência para os novos materiais idealizados neste trabalho. Estas amostras foram constituídas de rodamina 610 em matriz de polivinilalcol (PVA) e partículas espalhadoras de dióxido de titânio (TiO_2). Sabe-se que materiais desta natureza sendo bombeados pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG podem produzir luz laser, em consequência de espalhamentos múltiplos no interior da amostra devido à diferença de índice de refração entre as partículas e o meio [Mar. 1996].

A originalidade do trabalho aqui apresentado consistiu na adição de NP de prata a este sistema, objetivando-se o aumento da eficiência de fluorescência devido ao efeito de campo

elétrico local gerado na superfície das NP. Este efeito de campo elétrico local é produzido quando nanopartículas metálicas são submetidas à ação da radiação eletromagnética.

As NP de prata foram sintetizadas seguindo-se o método de Lee e Meisel (1982), que é baseado na redução de Ag^+ utilizando o citrato de sódio como redutor em meio aquoso. Foram obtidas partículas com tamanhos e formas variadas que foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas NP apresentam um alargamento na banda espectral de absorção, que neste caso, está relacionado com a variação de forma e de tamanho das mesmas. A absorção do laser de bombeamento pelas partículas devido ao alargamento da banda espectral é indesejável, pois isto pode gerar calor na amostra, afetando a eficiência do sistema.

Para diminuir a absorção do laser de bombeamento devido à não homogeneidade no tamanho das NP de prata, o colóide de prata originalmente produzido foi submetido ao processo de ablação das partículas utilizando um laser [Bel. 2001]. O método consiste em submeter uma solução coloidal de prata a um feixe incidente de um laser pulsado com largura temporal de 10 ns. Este método se baseia no efeito fotoelétrico; os fótons incidentes produzem fotoelétrons a partir da superfície das NP. Isto vai tornando as NP metálicas positivas até que ocorre a fragmentação das mesmas devido à repulsão eletrostática. Conseqüentemente, os fragmentos das NP assumem formas esféricas e tamanhos menores. O resultado disso é o estreitamento da banda espectral de absorção óptica pois ocorre homogeneização do tamanho das NP. A Fig. 1-1 ilustra estas etapas.

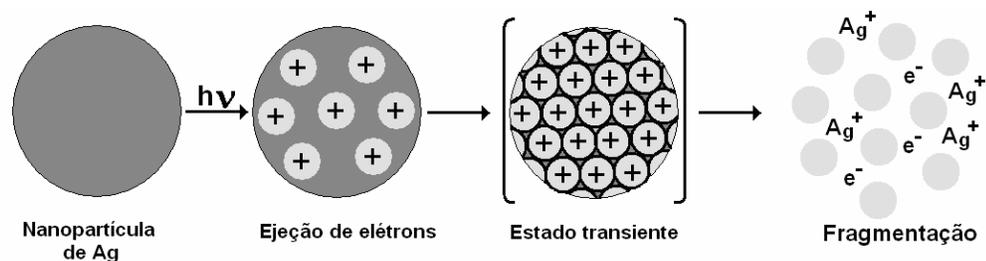


Fig. 1-1 Fragmentação de uma nanopartícula de prata por excitação laser. A estrutura transiente é formada via foto-ejeção de elétrons sendo esta a precursora das nanopartículas finais [Kam. 1998].

Estas partículas foram então adicionadas ao sistema corante/ partículas espalhadoras/ PVA com o objetivo de se observar um aumento na eficiência de fluorescência do laser de corante em meios espalhadores.

1.2-Fundamentação teórica

Laser de corante em meios espalhadores

As propriedades radiativas de um sistema constituído de átomos e moléculas podem ser alteradas significativamente na presença de espalhamento óptico coerente [Mar. 1990, Mar. 1991]. No decorrer das investigações das propriedades radiativas de um corante disperso em um meio altamente espalhador (suspensão coloidal de dióxido de titânio TiO_2) foi proposto que era possível se obter emissão lasers.

A primeira observação experimental da ação laser em meios altamente espalhadores ocorreu em 1994 por Lawandy e colaboradores [Law. 1994]. Nos experimentos realizados por Lawandy foi preparada uma suspensão coloidal contendo rodamina 640 perclorada em metanol e TiO_2 (rutilo). As partículas de rutilo utilizadas foram recobertas com uma camada de Al_2O_3 para diminuir o tempo de sedimentação das partículas. No final do processo elas possuíam um diâmetro médio de 250 nm. A sedimentação das partículas foi calculada como sendo de 14 horas após a preparação desses colóides, sendo o tempo de duração do experimento de cerca de meia hora para cada medida. O experimento consistia essencialmente em incidir um feixe de excitação sobre uma célula contendo o colóide e coletar o sinal de fluorescência cuja intensidade e largura espectral foram estudadas em função da potência de excitação. Foi observado que, em certa potência mínima, a largura da emissão fluorescente do corante estreitava abruptamente e a intensidade da fluorescência crescia por três ordens de grandeza. Desde então muitos outros trabalhos surgiram, abordando novos estudos destes materiais e sugerindo explicações para os processos fotofísicos envolvidos nestes sistemas. [Mar. 1996, Bal. 1996B, Bal. 1997]

Estes materiais apresentam uma versatilidade muito grande quando se trata de estudos relacionados à sua capacidade de emitir luz laser. Recentemente foi demonstrado que é possível implementar uma técnica de diagnósticos de tecidos saudáveis e cancerosos pela infiltração de corantes-laser no tecido que se deseja analisar, pois, quando este tecido é excitado por um laser de bombeamento, observa-se a emissão laser muito mais linhas espectrais em um tecido canceroso do que no tecido saudável do mesmo órgão [Pol. 2004]. A Fig. 1-2 mostra uma imagem do tecido utilizado para o estudo de detecção da malignidade utilizando-se das linhas espectrais da emissão laser de corante em meios espalhadores. O meio espalhador, nesse caso, é o tecido. Para o tecido

sadio mostrado na Fig. 1-2 (a) é produzido um padrão espectral com linhas estreitas quando o mesmo é submetido a um feixe de bombeamento, já na amostra de tecido maligno mostrado na Fig. 1-2 (b), podemos observar um padrão mais alargado na linha espectral.

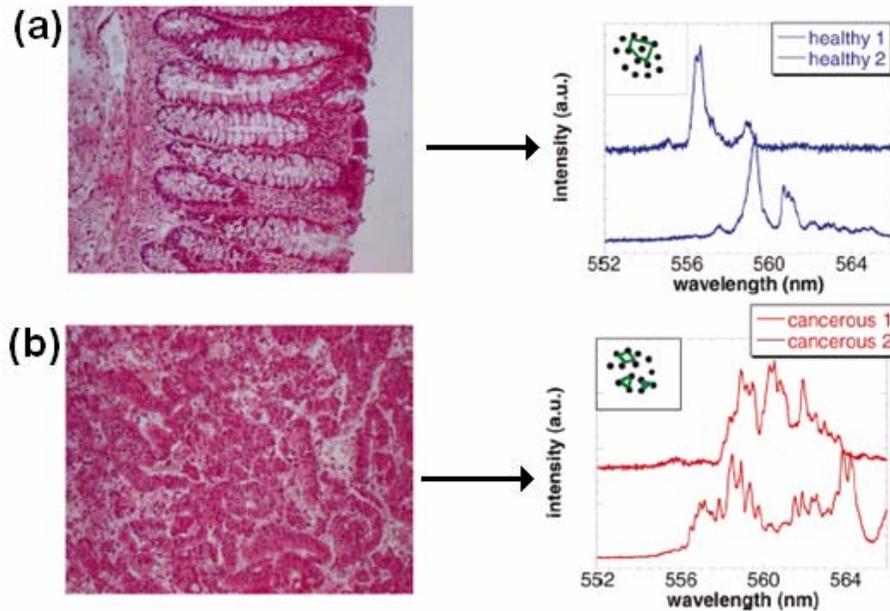


Fig. 1-2 Variação espectral da emissão laser em um tecido benigno (a) e em um tecido maligno (b) que foram infiltrados com rodamina 6G. Estas variações mostram que no tecido maligno além de ocorrer amplificação devido aos espalhamentos internos há também uma separação das bandas espectrais devido à formação de microcavidades internas a estes tecidos.

Os processos de excitação e emissão envolvidos nestes meios podem ser representados através de um sistema de bandas, pois as espécies envolvidas são moléculas. Por certo tempo houve trabalhos que se reportavam a uma segunda banda de emissão observada como sendo devido à formação de estados tripleto excitados, enquanto que outros trabalhos se reportavam a esta segunda banda como sendo emissão devida à existência de dímeros de rodamina formados em solução. Recentemente foi publicado um trabalho [Vav. 2003] em que é apresentado um modelo matemático com soluções numéricas, que simula muito bem as variações espectrais experimentais em função da concentração da solução de corante e da energia de bombeamento. Neste trabalho fica demonstrado não só que a emissão de menor energia é devida à formação de dímeros de rodamina em solução, bem como justifica que o processo de transferência de energia dos monômeros para os dímeros é essencialmente devido à transferência de energia não radiativa

(NET). O diagrama que se segue mostra como estão envolvidos os processos das duas espécies existentes em solução.

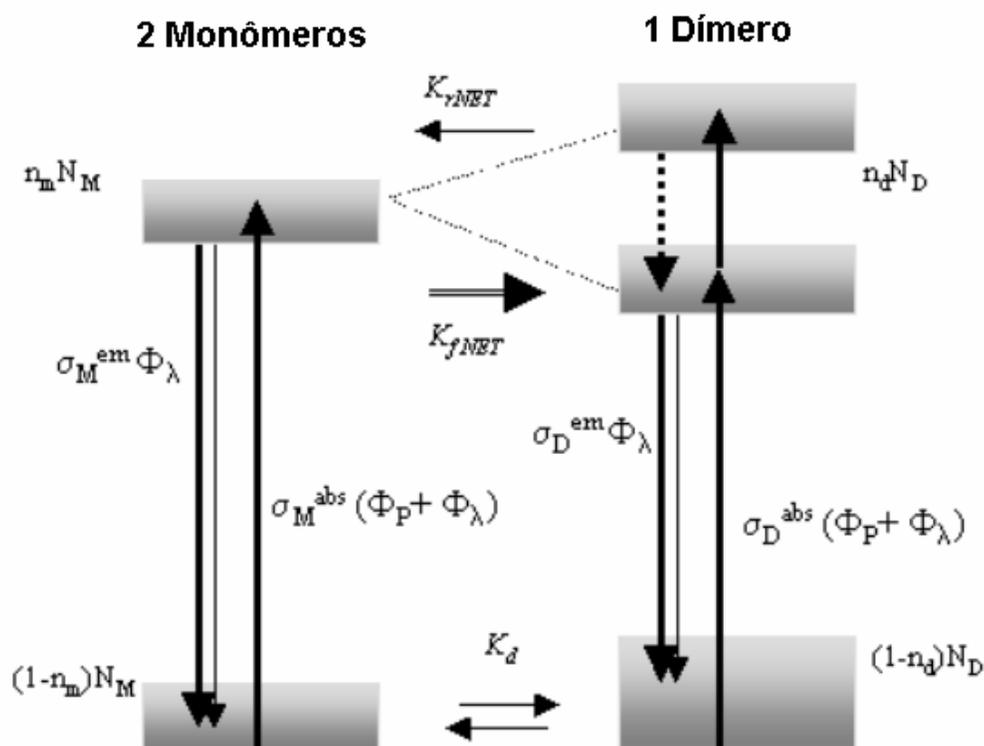


Fig 1-3 Diagrama de níveis do estado fundamental e do primeiro estado excitado de energia para moléculas de rodamina 640, composta da densidade total de monômeros N_M e densidade total de dímeros N_D sendo $n_m N_M$ e $n_d N_D$ as frações de monômeros e dímeros que se encontram no estado excitado respectivamente. As setas para a direita e esquerda indicam que a transferência de energia não radiativa (NET) é o principal processo de transferência de energia, com suas respectivas taxas, que ocorrem quando as moléculas do corante forem excitadas pela radiação laser com um fluxo de fótons Φ_P , sendo $\sigma_M^{em} \Phi_\lambda$ e $\sigma_M^{abs} (\Phi_P + \Phi_\lambda)$ as seções de choque de emissão e absorção dos monômeros respectivamente, $\sigma_D^{em} \Phi_\lambda$ e $\sigma_D^{abs} (\Phi_P + \Phi_\lambda)$ são as seções de choque de emissão e absorção dos dímeros, respectivamente.

A Fig. 1- 4 ilustra como ocorre a amplificação da emissão de um fóton em um sistema do tipo laser de corante em meios espalhadores. A seta verde representa o laser de bombeamento. O quadro rosa representa o corante disperso em uma matriz polimérica contendo NP (pontos brancos) e as setas vermelhas ilustram a amplificação da luz, em um processo de realimentação devido o longo caminho percorrido pela mesma. Nestes lasers as partículas espalhadoras (TiO_2) substituem os espelhos de uma cavidade convencional [Bal. 1996] .

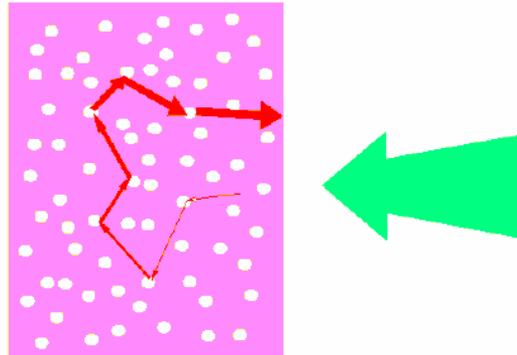


Fig. 1-4 Amplificação da luz em meios espalhadores com ganho. Os centros espalhadores com dimensões menores que $1\ \mu\text{m}$ estão imersos em um meio amplificador. A densidade de partículas é geralmente da ordem de 10^{11} partículas/ cm^3

A adição de NP metálicas a este material composto pode resultar em um material mais eficiente em relação ao laser de corante com partículas espalhadoras convencionais, e esta é a nossa proposta de estudo. As NP metálicas podem sofrer excitação de plasmons superficiais produzindo-se um campo elétrico local que resulta de uma somatória entre o campo elétrico de excitação e o campo elétrico gerado na partícula, já que as oscilações de plasmon acompanham as oscilações do campo incidente coerentemente. Este efeito ocorre nas proximidades das partículas causando aumento em propriedades físicas de moléculas que se encontram na região de atuação deste campo. Sendo assim, esperávamos um aumento na fluorescência do corante e com isso, uma diminuição na energia crítica de bombeamento, ou seja, haveria uma diminuição no limiar laser do laser de corante em meios espalhadores.

Podemos ter uma melhor compreensão teórica da excitação e da frequência de plasmon observando as equações a seguir. Partimos da função dielétrica para definir a frequência de plasma e a partir desta, deduzir a frequência de plasmon [Kit. 1978].

A função dielétrica $\varepsilon(\omega,0)$ ou $\varepsilon(\omega)$ de um gás de elétrons para comprimentos de onda elevados pode ser obtida pela solução da equação do movimento de um elétron livre em um campo elétrico:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE \quad (1)$$

sabendo-se que m é massa do elétron, x o deslocamento, e a carga do elétron, e E o campo elétrico. Se x e E possuem dependência temporal do tipo $e^{-i\omega t}$, então $-\omega^2 mx = -eE$; e portanto

$$x = \frac{eE}{m\omega^2} \quad (2)$$

O momento de dipolo associado ao deslocamento de um elétron é $-ex = -\frac{e^2 E}{m\omega^2}$, e a polarização definida como o momento de dipolo por unidade de volume, é:

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E, \quad (3)$$

onde n representa a concentração de elétrons. A função dielétrica para uma frequência ω é:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} \equiv 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} \quad (4)$$

Obtemos assim que a função dielétrica do gás de elétrons livres será:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m\omega^2} \quad (5)$$

As Fig. 1-5 mostram em uma seqüência de etapas como os elétrons livres de um metal se comportam na presença de um campo elétrico incidente. Se o campo incidente oscila no tempo então esses elétrons também oscilarão coletivamente e, essas oscilações possuem uma frequência igual à frequência de oscilação do campo incidente que é denominada frequência de plasma.

Um plasma é um meio em que a concentração de cargas positivas é igual à concentração de cargas negativas, e pelo menos um tipo de carga é móvel. Num sólido, as cargas negativas pertencentes à banda de condução são equilibradas por igual concentração de cargas positivas dos núcleos iônicos. A frequência do plasma é definida pela equação:

$$\omega_p^2 \equiv \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (6)$$

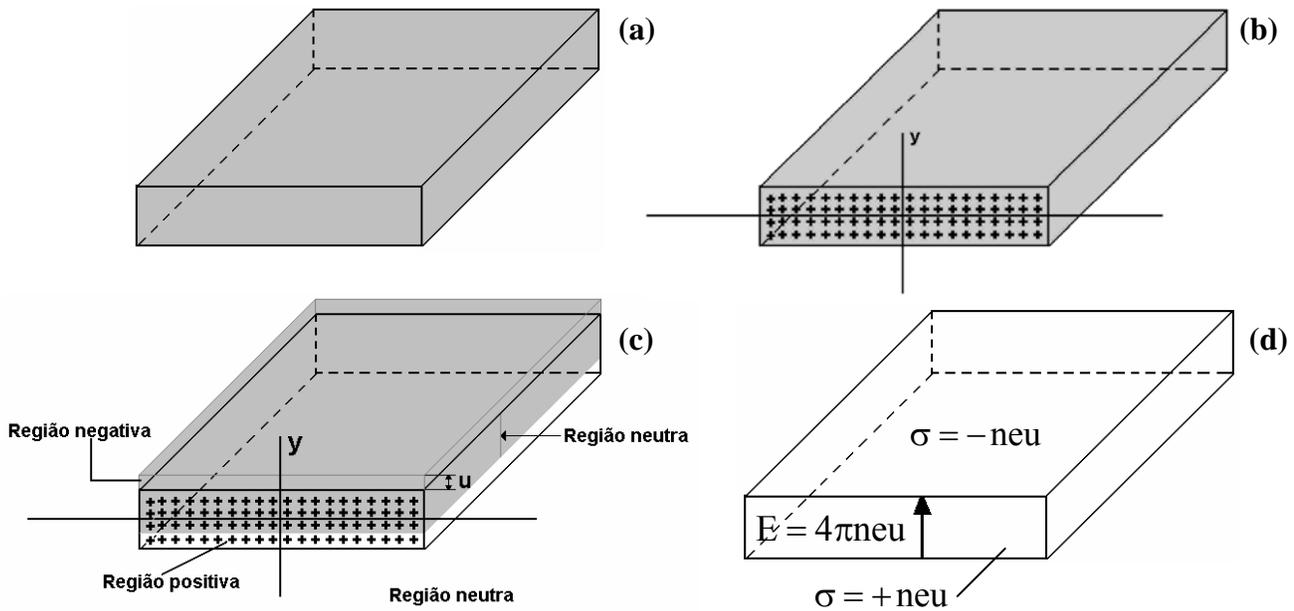


Fig. 1-5 Em (a) é mostrado um bloco de metal. Uma secção transversal é mostrada em (b), com núcleos positivos representados pelos sinais de +, o mar de elétrons é indicado como sendo o fundo cinza. Para esta figura o bloco é eletricamente neutro. Em (c) a carga negativa possui deslocamento para cima uniformemente em pequena distancia u , mostrada exageradamente. Em (d), este deslocamento estabelece a superfície de densidade de cargas $-\text{neu}$ na superfície superior do bloco e $+\text{neu}$ na superfície inferior, onde n é a concentração de elétrons. O campo elétrico $E = 4\pi\text{neu}$ é produzido no bloco. Este campo tende a restaurar o mar de elétrons para seu equilíbrio como representado em (b). No SI de unidades, $E = \frac{\text{neu}}{\epsilon_0}$.

Plasmon

Como discutido anteriormente, num metal os elétrons da banda de condução formam um gás de elétrons, existindo um background de cargas, constituído pelos núcleos dos átomos do metal e os elétrons de valência. A oscilação coletiva na densidade de elétrons livres é conhecida como oscilação de plasma. Esta oscilação é uma excitação longitudinal coletiva do gás de elétrons.

Um modo (quanta) dessa oscilação é chamada de plasmon. Quando essa oscilação se restringe a uma fina camada na superfície deste meio, ou seja, temos uma flutuação na densidade superficial de cargas do meio, chamamos tal oscilação de plasmon superficial.

As propriedades ópticas de um material estão relacionadas com a constante dielétrica do material $\tilde{\epsilon}$, sendo esta definida como: $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ onde: $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ e $\epsilon_2 = 2n\kappa$ onde n é o índice de refração linear e κ é o coeficiente de extinção.

Para matérias transparentes ao comprimento de onda utilizado na investigação, o coeficiente de absorção é nulo e, portanto; $\kappa = \frac{c}{2\omega} \alpha = 0$; então:
 $\epsilon_1 = n^2$ e $\epsilon_2 = 0 \Rightarrow \tilde{\epsilon} = n^2$

A frequência de plasmon de uma NP depende da forma e tamanho da NP, da sua constante dielétrica, e da constante dielétrica da matriz hospedeira. Para calcular a frequência do plasmon superficial em NP embebidas num meio dielétrico pode-se considerar o efeito do campo elétrico local, nas vizinhança da NP, e determinar o comprimento de onda correspondente ao máximo valor do “fator de campo elétrico local” [Cha. 1998]. Utilizando-se como exemplo a amostra da matriz polimérica do capítulo 3 que possui $n_h = 1,566$ tem-se que $\tilde{\epsilon} = 2,44$. Podemos utilizar este valor obtido para o hospedeiro no modelo de Maxwell-Garnet [Cha. 1998] que prevê o coeficiente de absorção de um nanocompósito como sendo:

$$\alpha(\omega) = P \frac{\omega}{nc} |f_1|^2 \epsilon'' \quad (8)$$

onde P é a fração volumétrica das NP; f_1 é o fator de campo local; ω é a frequência óptica, e ϵ''_m é a parte imaginária da constante dielétrica da inclusão.

Considerando que $f_1 = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_h}$, o maior valor possível de f_1 ocorrerá quando $\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_h = 0$; daí obtém-se que: $n_m^2 - k_m^2 = -2n_h^2 \Rightarrow n_m^2 - k_m^2 = -4,88$

Utilizando-se o trabalho de Johnson e Christy, [Joh. 1972] que fornece os coeficientes de absorção e de extinção da prata e do ouro para vários comprimentos de onda, e o valor obtido para $(n_m^2 - k_m^2)$ podemos calcular a frequência de plasmon das NP de prata na matriz considerada. Utilizando os valores da Tabela do trabalho de Johnson e Christy, obtém-se o valor 3,041 eV para a frequência do plasmon, que equivale a 408 nm e, portanto, razoavelmente próximo ao observado no espectro de absorção óptica destas amostras.

1.3-Parte experimental

Os nanocompósitos foram preparados a partir da dispersão de partículas espalhadoras de TiO_2 , NP de prata e corante rodamina 610 em uma matriz polimérica à base de poli(vinilalcool).

A rodamina 610 utilizada foi da marca Exciton e sua estrutura molecular é mostrada na Fig 1-6.

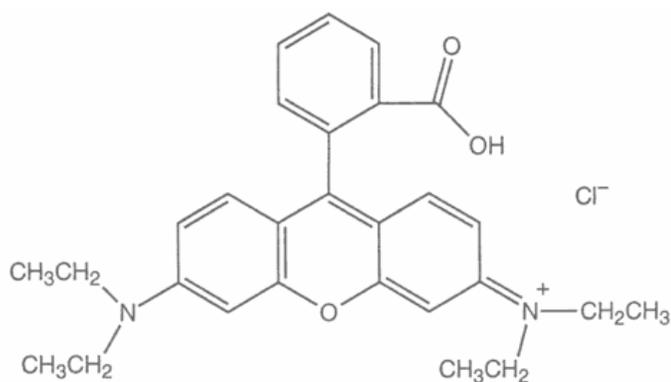


Fig. 1-6 Estrutura da rodamina 610 utilizada nos experimentos de laser em meios espalhadores.

1.3.1-Preparação das nanopartículas de prata

As NP de prata foram sintetizadas utilizando-se 90,00 mg de nitrato de prata (AgNO_3) que foi dissociado em 500,00 mL de água deionizada e aquecido até a temperatura de ebulição. Em seguida, foram adicionados à solução mencionada, 10,00 mL de uma solução aquosa 1% de citrato de sódio. A mistura reacional foi mantida por agitação magnética vigorosa por 1 hora.

O colóide de prata resultante foi submetido a pulsos de laser de Nd:YAG com uma largura temporal de 10 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por pulso de 170 mJ. O colóide permaneceu sob agitação magnética e bombeamento do laser por 40 minutos. Para aumentar a intensidade óptica sobre a amostra, o laser foi focalizado por uma lente com distância focal de 15 cm. O resultado deste experimento foi a fragmentação das partículas maiores em partículas menores [Esm. 2004]. Existe um limite crítico de tamanhos onde este efeito não mais será eficiente. Para as NP de prata isto acontece quando elas atingem tamanhos de 10 a 15 nm [Esm. 2004, Bel. 2001, Kam. 1998].

1.3.2-Preparação do compósito nanoestruturado

Foram preparados três tipos distintos de amostras: (i) rodamina 610 e partículas espalhadoras (TiO_2) em matriz de polimetacrilato de metila (PMMA); (ii) corante rodamina 610 e partículas espalhadoras (TiO_2) em matriz de álcool polivinílico (PVA) e; (iii) rodamina 610 com partículas espalhadoras (TiO_2) e NP de prata em PVA.

O experimento poderia ter sido todo executado com o PMMA, porém, o monômero de acrilato destruía as NP de prata quando se procedia a troca de solvente (de água para metacrilato de metila). Testando-se a solubilidade do citrato de sódio em monômero de acrilato foi possível entender que a destruição das NP de prata era devida a precipitação do citrato que estabilizava as NP. Já o PVA não apresenta nenhum problema já que o mesmo é solúvel em água e, desta forma, se mostrou ideal como matriz hospedeira de NP de prata.

Para a preparação da amostra utilizando-se o PMMA como matriz hospedeira foi preparada previamente uma solução de etanol: MMA na proporção volumétrica de 1:4. Foi adicionada rodamina 610 a essa solução de modo a se obter uma concentração do corante igual a $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L. O passo seguinte foi a polimerização dessa solução utilizando-se como iniciador

da reação o co-polímero de PMMA pulverizado e o peróxido de benzoila (iniciador). A proporção utilizada foi de 5,00 g de iniciador para 24,00 mL da solução.

Foi adicionado a este sistema o TiO_2 na proporção de 10 g para 1,00 L de solução. Em seguida a mistura reacional foi homogeneizada com uma espátula até atingir um aumento na sua viscosidade. A solução viscosa foi, então, transferida para um recipiente que teve preenchido todo o seu volume e tapado para evitar o contato com o ar ambiente, evitando-se que enquanto ocorra a polimerização não haja reação com o oxigênio do ar, produzindo um polímero amarelado de baixa qualidade óptica. O recipiente foi imerso em um bloco de gesso e aquecido a 50 °C por 24 horas. Após este tempo a temperatura foi aumentada para 70° C por mais 24 horas. O recipiente foi quebrado para se obter o polímero dopado com o corante e as partículas espalhadoras. Esta amostra foi cortada e polida para ser utilizada como uma das referências nos experimentos de óptica.

Para a matriz de PVA foram preparadas seis amostras dentre as quais cinco continham NP de prata em concentrações variadas, além de rodamina 610 e partículas espalhadoras de TiO_2 . A sexta amostra possuía apenas rodamina 610 (Rh 610) e partículas de TiO_2 . Esta amostra serviu como referência para as demais. As seis amostras foram preparadas seguindo as proporções citadas na Tabela 1-1.

Tabela 1-1 Proporções utilizadas para a obtenção das amostras do laser de corante em meios espalhadores em matriz de PVA.

Amostra	Massa de PVA (g)	Massa de TiO_2 (g)	V de H_2O (mL)	V da solução de Rh a 10^{-4} M Etanol/ H_2O 1:4 (mL)	V dispersão de NP tratada a laser (mL)
PVA1	1,33	0,03	10,00	10,00	1,00
PVA2	1,33	0,03	10,00	10,00	2,00
PVA3	1,33	0,03	10,00	10,00	3,00
PVA4	1,33	0,03	10,00	10,00	4,00
PVA5	1,33	0,03	10,00	10,00	5,00
PVA _{Referência}	1,33	0,03	10,00	10,00	

As amostras foram todas homogeneizadas por agitação magnética e submetidas a um aquecimento de 60 °C como é mostrado na Fig. 1-7. Este processo de homogeneização durou 12 horas e, em seguida, cada amostra foi submetida a um aquecimento de 90 °C por 6 horas, tendo o seu volume reduzido à metade.

Após esta redução de volume, cada solução foi transferida para placas de Petri e foram submetidas novamente a 90 °C até a total secura para se obter um filme de PVA/Rh 610/TiO₂/NP Ag.

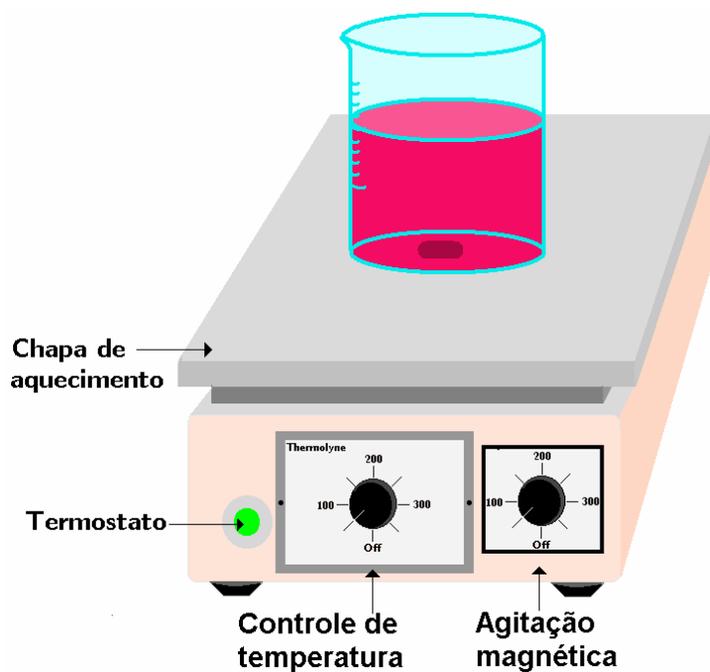


Fig. 1-7 Representação da etapa de homogeneização da solução de PVA com corante Rh 610, NP partículas de TiO₂ e NP de Ag.

1.4-Resultados e discussões

A dispersão de prata coloidal foi sintetizada seguindo um método químico de redução em meio aquoso. Os íons de prata foram reduzidos a prata metálica devido à presença de citrato de sódio, que nesta reação possui dupla função, que é servir como agente redutor da prata e estabilizante das NP formadas. As NP obtidas apresentaram formas e dimensões variadas, evidenciadas pelo alargamento da banda espectral de absorção óptica. A confirmação disto se deu também com a observação das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dessas partículas.

A formação de NP de prata (Ag) envolve a redução de íons Ag^+ e a formação de núcleos com posterior crescimento. Pode-se separar o processo em duas etapas: nucleação e crescimento. Para que ocorra a nucleação é necessário atingir uma concentração crítica de átomos Ag^0 para superar a barreira de nucleação. Uma vez que ocorre a nucleação, a concentração dos átomos disponíveis diminui, podendo ficar abaixo da concentração crítica de nucleação. Nessa etapa ocorre somente o crescimento dos núcleos pré-formados [Mur. 2000].

1.4.1-Técnicas utilizadas na caracterização

Absorção óptica

O espectro de absorção de uma suspensão coloidal de NP metálicas pode fornecer informações sobre a dimensão e morfologia das NP de uma maneira indireta, pois a largura da banda pode estar relacionada com a dispersividade das NP e a posição espectral fornece informações sobre o diâmetro das NP envolvidas.

A técnica de absorção óptica foi utilizada para a compreensão de como as NP de prata se encontravam dispersas em solução. Foram medidas as absorções do colóide de prata sintetizado quimicamente pelo método de Lee, [Lee 1982] em verde no gráfico da Fig. 1-8, e após a mesma ter sido submetida ao processo de ablação a laser em azul no mesmo gráfico.

Antes da ablação as NP apresentam uma banda espectral de absorção centrada em 417 nm com uma largura de meia altura de 83 nm quando dispersas em água. O colóide apresentava uma absorção consideravelmente alta na região espectral do laser que seria utilizado como fonte de

excitação do material nanoestruturado. Para minimizar essa absorção, que resultaria em perdas devido a aquecimento, resolvemos tratar estas partículas com pulsos de laser, para converter-las em nanopartículas com tamanhos menores e homogêneas.

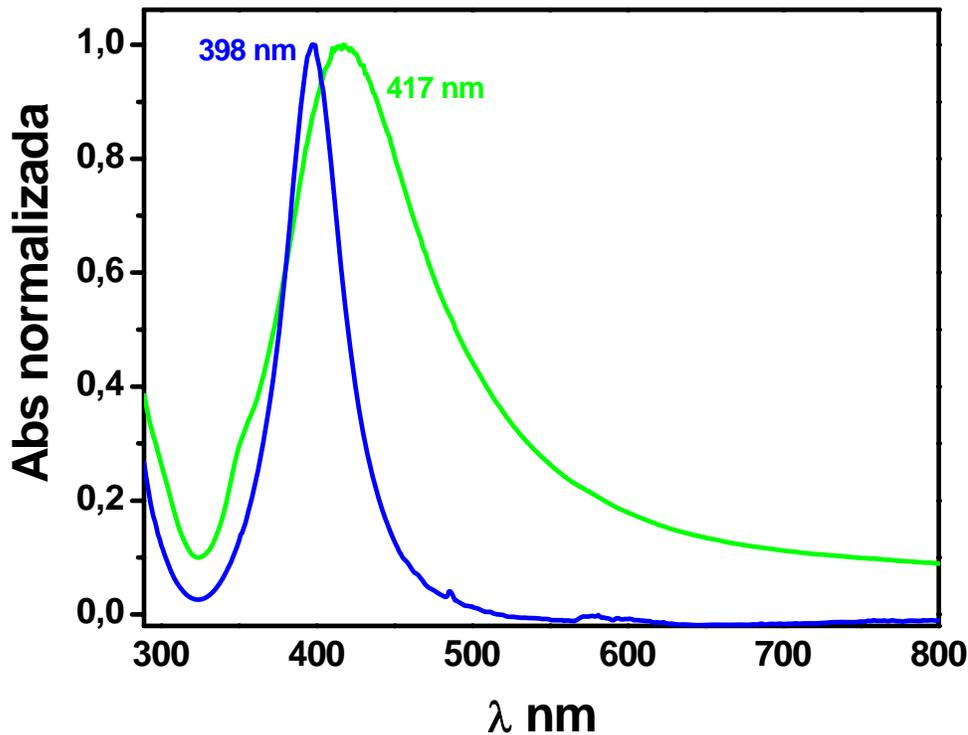


Fig. 1-8 Espectros de absorção do colóide de prata sintetizado pelo método químico (em verde) e em seguida tratado a laser para se obter partículas que absorvessem o mínimo possível em 532 nm para não produzir perdas devido a processos de aquecimento (em azul).

Pela sobreposição dos espectros das duas amostras podemos notar que há um estreitamento na banda de absorção após a amostra ser submetida a pulsos de laser. O espectro de absorção óptica permite inferir que as partículas, que antes possuíam dimensões e formas variadas, após o tratamento a laser passam a ter dimensões mais homogêneas e formas esféricas. O deslocamento da banda de absorção nos informa que as partículas resultantes possuem um tamanho menor após o tratamento a laser (ablação). Podemos notar que, após o tratamento a laser a absorção das partículas em 532 nm (que será a região de excitação do compósito) diminuiu consideravelmente.

1.4.2-Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica utilizada para corroborar os resultados da absorção óptica foi a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Com esta técnica é possível determinar o tamanho médio das NP e a estrutura morfológica. As micrografias apresentadas na Fig. 1-9 (a) e (b) foram obtidas partindo-se da dispersão coloidal de prata produzida pelo método de Lee logo após a síntese química. Podemos observar na Fig 1-9 (a) partículas com formas esféricas e dimensões variadas. Na imagem 1-9 (b) da mesma amostra em um outro campo, podemos ver que, esta amostra é bastante heterogênea, pois observa-se formação de outras estruturas morfológicas, tais com bastões e prismas. Neste campo as nanopartículas observadas são bem maiores. Esta variedade de tamanhos e formas resulta no alargamento da banda espectral de absorção óptica observada para essa dispersão coloidal.

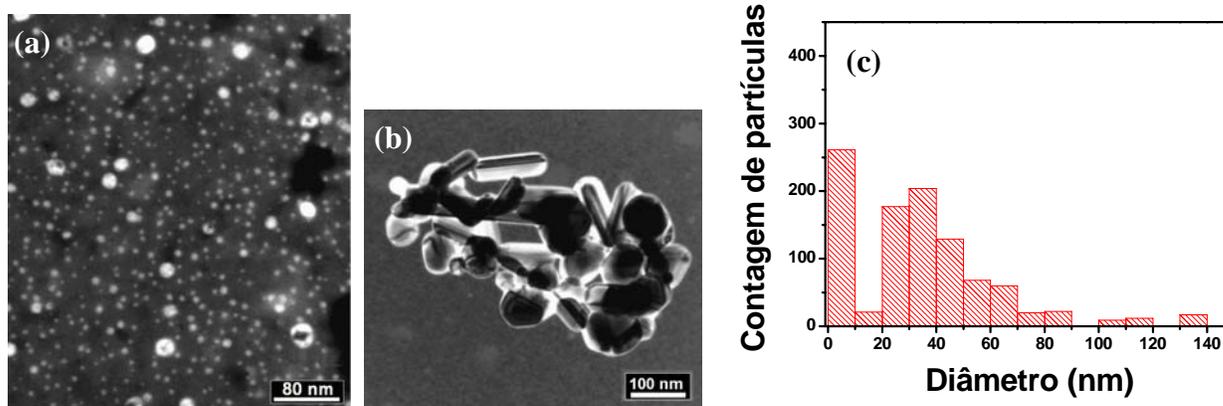


Fig. 1-9 Em (a) e (b) imagem de campo escuro e de campo claro. As imagens foram obtidas da mesma amostra em regiões distintas. Em (c) histograma das NP para as imagens mostradas em (a) e (b). O diâmetro médio obtido foi de 34 ± 27 nm.

Com as imagens de campo claro que são capturadas utilizando-se os elétrons transmitidos através da amostra podemos confirmar a formação das NP após a síntese, porém estas imagens não dispõem de informações estruturais. Com a imagem de campo escuro podemos ter certeza de que as partículas visualizadas se tratam de NP de Ag cristalina pois, a imagem resultante está diretamente relacionada com elétrons espalhados devido a presença de planos cristalinos na estrutura observada.

A Fig. 1-10 (a) e (b) foram obtidas por MET para uma amostra que foi submetida ao processo de tratamento a laser. Na imagem de campo claro em (a) podemos notar que as NP

obtidas pelo tratamento apresentam distribuição mais estreita e formas mais semelhantes. Para confirmar a cristalinidade das NP observadas foi obtida uma imagem de campo escuro em (b) da mesma região observada na figura (a). Nota-se por esta imagem que realmente as NP metálicas são menores. Em (c) é apresentado o histograma dessas NP tratadas a laser ilustrando que a mudança na dispersividade é marcante.

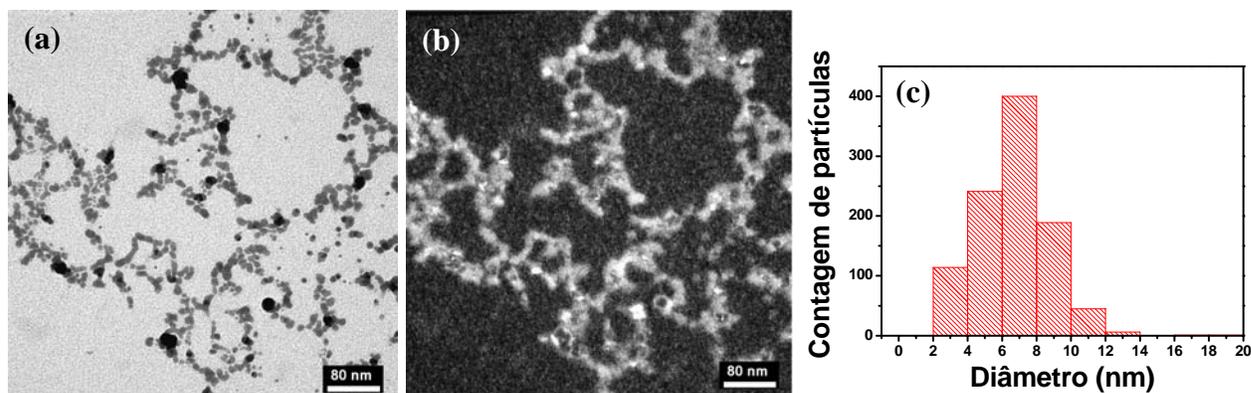


Fig. 1-10 (a) Imagem de campo claro e em (b) imagem de campo escuro, para uma amostra após o tratamento a laser. Em (c) é mostrado o histograma obtido para estas NP. O diâmetro médio obtido foi 7 ± 2 nm.

A contagem de 1000 partículas antes e após o tratamento nos permitiu estimar um tamanho médio e desvio padrão das NP. Antes do tratamento a laser o diâmetro médio obtido foi de 34 ± 27 nm e, após o tratamento a laser o diâmetro médio diminuiu para 7 ± 2 nm, confirmando que quanto mais monodispersa for a suspensão coloidal de NP metálicas mais estreito será o espectro de absorção óptica, conforme é observado na Fig 1-8.

1.4.3-O arranjo óptico experimental

O arranjo experimental para a obtenção das medidas de fluorescência do compósito produzido para os estudos de laser de corante em meios espalhadores com e sem NP de prata está mostrado na Fig. 1-11. Foi utilizado o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (comprimento de onda: 532 nm) para excitar as amostras. O sistema de aquisição de dados contava com uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro do tipo Ocean Optics USB 200 que pode ser controlado pelo computador utilizando-se do programa OOIBase32 Spectrometer.

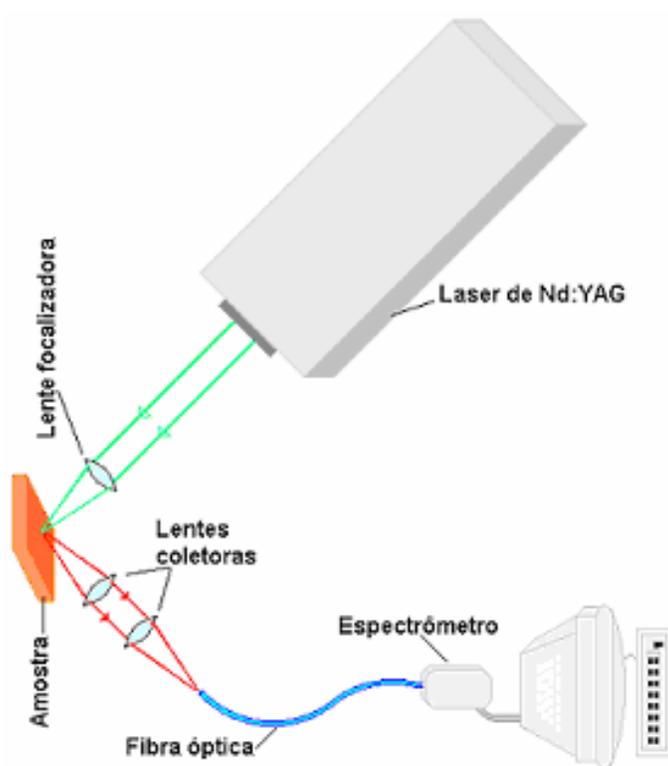


Fig.1-11 Arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de fluorescência dos compósitos estudados.

1.4.4-Emissão estimulada em compósitos com rodamina

A fluorescência dos compósitos nanoestruturados evolui não linearmente em função da intensidade do laser de excitação. Para baixas intensidades de excitação o perfil espectral de emissão apresenta uma banda larga de aproximadamente 50 nm. Este alargamento está relacionado à baixa coerência nos fótons emitidos pela amostra. Porém, à medida que a intensidade de excitação vai aumentando, observa-se que o perfil da banda espectral vai estreitando até atingir um patamar, onde não estreita mais. Neste regime passamos a detectar luz com um grau de coerência espectral muito alto. Isto significa que está ocorrendo emissão estimulada que é o processo físico que ocorre nos meios ativos de lasers com cavidade ressonante. As Figs. 1-12 e 1-13 mostram estes efeitos ocorrendo para uma medida antes e depois do limiar laser do corante utilizado.

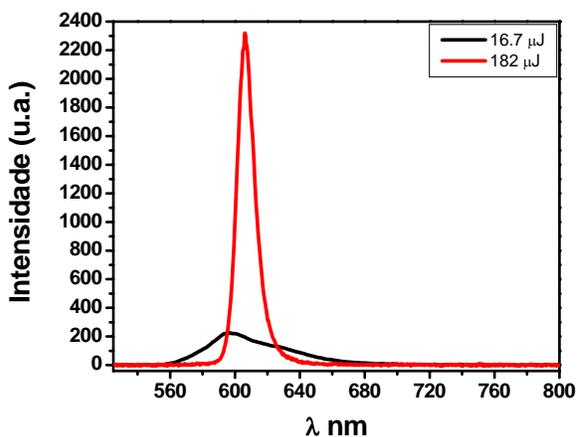


Fig. 1-12 Intensidade de fluorescência em função da intensidade de excitação para Rh 610 a $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L e TiO_2 em matriz de PMMA. A curva preta corresponde a excitação abaixo do limiar laser e, em vermelho acima do limiar.

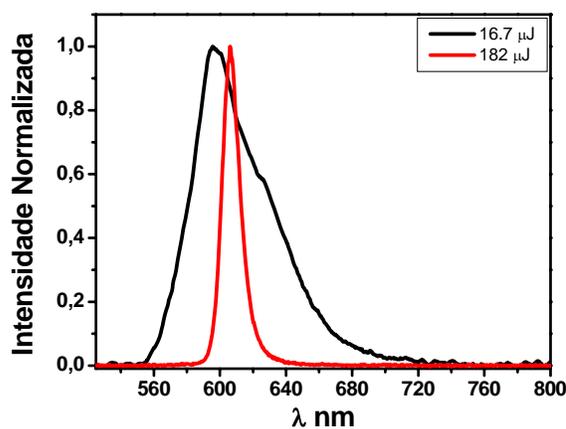


Fig. 1-13 Largura de banda em função da intensidade de excitação para Rh 610 a $7,5 \times 10^{-3}$ mol/L e TiO_2 em matriz de PMMA. A curva preta corresponde a excitação abaixo do limiar laser e, em vermelho acima do limiar.

A Fig 1-12 ilustra o aumento na intensidade de fluorescência de uma amostra que contém NP espalhadoras (em vermelho) com a mesma concentração do corante rodamina para um energia de excitação acima e a baixo do limiar laser. Já na Fig. 1-13 temos os mesmos espectros de fluorescência, porém, normalizados para permitir a visualização na largura de banda da emissão

do corante em função da energia de excitação. A banda estreita é característica da emissão laser. Para a energia de excitação 16,7 μJ a largura de meia altura $\Delta\lambda$ é de 25 nm, já para a energia de excitação de 182 μJ tem-se $\Delta\lambda=8$ nm.

O perfil espectral para amostras em que a matriz utilizada é constituída de PVA é semelhante ao obtido com PMMA. A figura 1-14 mostra a fluorescência do corante Rh 610 na matriz de PVA com partículas espalhadoras de TiO_2 . As intensidades de energia utilizadas para excitar a amostra foram as mesmas. Observando-se a largura de banda do gráfico normalizado da Fig 1-14 podemos verificar a formação de luz laser emitida pelo compósito formado de rodamina 610 e TiO_2 em matriz de PVA.

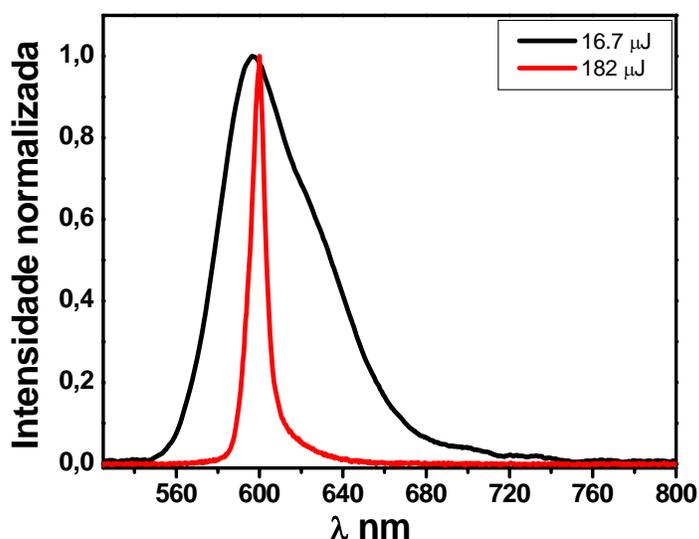


Fig. 1-14 Variação da fluorescência em função da intensidade de excitação para Rh 610 a $\sim 10^{-3}$ mol/L na matriz de PVA.

Com base no perfil de emissão concluímos que o PVA é uma boa opção como matriz hospedeira para os constituintes do laser de corante em meios espalhadores. O passo seguinte foi a adição das NP de prata a este sistema para investigar a possível redução no limiar laser devido à presença das NP.

O método utilizado para a observação do limiar laser nestes materiais foi o mesmo empregado por Lawandy, onde se observava o estreitamento na largura de banda da emissão à medida que se aumentava a energia de excitação. O conjunto de pontos coletados nesse experimento gera uma sigmóide, sendo que, o ponto de inflexão desta curva corresponde ao valor do limiar laser do material, permitindo saber qual é a mínima intensidade de excitação que se

precisa para a obtenção da emissão laser. As Fig. 1-15 (a), (b), (c), (d), (e) ilustram o comportamento para cada uma das sete amostras preparadas. Em (f) todas as curvas foram sobrepostas.

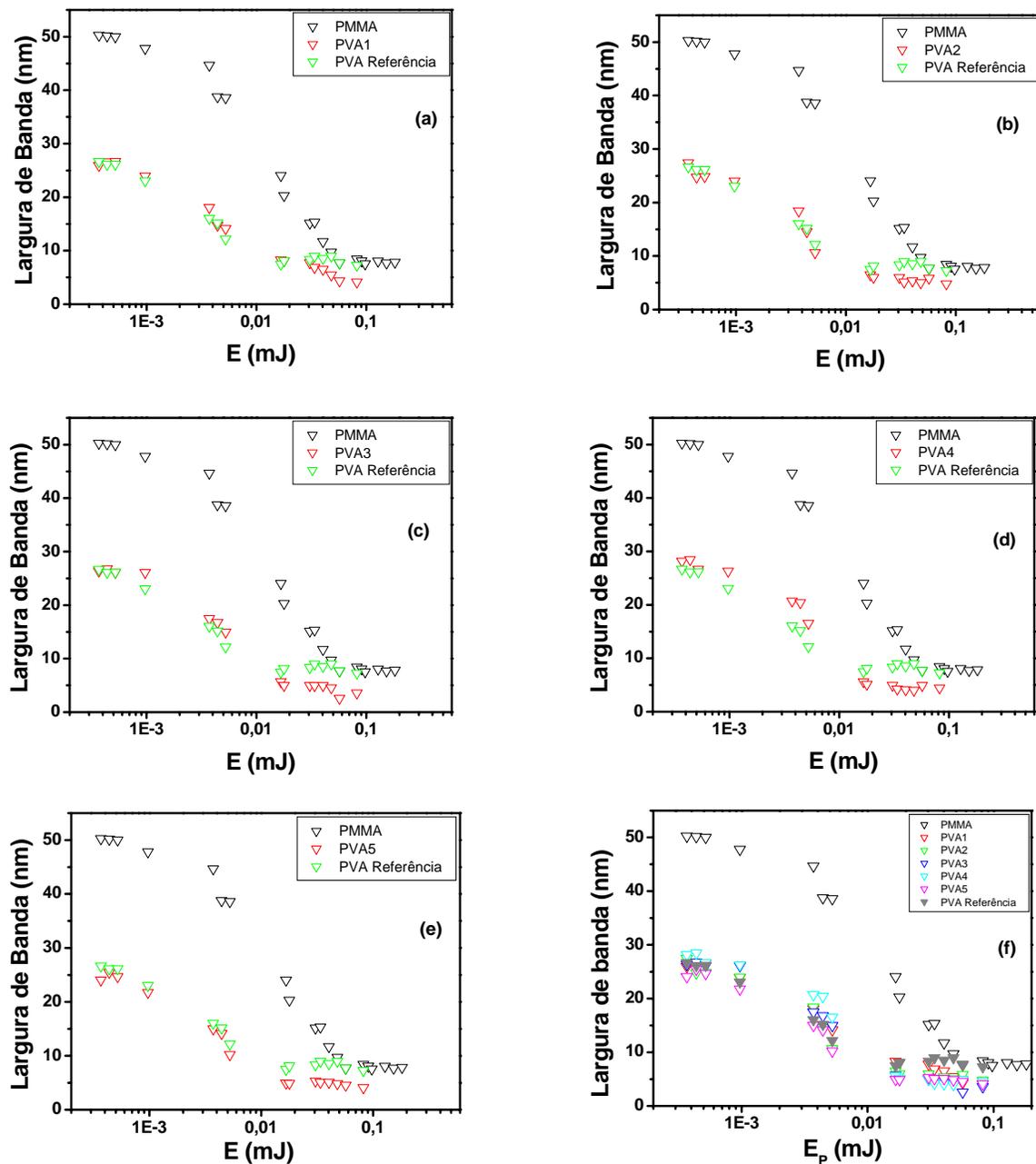


Fig. 1-15 Os gráficos a, b, c, d, e; mostram a evolução do estreitamento da banda espectral de fluorescência em função da energia de excitação. O gráfico f é a sobreposição de todos eles.

Observando os resultados espectroscópicos obtidos, mostrados na Fig. 1-15, podemos notar que há uma diferença entre o limiar laser do material compósito preparado na matriz de PMMA (tradicional) e o preparado em matriz de PVA, ambos sem prata. Porém não é observado variação no limiar do laser quando se compara às amostras de PVA com prata e sem prata. Fazendo um ajuste de curva com uma função sigmoïdal encontramos os valores do limiar laser que são os seguintes:

Tabela 1-2 Valores de limiar laser para cada amostra estuda.

Limiar	11,32 μJ	2,87 μJ	4,11 μJ	4,24 μJ	4,93 μJ	5,63 μJ	3,74 μJ
Amostra	PMMA	PVA <small>Referência</small>	PVA 1	PVA 2	PVA 3	PVA 4	PVA 5

1.5-Conclusões e perspectivas

Pelos resultados experimentais podemos entender que o sistema constituído de dois tipos de NP, uma dielétrica para espalhar luz e uma metálica para gerar o aumento na eficiência de fluorescência não produz os resultados desejados. O próximo passo para este trabalho seria a utilização de partículas metálicas maiores para que as mesmas além de contribuírem para a o espalhamento, produzam os efeitos de campo local para aumentar a eficiência de fluorescência. Este trabalho será factível do ponto de vista de preparação de amostras em matriz polimérica graças a um novo método de preparação de NP de prata em matriz polimérica que será discutido no Capítulo 3. No próximo trabalho a estratégia de formação do compósito seguirá um caminho diferente do proposto nesse capítulo. A seqüência de preparação consistirá na preparação de uma amostra de um polímero com os íons de prata e o corante disperso na matriz e só depois do processo de polimerização ter sido concluído é que as NP de prata serão crescidas para gerar o espalhamento e os efeitos de campo elétrico local.

O fato é que um grupo canadense publicou um trabalho onde eles observaram o efeito que estávamos esperando e, eles fizeram isto utilizado partículas da ordem de 55 nm como centros espalhadores e geradores do plasmon em solução etanólica [Dic. 2005].

Capítulo 2

Fabricação de nanocascas de ouro em sílica coloidal (Stöber)

2.1-Introdução

Materiais nanoestruturados têm sido estudados com grande interesse com relação às suas propriedades físicas, em particular suas propriedades ópticas e elétricas [Old. 1998, Hay. 2001]. Estas propriedades podem ser controladas tendo como ponto de partida as necessidades específicas para cada aplicação desejada onde estes materiais estejam envolvidos, sendo suas propriedades relacionadas ao tipo de estrutura morfológica e dimensão final obtida. O controle morfológico, bem como as suas dimensões estão fortemente relacionados aos métodos químicos de síntese empregados.

Recentemente, Halas e colaboradores [Old. 1998] estudaram uma nova classe de nanoestruturas híbridas constituídas de caroço dielétrico e revestimento metálico, sendo os caroços formados por partículas de sílica e as cascas de ouro metálico. Tendo em vista que as propriedades ópticas destes materiais dependem, em grande parte, da espessura e do raio da casca envolvida [Old. 1998], e a principal função do caroço formado por uma partícula dielétrica é dar suporte físico à casca metálica, quando se fala do compósito costuma-se mencionar apenas a casca. Estas estruturas são denominadas de nanocascas metálicas (NCM), que, em princípio, podem ser formadas de qualquer metal. As NCM são sintetizadas por um processo de várias etapas conforme será detalhado adiante [Pha. 2002, Shi. 2005].

Recentemente foi sugerida por Halas uma terapia fototérmica contra o câncer e análises imunológicas de sangue utilizando um sistema de interação antígeno-anticorpo. Conseqüentemente, as propriedades físicas associadas a estes compósitos despertaram um grande interesse [Hir. 2003A, Hir. 2003B]. A terapia fototérmica contra o câncer é baseada no uso de uma dispersão coloidal de NCM cujos diâmetros e raios possuem um valor tal que estas absorvam radiação no infravermelho próximo, pois nesta região a luz possui uma boa penetração na pele. As NCM são injetadas em uma região próxima ao tumor e, devido às suas funcionalizações, com polietilenoglicol, por exemplo, essas partículas se tornam biocompatíveis ficando aderidas ao tumor, pois o polietilenoglicol aumenta a adesão das NCM às células cancerígenas. Ao irradiar a região tumoral com laser em 820 nm as NCM absorvem a luz produzindo aquecimento local, matando apenas as células doentes e preservando o tecido sadio em torno do tumor. Esta é uma excelente técnica comparada à quimioterapia, pois a quimioterapia mata as células doentes e também células sadias.

A análise imunológica de sangue utilizando um sistema de interação antígeno-anticorpo envolvendo as NCM funciona da seguinte maneira: inicialmente funcionaliza-se as NCM com um conjunto de moléculas orgânicas que possam se ligar quimicamente a um anticorpo específico. Ao colocarmos essas NCM funcionalizadas em contato com uma amostra de sangue que possua o antígeno complementar, este antígeno se liga ao anticorpo. O passo seguinte é medir o espectro de absorção das partículas que entraram em contato com o sangue, no qual se observará uma mudança na banda espectral devido às mudanças na frequência de oscilação dos plasmons superficiais das NCM. Estas mudanças ocorrem devido à presença do anticorpo. Apenas o sangue de uma pessoa com uma dada enfermidade possuirá o anticorpo de modo que, para pessoas saudáveis, não haverá mudanças consideráveis na frequência de oscilação do plasmon.

Em nosso trabalho, estudamos esta classe de nanocompósitos objetivando-se uma aplicação futura em experimentos biomédicos e estudos de óptica não-linear. A motivação para o trabalho está relacionada a uma propriedade particular desses nanocompósitos que é a frequência de plasmon ajustável. Para tanto, foi preciso compreender o princípio de formação das duas estruturas envolvidas, tanto as NP de sílica quanto as nanocascas que as recobrem.

Este capítulo aborda o crescimento de NP de sílica seguindo o método de Stöber, variando-se a concentração de hidróxido de amônio para 15 amostras [Stb. 1968]. Verificou-se que é possível controlar as dimensões das NP de sílica variando-se apenas a concentração do hidróxido de amônio, e foram escolhidos dois tamanhos de NP de sílica: 80 nm e 280 nm. A seguir foi feito o estudo de como funcionalizar essas NP de sílica com uma molécula orgânica que serviria como interface de ligação entre a NP de sílica e a NCM. A substância utilizada foi 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES). Uma vez que as NP de sílica foram funcionalizadas, o composto orgânico ligado às NP de sílica serviu como âncora para captar as NP de ouro de 15 nm previamente sintetizadas pelo método de Lee [Lee 1982]. Esta estrutura de NP de ouro sobre a superfície de sílica deverá servir como centro de nucleação e crescimento da casca de ouro que pode ser reduzida na superfície de sílica formando as NCM.

Para análise das amostras, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: espectroscopia de foto-correlação, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de transmitância no infravermelho.

2.2-Fundamentação teórica

As NCM possuem propriedades ópticas únicas, incluindo uma alta absorção óptica e um grande valor no termo de terceira ordem para a susceptibilidade óptica não linear. Elas trazem consigo a possibilidade de se ajustar à frequência de excitação do plasmon superficial variando-se a espessura ou o diâmetro da nanocasca, tornando o material bastante rico em possibilidades para estudos de óptica não linear. O caroço pode ser formado de NP dielétricas ou semicondutoras e o metal escolhido para a formação da casca depende do tipo de aplicação. Ouro é usado para pesquisas biomédicas, pois é um metal bioinerte. Níquel pode ser utilizado para experiências de magnetismo.

Recentemente foram utilizadas NP de látex como caroço para um estudo envolvendo dois tamanhos de partículas para a nucleação e foi observado que o tamanho das partículas utilizadas para a nucleação é um fator muito importante para a topografia da superfície da NCM [Shi. 2005].

Em nosso trabalho, as nanopartículas utilizadas para formação de nanoilhas na superfície da sílica de Stöber foram NP de ouro metálico com um diâmetro médio de aproximadamente 12 nm. A função das NP de ouro é servir como centro de nucleação e crescimento, ou seja, quando a estrutura de ilhas está presente em uma solução de Au^{3+} hidróxido de ouro e, se adiciona formaldeído que é um agente redutor [Shi. 2005], o Au^{3+} se reduz exatamente sobre essas ilhas fazendo com que as NP evoluam na superfície das NP de sílica longitudinalmente e axialmente produzindo uma coalescência entre as ilhas, e conseqüentemente, dando origem a NCM.

Para compreender como a reação proposta por Stöber produz as NP de sílica é necessário desenvolver um amadurecimento conceitual do método sol-gel, pois, no preparo das NP de sílica, seguimos os mesmos procedimentos. Porém, não há interesse de se chegar na fase de formação de um gel, pois em nosso caso o processo chega apenas na fase de formação de um sol (suspensão coloidal).

2.2.1-Processo sol-gel

Quando partículas relativamente grandes, como grãos de areia, são dispersas em água, o sistema resultante é claramente heterogêneo, as fases água e areia podem ser visualizadas individualmente e se separam por gravidade. Quando estruturas, muito menores, como moléculas

de açúcar, são dispersas em água, elas formam uma mistura homogênea, na qual, as moléculas solúveis são impedidas de precipitar pelo movimento molecular e as mesmas são imperceptíveis ao olho humano.

Entre esses extremos existe uma intermediária, a dispersão coloidal, onde as partículas dispersas são pequenas para serem visualizadas individualmente, não formam sedimentos e nem podem ser separadas por filtração comum devido às suas dimensões. Um colóide é uma suspensão na qual a fase dispersa é tão pequena (~1-100 nm), que forças gravitacionais são insignificantes, possuindo interações de curto alcance, como as de Van der Waals. Os tipos diferentes de colóides incluem o sol, que é uma dispersão de partículas coloidais em um líquido e o gel, uma dispersão de um líquido em um sólido, sendo que ambas as fases, dispersa e dispersante, se distribuem uniformemente pelo sistema [www. 2005].

Podemos definir o processo sol-gel como uma rota de preparação de materiais inorgânicos e/ou orgânicos-inorgânicos a partir de reações de precursores moleculares em solução. O processo sol-gel permite controlar a morfologia dos produtos, por exemplo, com a produção de monolitos, fibras, filmes ou partículas monodispersas através da manipulação de suas propriedades, chegando a materiais com novas características, de acordo com o representado esquematicamente na Fig. 2-1.

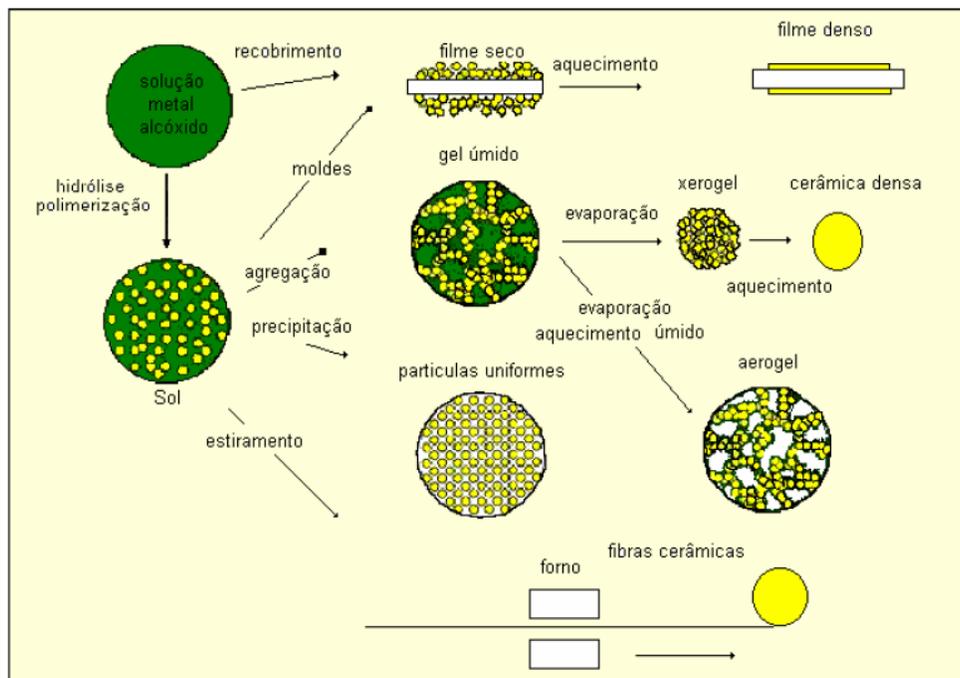


Fig. 2-1 Esquema de obtenção de materiais com características e propriedades pré-planejadas [www. 2005].

A química do processo sol-gel é baseada em reações de hidrólise e condensação de precursores metalorgânicos. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos [Sto. 1968]. Os precursores consistem de espécies contendo um elemento metálico rodeado por vários ligantes, são muito reativos e reagem rapidamente com a água. Os precursores mais comumente utilizados são os chamados alcóxidos metálicos, como por exemplo o $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Alcóxidos são formados pela remoção de um próton proveniente de uma molécula de álcool, formando um grupamento alcóxi, do tipo metóxi ($\bullet\text{OCH}_3$) ou etóxi ($\bullet\text{OCH}_2\text{CH}_3$) por exemplo, que se coordena a um centro metálico através do átomo de oxigênio. Alcóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, ou seja, possuem ligação do tipo metal-oxigênio-carbono. O mais estudado é o tetraetóxido de silício ou também chamado de tetraetilortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Em termos mais gerais, o processo sol-gel consiste em uma rota de preparação de materiais inorgânicos ou materiais híbridos a partir de reações de precursores adequados em solução. Nesse processo os materiais são obtidos com alta pureza, homogeneidade e temperaturas mais baixas que as empregadas nos métodos tradicionais. Outras vantagens do processo sol-gel incluem a possibilidade de controle da estrutura do material em nível nanométrico e a produção desses em diversas morfologias como matrizes porosas, fibras, filmes e monólitos.

As principais etapas envolvidas na transformação de um precursor molecular num óxido inorgânico, através do processo sol-gel, podem ser sumarizadas nas etapas de hidrólise e policondensação do precursor, cuja descrição, no exemplo clássico de obtenção de sílica, pode ser realizada como indicado nas Fig. 2-2 e 2-3.

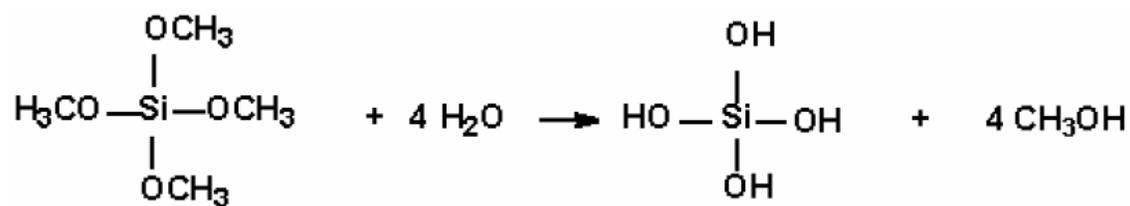


Fig. 2-2 Hidrólise do precursor, levando a formação de ligações: **Si—OH**

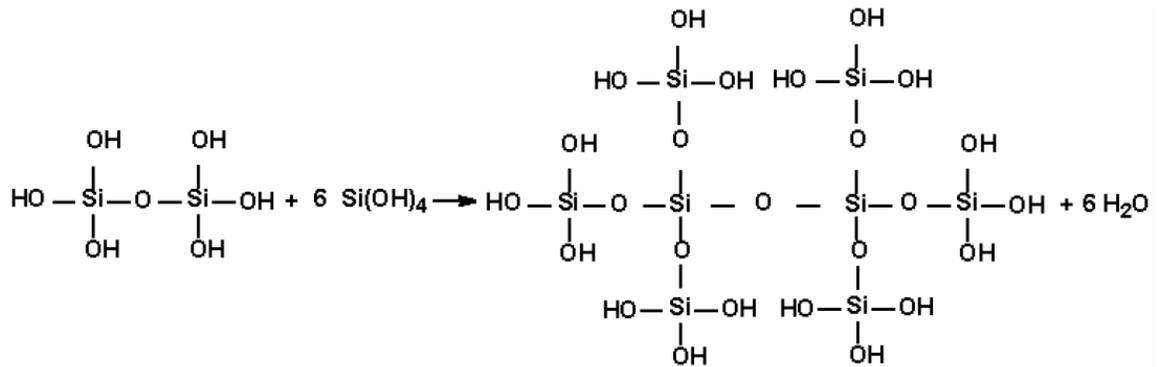


Fig. 2-3 Condensação das espécies, **Si—OH**, levando a formação de ligações (**—Si—O—Si—**)

Na primeira etapa, a hidrólise é realizada via uma adição nucleofílica da água ao metal, pois a alta eletronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico (M) seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de condensação das espécies M-OH leva à formação de ligações Si-O-Si. A água e o álcool, obtidos como produtos da reação permanecem nos poros da rede. A cinética de oxidação é fortemente dependente do pH. No caso da sílica, em meio ácido obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais).

Em condições ácidas, o grupamento alcóxido é protonado rapidamente. A densidade eletrônica do átomo de silício é diminuída, fazendo-o mais eletrofílico e mais susceptível a ataques da água, resultando na formação de um estado de transição. O estado de transição decompõe-se por deslocamento, produzindo álcool e invertendo o tetraedro de silício, como mostrado na Fig. 2-4.

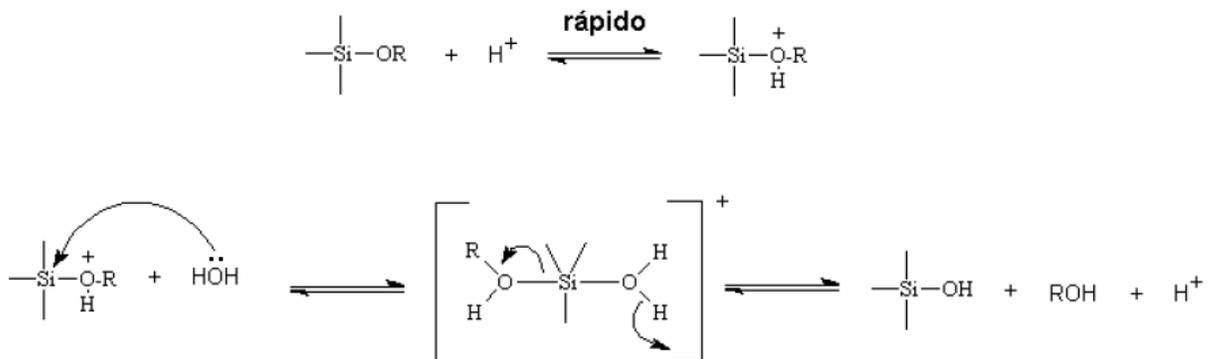


Fig. 2-4 Mecanismo de catalise ácida na hidrólise.

A hidrólise, quando realizada por meio de catálise básica, prossegue muito mais lentamente que a hidrólise ácida, se utilizada a mesma concentração de catalisador. Embora a hidrólise seja lenta, ela tende a ser completa e irreversível. Os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido tendem a repelir-se do grupo nucleofílico, OH^- . Sob as condições básicas é típico que ocorra a dissociação da água para produzir ânions OH^- em uma primeira etapa rápida. O ânion OH^- é então mais propenso ao ataque ao átomo de silício (Fig 2-5).

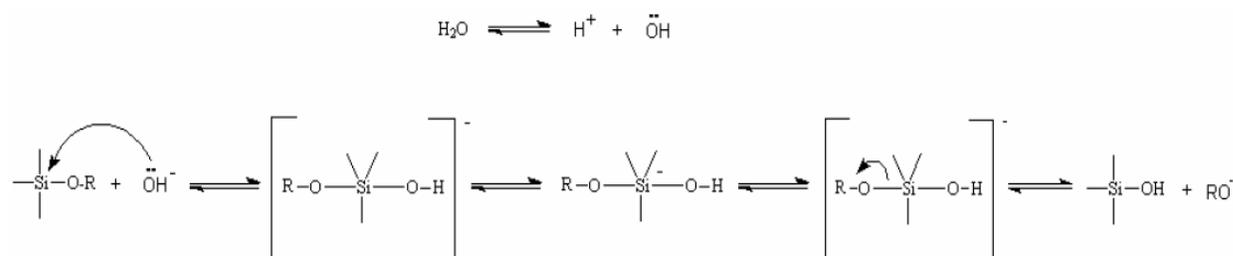


Fig. 2-5 Mecanismo de catalise básica, hidrólise.

Acima do $\text{pH} = 7$, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólitos as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais, que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Esses fenômenos permitem controlar a cinética da transformação sol-gel e a estrutura das espécies condensadas, como ilustra a Fig 2-6.

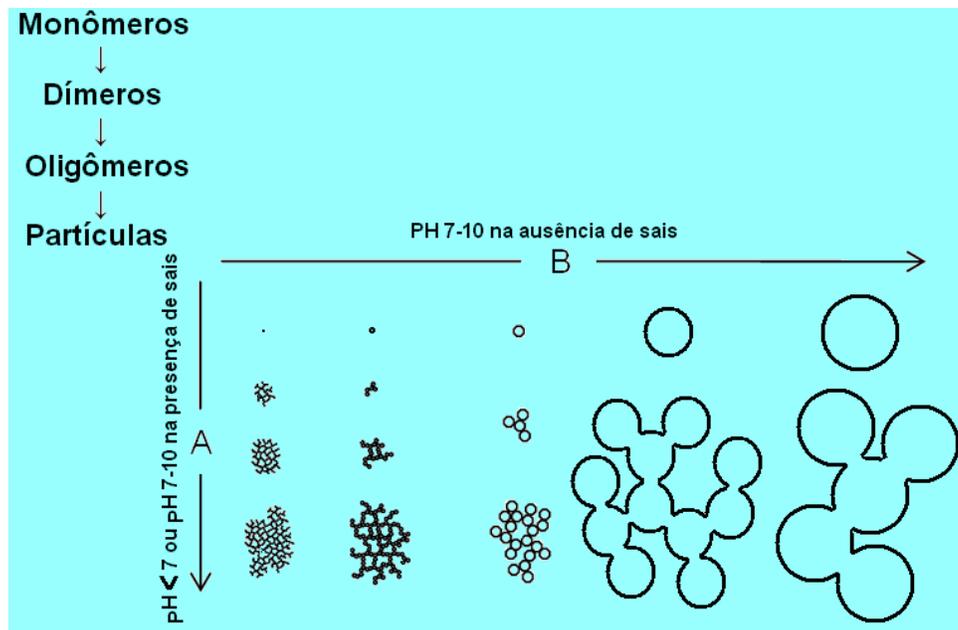


Fig. 2-6 Polimerização da sílica. (A) Em solução ácida, ou na presença de sais, as partículas agregam-se em uma rede tridimensional e formam géis (B) Em solução básica as partículas crescem em tamanho e decrescem em número [www.2005].

A Fig. 2-6 mostra a seqüência morfológica de materiais produzidos pelo mesmo alcóxido onde o controle da morfologia e dimensão dos materiais produzidos depende essencialmente do pH no meio reacional e da presença ou ausência de sais.

2.3-Parte Experimental

2.3.1-Preparação das nanopartículas de ouro

As NP de ouro que foram utilizadas para a formação das nanoilhas, foram sintetizadas seguindo o método proposto por Lee que consiste em reagir uma solução de ácido cloroáurico (HAuCl_4) com citrato de sódio sob aquecimento, 240,00 mg de HAuCl_4 foram dissolvidos em 500,00 mL de água deionizada e em seguida a solução foi aquecida até atingir a temperatura de ebulição. A esta solução foram adicionados 50,00 mL de uma solução 1% de citrato de sódio em

água. A mistura reacional permaneceu em ebulição por 1 hora, resultando em uma solução esverdeada.

2.3.2-Preparação das partículas de sílica de Stöber

Quinze diferentes dispersões de sílica de Stöber foram preparadas pela hidrólise do TEOS (2,00 mL), em meio alcoólico (25,00 mL), na presença de diferentes volumes de NH_4OH (0,75 mL a 4,25 mL) em um banho térmico a $(40,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, sob sonificação contínua (25 kHz-200 W) por 2 horas. As condições de síntese são apresentadas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 NP de sílica obtidas com tamanhos distintos devido ao volume de hidróxido de amônio utilizado em cada amostra.

Amostra	Amônia saturada (mL)	Etanol (mL)	TEOS (mL)	Diâmetro médio (nm)
1	0,75	25,00	2,00	69
2	1,00	25,00	2,00	80
3	1,25	25,00	2,00	85
4	1,50	25,00	2,00	87
5	1,75	25,00	2,00	123
6	2,00	25,00	2,00	154
7	2,25	25,00	2,00	178
8	2,50	25,00	2,00	187
9	2,75	25,00	2,00	190
10	3,00	25,00	2,00	193
11	3,25	25,00	2,00	229
12	3,50	25,00	2,00	227
13	3,75	25,00	2,00	277
14	4,00	25,00	2,00	293
15	4,25	25,00	2,00	310

Das quinze amostras sintetizadas, duas foram escolhidas para o posterior recobrimento com uma casca de ouro. Seus diâmetros médios, obtidos pela técnica de espectroscopia de correlação de fótons, foram 85 nm e 293 nm.

Técnicas utilizadas na caracterização das NP de sílica

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção de imagens das partículas de maior dimensão foi utilizado um microscópio de varredura JEOL, JSM-5900, EDS NORAN.

As amostras foram preparadas para a análise adicionando-se 5 gotas da dispersão de NCM em 3 ml de água; em seguida as amostras foram submetidas ao ultra-som por 15 minutos. Para obter as imagens uma gota da amostra foi depositada sobre o suporte para análise e esperou-se 24 horas para evaporar toda a água.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O equipamento utilizado foi um microscópio de transmissão convencional Carl Zeiss, modelo CEM 902, 80 kV, equipado com um filtro de energia espectrométrico tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer na coluna.

As amostras foram preparadas para a análise adicionando-se 5 gotas da dispersão de NCM em 3 ml de água; em seguida as amostras foram submetidas ao ultra-som por 15 minutos. Uma gota da amostra foi depositada sobre a tela para análise de MET e esperou-se 24 horas para evaporar toda a água.

Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

Foi utilizado um instrumento modelo ZetaPlus (Brookhaven Instruments) com o programa Bi-MAS e laser de estado sólido (15 mW, $\lambda = 670$ nm), projetado para análises de tamanhos de partículas entre 2 nm e 3 μ m, em suspensões ou soluções de macromoléculas.

Como a técnica de fotocorrelação é baseada no espalhamento de um feixe de laser que atravessa a amostra, a dispersão deve estar suficientemente diluída para evitar o espalhamento múltiplo da luz. Durante cada análise, é realizada uma avaliação da amostra pelo equipamento. Um valor entre 0 e 10 é apresentado como indicativo da diferença entre os valores medidos e calculados para a linha de base da função de correlação. O fabricante sugere que as amostras concentradas sejam diluídas até apresentarem avaliações maiores que 8. Desta forma, diluímos bastante as amostras produzidas afim de se minimizar o erro experimental

2.3.3-Preparação de nanocascas metálica (NCM) de ouro

Para a preparação das partículas de sílica de Stöber de tamanho menor (84 nm), as proporções dos reagentes foram as seguintes: 25,00 mL de etanol, 2,00 mL de TEOS e 1,25 mL de hidróxido de amônio (correspondente a amostra 3 da Tabela 2-1). O frasco reacional foi então submetido a um banho de ultra-som por 2 horas, sob aquecimento a 40°C. O colóide obtido apresentava uma aparência leitosa, que é característica dos múltiplos espalhamentos da luz devido às NP formadas. Após o término da reação a solução foi levada a um rotaevaporador para a eliminação do solvente e obtenção da sílica de Stöber em pó. Este sólido foi submetido a um aquecimento de 110°C por 12 horas, com o objetivo de se ativar as NP, ou seja, expor os grupos OH existentes na superfície das NP de sílica expulsando a máxima quantidade de moléculas de água ligadas ao grupo silanol. Este procedimento é de extrema importância pois é através do silanol que as NP são funcionalizadas com o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

Após as 12 horas, 0,100 g do pó da sílica de Stöber foi novamente aquecido por mais 2 horas já no frasco reacional para evitar a presença de moléculas de água do ambiente devido ao manuseio no momento da pesagem. Em seguida, foram adicionados ao frasco 10,00 mL de tolueno sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a presença de água no momento da reação. O frasco foi submetido a um banho de ultra-som por 2 horas com o objetivo de suspender a sílica de Stöber no tolueno. Adicionou-se o APTES (30,00 µL) [Pha. 2002] à suspensão coloidal.

A suspensão foi dividida em duas partes; uma delas foi aquecida à 100°C e outra mantida a temperatura ambiente, ambas por um período de 10 horas. Após a reação as duas suspensões foram secas completamente por aquecimento a 50°C por 24 horas, eliminando todo o tolueno e o possível excesso de APTES. As duas amostras foram analisadas utilizando-se espectroscopia no infravermelho. A sílica de Stöber funcionalizada com APTES foi então suspensa em 10 mL de etanol sob ultrasom. O passo seguinte foi a adição de NP de ouro coloidal previamente preparado pelo método de Lee, a esta amostra.

Para promover a formação das nanoilhas, duas alíquotas de 0,50 mL da dispersão da sílica funcionalizada foram adicionadas a dois tubos de ensaio. Em seguida, 5,00 mL do colóide de ouro foi adicionado a cada um desses tubos e agitado manualmente para promover a ligação das NP de ouro à superfície das sílica de Stöber via grupamento amino do APTES. As amostras ficaram em

repouso por 4 horas e em seguida foram centrifugadas a 1000 rpm para purificar a amostra retirando o excesso de NP de ouro no sobrenadante, pela extração do mesmo.

Em um frasco reacional foi dissolvido 0,05 g de carbonato de potássio em 185,00 mL de água destilada e deionizada. A mistura foi submetida à agitação magnética por 10 min. Então, 15,00 mL de uma solução 5,00 mM de HAuCl_4 foi adicionado a esta. A mistura inicial aparenta uma coloração levemente amarelada e tornou-se lentamente incolor após 30 min, indicando a formação do hidróxido de ouro [Duf. 1993]. A solução resultante foi envelhecida no escuro por 24 horas antes de ser utilizada no passo seguinte, que consiste em misturar esta solução com as nanoilhas [Shi. 2005]. Em uma preparação típica, 20,00 mL da solução de hidróxido de ouro foi adicionada à 1,00 mL da suspensão coloidal de nanoilhas para promover a redução do ouro foi adicionado ao meio reacional 10 μL de formaldeído.

Preparação das amostras para a análise

A amostra de 80 nm escolhida utilizando-se como critério de medida a análise de PCS foi preparada para se obter submonocamadas de sílica de Stöber: diluindo-se 20,00 μL da dispersão coloidal em 4,00 mL de água bidestilada e deionizada. A seguir 10,00 μL da solução diluída foi aplicada sobre uma tela de cobre vazada de 400 mesh, que, foi previamente recoberta com um filme muito fino de parlódio (≈ 10 nm). A mesma técnica de preparação descrita para as partículas de Stöber foi empregada para as NP de ouro que foram utilizadas como centros de nucleação na superfície das partículas de Stöber.

As imagens foram registradas em áreas contendo poucas partículas, pois as partículas absorvem energia do feixe de elétrons e isto produz um aumento de temperatura nas partículas em análise. Este aquecimento é suficiente para romper o filme de parlódio utilizado como suporte na tela. Para a visualização da dispersividade da sílica de Stöber e das NP de ouro, obtiveram-se imagens na região de campo claro. Considerando que poderia haver encapsulamento de grupos orgânicos na sílica de Stöber no momento do crescimento, foi empregada a técnica de espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS ou ELS) para uma maior compreensão da composição química interna das NP de sílica.

2.4-Resultados e discussões

É possível verificarmos qualitativamente a variação das dimensões das NP de sílica observando-se o espalhamento de luz de um apontador laser em uma cubeta contendo a dispersão que se pretende observar. A figura abaixo mostra como varia o espalhamento em um meio transparente com tamanhos diferentes de NP de sílica. Para esta imagem, além da primeira cubeta que contém apenas etanol para mostrar que as partículas estão imersas em um meio transparente, foram escolhidas as nove primeiras amostras que são representadas como pontos no gráfico da Fig. 2-8.

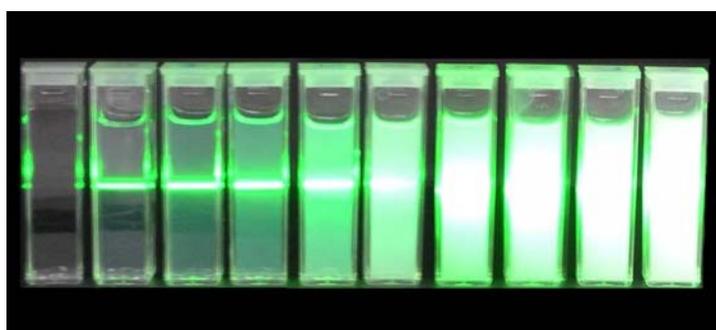


Fig. 2-7 Espalhamento da luz em função do diâmetro médio das NP de sílica.

A Fig. 2-8 mostra um gráfico da variação dos diâmetros médios das amostras em função da concentração de hidróxido de amônio, medidos por PCS.

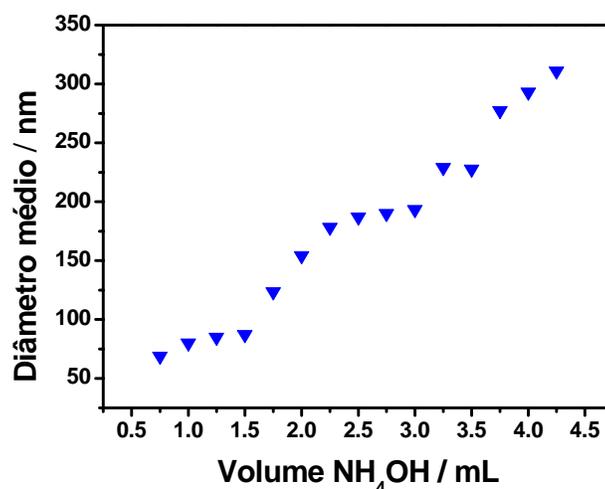


Fig. 2-8. Variação do diâmetro de partículas em função da concentração de hidróxido de amônio. Cada ponto representa uma dispersão de NP de sílica produzida.

A Fig 2-9 (a) mostra uma imagem de campo claro para uma amostra de NP de ouro utilizada como centros de nucleação na superfície das partículas de sílica. Podemos observar as formas esféricas das NP que se encontram arranjadas em uma monocamada. Na Fig. 2-9 (b) é mostrado o histograma dessas NP.

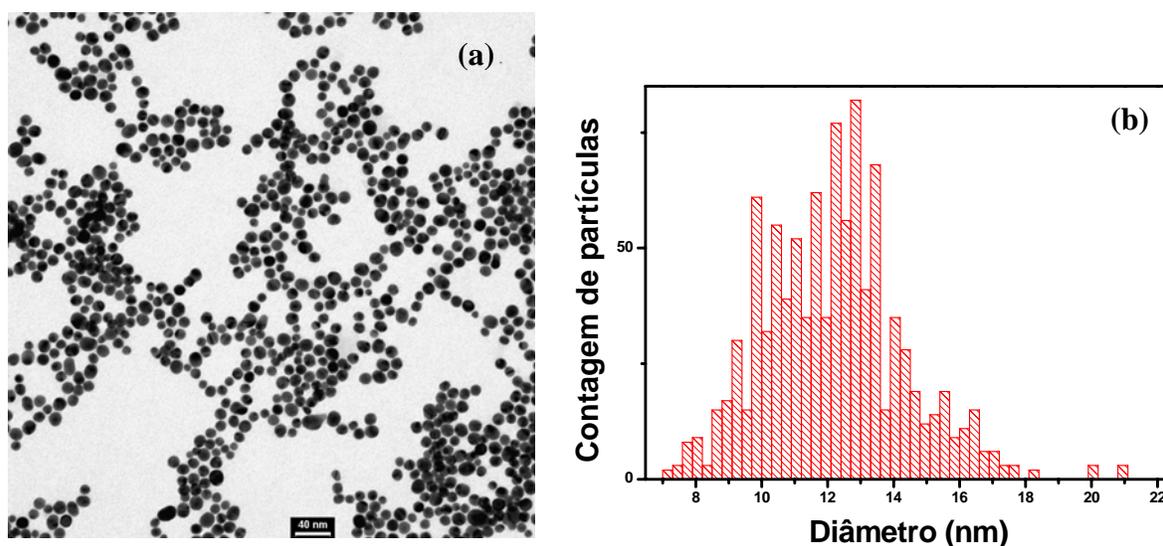


Fig. 2-9 (a) NP de ouro utilizadas como centros de nucleação na superfície das partículas de Stöber. Na figura 2-9 (b) temos o histograma das NP de ouro mostradas em (a).

Foram contadas 1000 partículas para a obtenção do histograma mostrado na Fig. 2-9 (b). O diâmetro médio das partículas foi de 12 ± 2 nm. A dispersividade das NP de ouro para nosso experimento está relativamente boa pois, as NCM que deverão ser formadas pelo processo de nucleação devem ter espessura de até 60 nm [Old. 1998], ou seja, cinco vezes maior.

As amostras com diâmetro médio igual a 85 nm (primeira amostra escolhida) e 293 nm (segunda amostra escolhida), são representadas no gráfico da Fig. 2-8 pelo terceiro e décimo quarto pontos, respectivamente. Estas amostras foram escolhidas para a síntese das NCM com o objetivo de se obter uma dispersão de NCM com plasmon superficial distinto para estudos de óptica não linear.

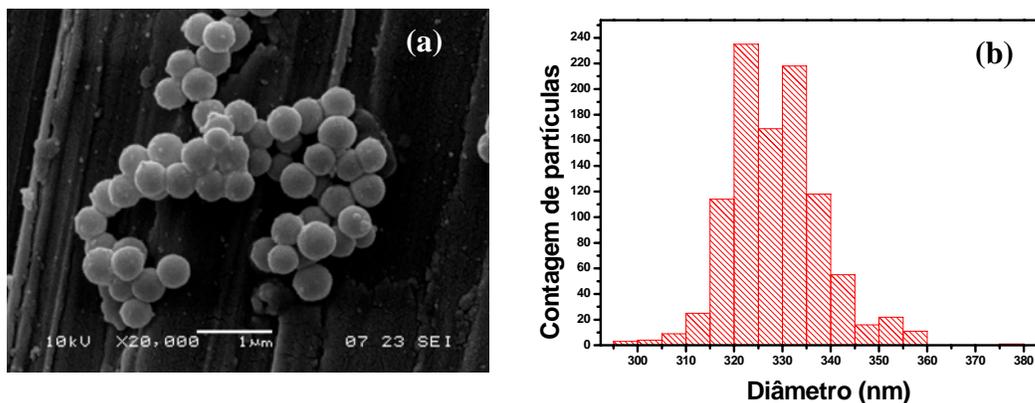


Fig. 2-10 Em (a) imagem obtida por MEV da segunda amostra de sílica escolhida. Em (b) histograma das partículas de sílica que foram mostradas em (a), com diâmetro médio de 328 ± 9 nm .

A contagem de 1000 partículas dessa amostra apresenta um tamanho médio de 328 ± 9 nm que não concorda exatamente com o valor medido para a mesma amostra utilizando-se PCS. Utilizando-se a técnica de PCS para essa amostra o valor obtido foi de 293 nm

A Fig. 2-11 (a) ilustra a região de campo claro escolhida para o mapeamento elementar das partículas de 85 nm. E na Fig. 2-11 (b) apresenta-se o histograma dessas partículas analisadas.

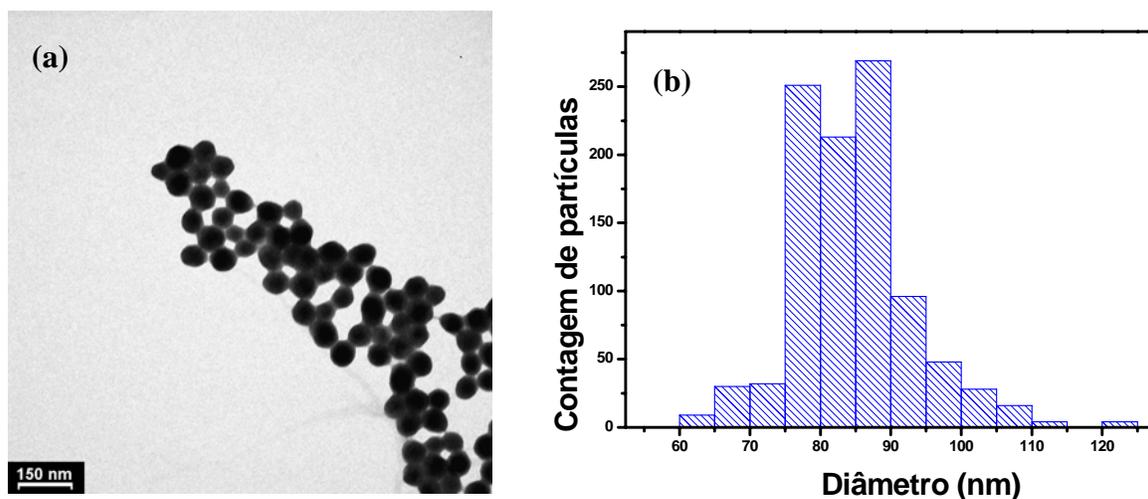


Fig. 2-11 (a) Imagem de campo claro das NP de sílica obtidas por MET (b) Histograma da primeira amostra escolhida de sílica de Stöber para a síntese da NCM.

A imagem de campo claro da Fig. 2-11 (a) apresenta morfologia esférica em concordância com resultados da literatura. Esta morfologia controlada é muito importante para a obtenção das

NCM pois, a absorção óptica devido ao plasmon superficial das NCM está intimamente associada a sua forma.

O campo visualizado em Fig. 2-11 (a) foi escolhido para a análise elementar de nitrogênio, oxigênio e silício e isto está apresentado nas imagens da Fig. 2-12.

O histograma da sílica de Stöber menor (84 nm) mostrado em Fig.2-11 (b), foi obtido pela contagem de 1000 partículas de campos distintos da mesma. Podemos observar uma boa dispersividade onde o valor médio obtido para o diâmetro dessas partículas foi de $84 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$.

As imagens das Fig. 2-12 (a), (b) e (c) foram obtidas por meio de uma técnica denominada de mapeamento elementar por perda de energia (ESI). O interesse de se obter imagens desse tipo para as partículas de sílica está associado ao processo de formação das nanoilhas, pois, para formar estas estruturas é necessário funcionalizar a superfície das partículas de sílica com grupamento amino de um alcóxido (APTES). Para isso, é preciso conhecer a composição química das impurezas na superfície das partículas devido ao encapsulamento de resíduos do meio reacional.

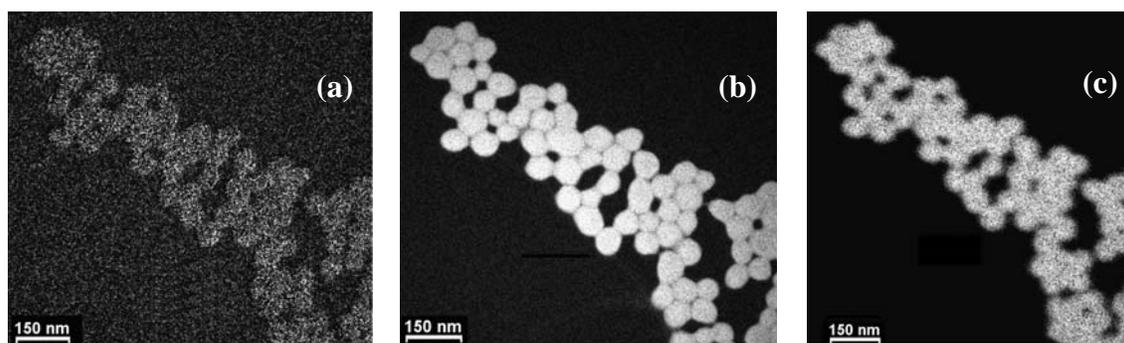


Fig.2-12 Imagem de mapeamento. (a), (b) e (c) foram obtidas pelo mapeamento de nitrogênio, oxigênio e silício respectivamente.

Na imagem da Fig. 2-12 (a) temos uma imagem elementar do nitrogênio existente na amostra, podemos observar que para esta imagem os pontos claros são bem menores em relação à imagem da Fig. 2-12 (b) e (c). Isto indica que a quantidade de nitrogênio proveniente do hidróxido de amônio utilizado na reação é muito pequena em relação ao oxigênio e silício da sílica produzida.

Na funcionalização da sílica de Stöber utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho para a comprovação da funcionalização da sílica com o APTES via grupos silanóis. A Fig. 2-13 ilustra as etapas envolvidas no processo de funcionalização, formação das nanoilhas e a formação da NCM.

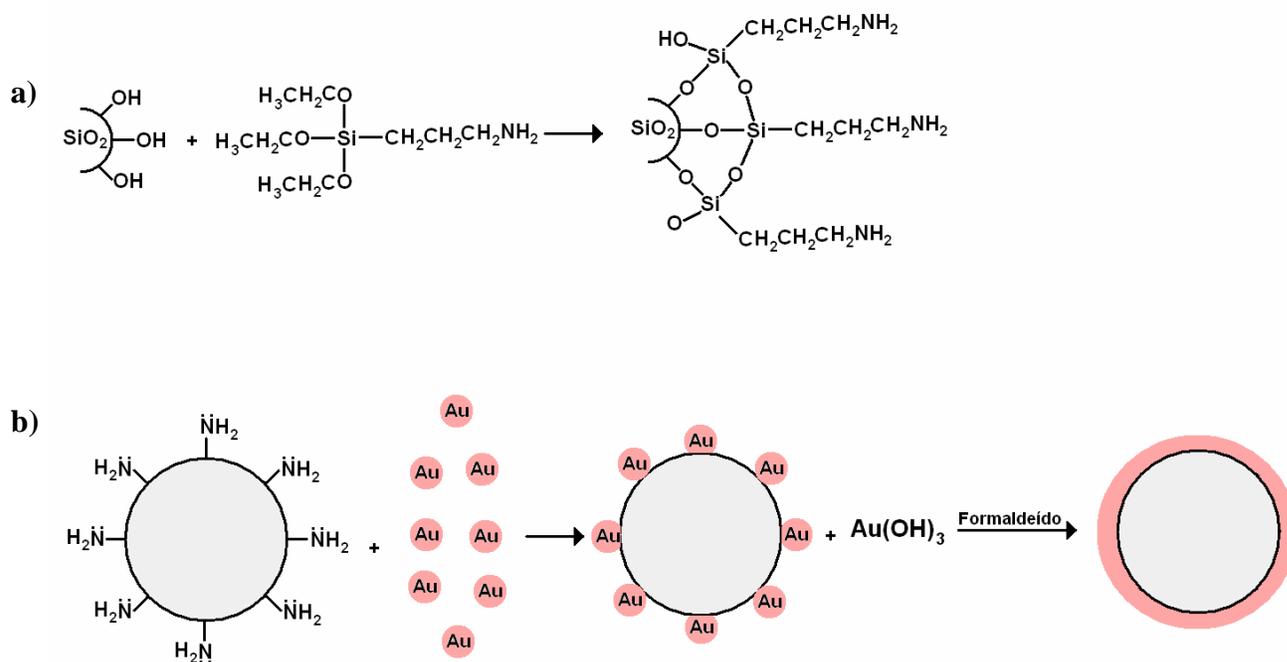


Fig. 2-13 Esquema representativo das etapas de síntese das NCM.

A Fig. 2-13 (a) mostra a reação de funcionalização das partículas de Stöber com APTES; já em (b) é mostrada a etapa de formação das nanoilhas e a reação destas com o hidróxido de ouro para a formação da NCM.

A Fig. 2-14 mostra os espectros de transmitância no infravermelho para quatro amostras: (a) APTES, (b) sílica de Stöber, (c) e (d) sílica de Stöber funcionalizadas com APTES à temperatura ambiente, e a 100 °C, respectivamente.

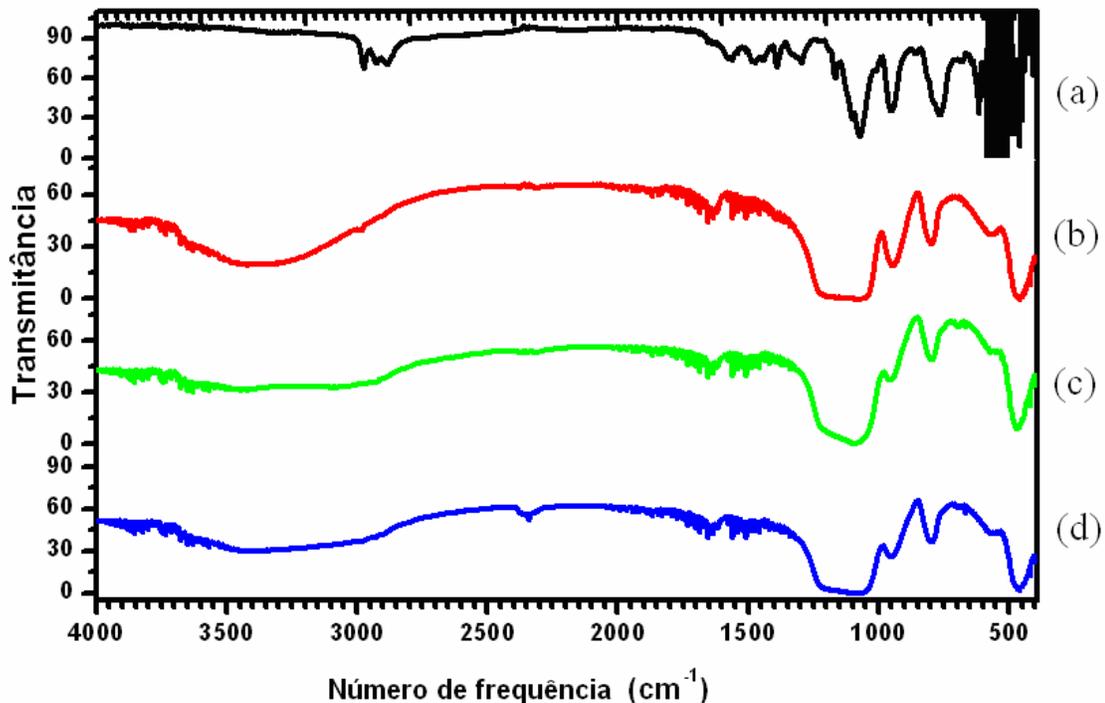


Fig. 2-14 Espectroscopia de transmitância no infravermelho. (a) Espectro do APTES (b); espectro das NP de sílica pura; (c) e (d) espectros das NP de sílica funcionalizadas com APTES a temperatura ambiente e a 100 °C, respectivamente.

Por comparação da banda de OH dos espectros de transmitância no infravermelho de (c) e (d) em relação ao (b) podemos observar que há uma pequena diminuição da banda, o que pode indicar uma diminuição dos grupos OH devido à mudança da ligação O–H por ligação O–Si–O promovida pelo APTES. Desta forma, podemos considerar que a funcionalização foi bem sucedida tanto à temperatura de 100 °C quanto à temperatura ambiente. Com as imagens obtidas por MET podemos ter certeza se as partículas de sílica foram funcionalizadas ou não, pois, as nanoilhas só se formarão se, o processo de funcionalização for bem sucedido.

Para caracterizar as amostras cujo caroço de sílica era de 84 nm foi inicialmente medido o espectro de absorção óptica das NP de ouro utilizadas para a formação das nanoilhas. Posteriormente foi também medido o espectro de absorção óptica após a reação de formação da NCM observando-se um deslocamento na banda de plasmon. Os gráficos da Fig. 2-15 mostram os espectros correspondentes ao colóide com NP de ouro e o espectro correspondente às NCM. Observa-se um deslocamento de 121,5 nm na banda de plasmon. Este deslocamento depende da

espessura da casaca e do seu raio interior [Old, 1998]. Esta é uma maneira indireta de se identificar a formação das NCM.

O alargamento do espectro após a reação de formação da NCM pode estar relacionado a formação de estruturas agregadas.

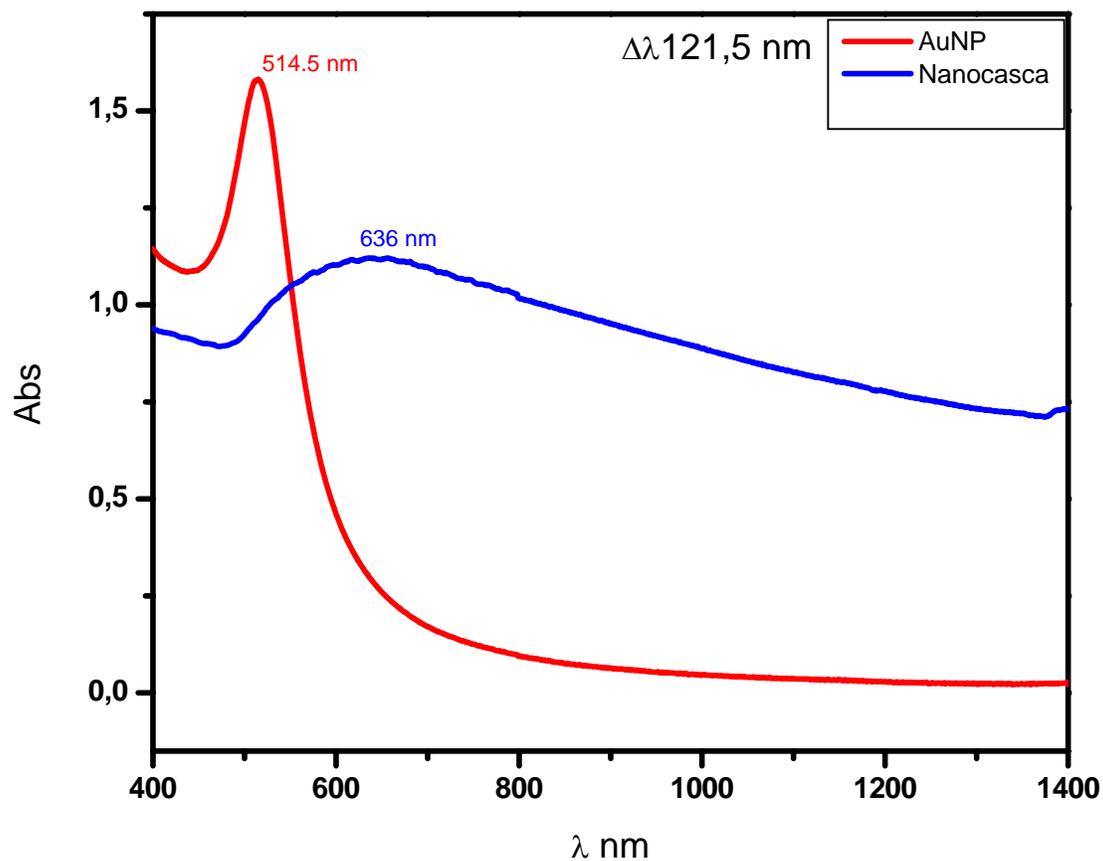


Fig. 2-15 Espectro de absorção óptica do colóide formado por NP de ouro com diâmetro de 15 nm mostrado em vermelho. Em azul é mostrado o espectro de absorção óptica após a reação de formação das NCM.

2.4.1-Nanoilhas e nanocascas

Observando-se as micrografias das Fig. 2-16 (a) e (b) concluímos que o processo de funcionalização e de formação das nanoilhas foram bem sucedidos. As dimensões das partículas de sílica utilizadas (84 nm) permitem um bom contraste de imagens devido a sua baixa eletrodensidade.

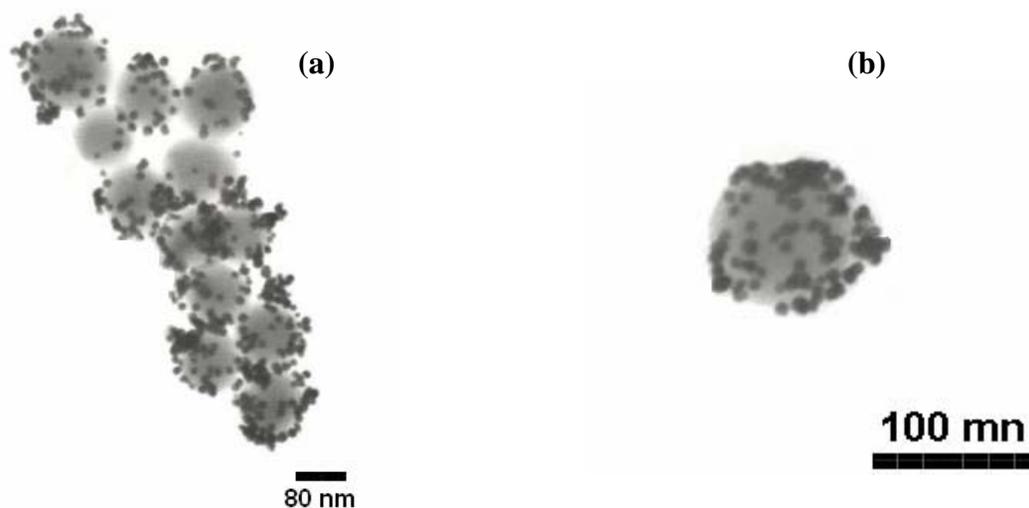


Fig. 2-16 (a) e (b) Formação de nanoilhas de ouro na superfície de partículas de sílica de 84 nm

Nas imagens das Fig. 2-17 (a) e (b) podemos observar nas bordas das partículas de sílica as NP de ouro distribuídas homogeneamente. Isto indica que para estas partículas com diâmetro de 328 nm, os processos de funcionalização e formação das nanoilhas também foram bem sucedidos. Nota-se também que o contraste de imagens para estas estruturas não é tão bom quanto o obtido nas amostras das Fig. 2-16 (a) e (b). Isto se deve ao diâmetro das partículas de sílica utilizadas. Nestas dimensões as partículas de sílica se tornam muito mais eletrodensas e, portanto, menos elétrons são transmitidos.

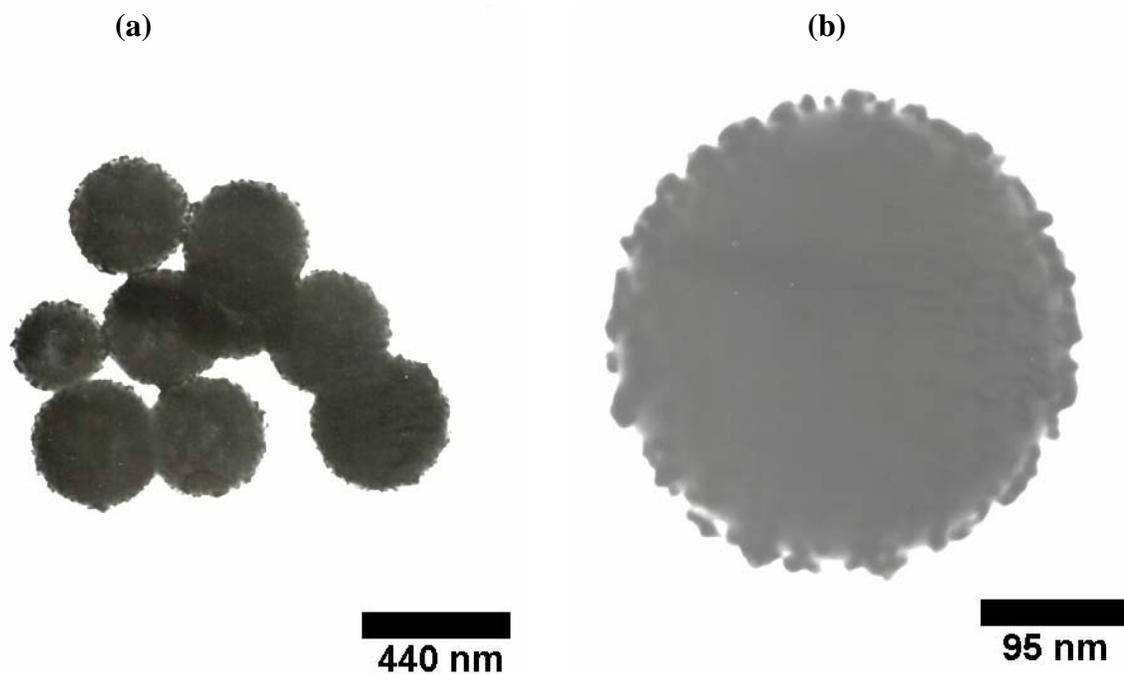


Fig. 2-17 (a) e (b) Formação das nanoilhas de ouro na superfície de partículas de sílica de 280 nm.

Observando a borda da Fig. 2-17 (b) podemos notar que, as NP de ouro apresentam uma certa coalescência na superfície da partícula de sílica, o que não é observado na Fig. 2-16 onde a partícula de sílica é menor.

As nanoilhas foram utilizadas para formar a NCM de ouro contínua. As imagens obtidas após a reação de formação das NCM são mostradas abaixo nas Fig. 2-18 (a), (b) e (c).

Na Fig. 2-18 (a) podemos notar que o processo de formação das nanocascas sobre a superfície das partículas de sílica de 84 nm não se concluiu, ou seja, as partículas de ouro não atuaram como centros de nucleação como deveria.

(b)

Pelo excesso de NP de ouro formada após a reação, fora das superfícies das partículas de sílica, temos indicação que as quantidades de reagentes utilizados eram mais do que suficientes.

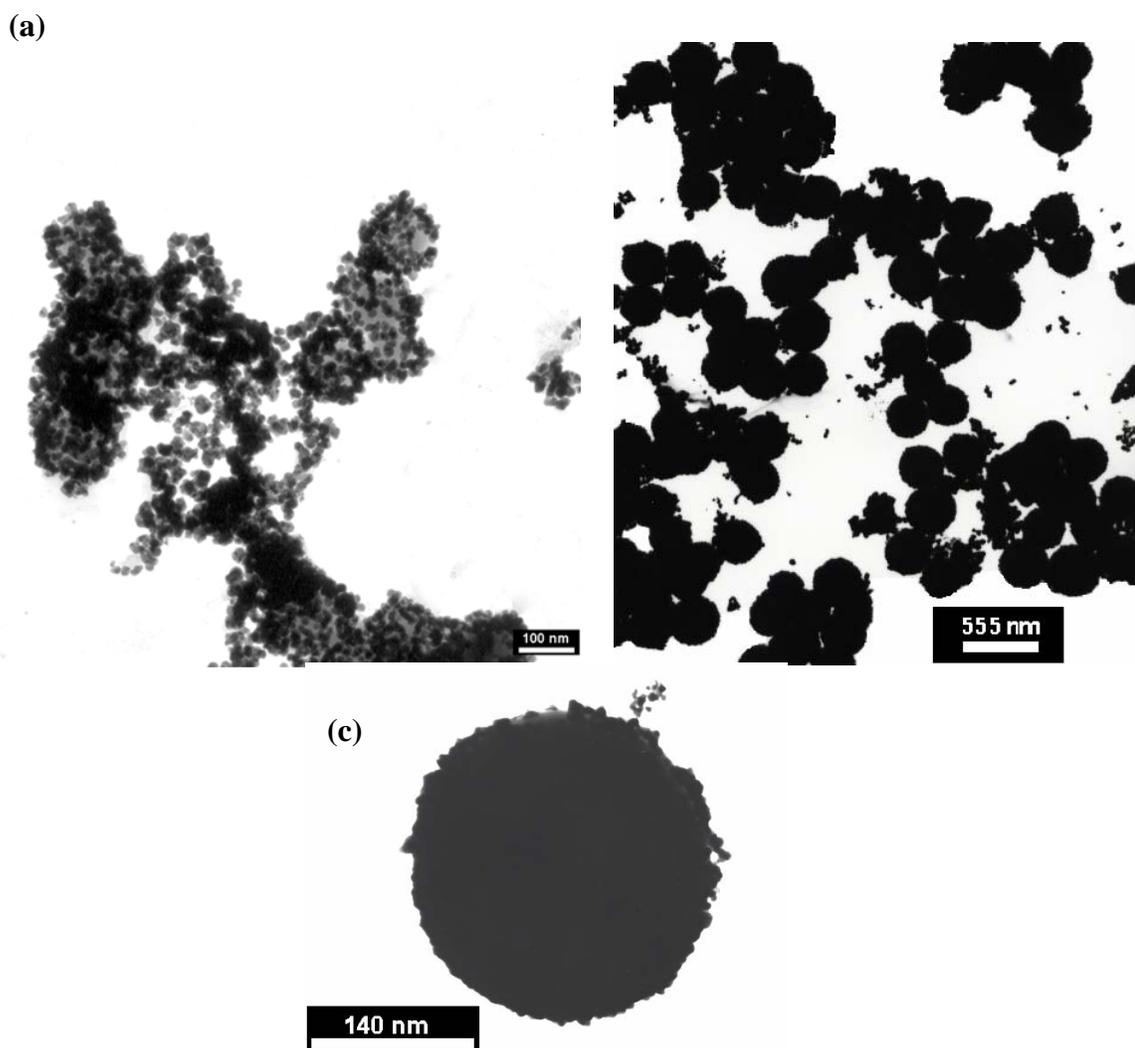


Fig. 2-18 Nanoilhas após a reação de formação da NCM. Em (a) NP de 80 nm e, em (b) e (c) nanoilhas de 280 nm.

Nas Fig. 2-18 (b) e (c) nota-se que para as partículas maiores de sílica, também não foi concluído o processo de formação da NCM. E como no caso anterior, observa-se bastante material fora das superfícies das partículas de sílica sugerindo que o processo de nucleação e crescimento da casca na superfície das partículas de sílica não está associado à concentração dos reagentes utilizados nem às dimensões do caroço utilizado.

2.5-Conclusões e perspectivas

Observando-se as imagens da Fig. 2-18 (a), (b) e (c) podemos notar que o processo de formação das NCM não se completou nem para partículas de sílica de 84 nm nem para as de 328 nm. Porém, se dividirmos o trabalho em três etapas: síntese e seleção de NP de sílica, funcionalização e formação das nanoilhas e, reação de formação das NCM, se observa que apenas a última etapa não foi atingida. Possivelmente, isto se deu devido ao fato das nanoilhas terem sido suspensas em etanol após o processo de centrifugação. O etanol pode ter mudado o potencial de redução das NP metálicas dispostas sobre a NP de sílica afetando assim a sua função de centros nucleadores de formação da NCM. Este trabalho terá continuidade no programa de doutorado quando pretende-se aprimorar o método de fabricação das NCM.

Capítulo 3

Nanocompósitos híbridos de polímero e nanopartículas de prata

3.1-Introdução

A síntese e o controle da morfologia de NP vêm sendo temas centrais em nanociência e nanotecnologia. Mas especificamente, o desenvolvimento de um ambiente propício à estabilidade dessas estruturas [Rav. 2003] bem como o controle do diâmetro das mesmas, são temas importantes. Muitos métodos empregados na síntese de NP utilizam como bases rotas de sínteses em meio líquido que resultam em dispersões coloidais [Dan. 2004]. Entretanto, a dispersão de NP em matrizes, tais como vidros, matrizes produzidas pelo processo sol-gel ou filmes poliméricos são de grande interesse devido à possibilidade de aplicação desses materiais em estudos de ótica não linear e aplicações na produção de sensores [Kor. 2004].

As matrizes utilizadas como meio hospedeiro para a síntese de NP são tão importantes quanto as próprias NP. A escolha do hospedeiro é feita com base na sua capacidade de moldar as NP na matriz e mantê-las estáveis. Podemos dispor de duas estratégias para se obter estas nanoestruturas metálicas dispersas em filmes: fabricação de filmes utilizando-se NP pré-formadas [Mbh. 2003] ou indução de crescimento na própria matriz polimérica [Kor. 2004, Sou. 1998].

Os recentes métodos de síntese de NP no interior de matrizes sólidas são de interesse no contexto de debates atuais sobre os perigos para a saúde das pessoas que possam eventualmente inalá-las no momento de manipulação das mesmas [War. 2004].

NP metálicas crescidas em matriz vítrea são produzidas para estudos de óptica não linear, sendo o crescimento das mesmas obtidas através de tratamentos térmicos a temperaturas elevadas de 350 a 550°C [Kar. 2005, Nar 2005]. No presente trabalho sintetizamos NP de prata no interior de uma matriz polimérica sólida utilizando o metanol como agente redutor da prata iônica e a estabilização das NP formadas pela própria matriz polimérica.

Diferentemente das matrizes sólidas poliméricas propostas na literatura, a matriz utilizada neste trabalho não se limita a filmes finos; podem ser produzidas amostras com até um centímetro de espessura com uma excelente qualidade óptica. Além desta qualidade, a matriz utilizada é produzida por uma reação química de condensação, proporcionando ao composto final ótimas propriedades mecânicas em comparação aos filmes utilizados para o crescimento de NP, que em sua grande maioria são produzidos pela evaporação de solvente restando moléculas de alta massa molar, como por exemplo filmes de poli(vinilalcool) (PVA) [Por. 2005]. O polímero utilizado

neste trabalho foi o poliéster insaturado ortoftálico (POF). A reação de polimerização é induzida pelo catalisador peróxido de metiletilcetona (MEKP) que atua como iniciador.

Uma outra motivação desse trabalho está relacionada com as propriedades ópticas do compósito desenvolvido, já que é possível excitar o plasmon superficial nas NP de prata nucleadas no interior da matriz. Tendo em vista que as partículas podem ser nucleadas por irradiação eletromagnética, este material poderá ser usado em estudos de litografia tridimensional.

As NP foram crescidas utilizando-se dois métodos. No primeiro, as amostras com concentrações molares distintas de nitrato de prata, foram submetidas a um tratamento térmico a 80°C, e no segundo as amostras foram irradiadas com luz na região espectral do ultra-violeta, com duas linhas bem definidas em 353 nm e 400 nm.

Antes da utilização, o polímero foi caracterizado pelas técnicas de TGA, DTA, e ^1H RMN.

Após o crescimento das NP de prata na matriz polimérica o compósito foi novamente caracterizado. As técnicas utilizadas foram: absorção óptica, microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A espectroscopia de absorção óptica foi utilizada para acompanhar o crescimento das NP de prata na matriz em intervalos de tempo de exposição ao aquecimento e a irradiação de luz ultra-violeta. Observou-se que a cinética de crescimento das NP é diferente para os dois métodos utilizados.

3.2-Fundamentação teórica

Poliésteres insaturados:

Poliésteres são produtos de condensação de álcoois e ácidos polivalentes [Sol. 1982]. Na Fig. 3-1, (a), (b) e (c) são apresentadas exemplos de estruturas moleculares de poliésteres.



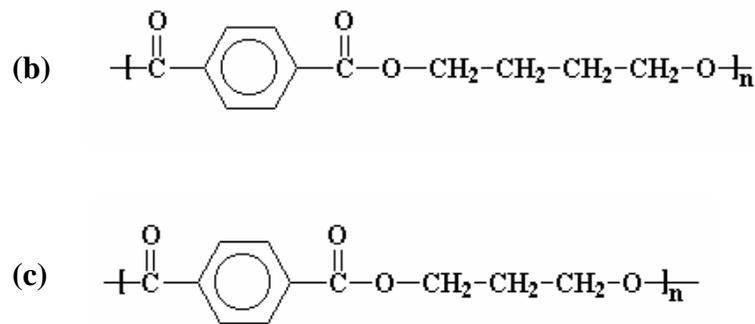


Fig. 3-1 Exemplos de poliésteres. (a) PET do inglês poly(ethylene terephthalate), (b) Poly(butylene terephthalate) e Poly(trimethylene terephthalate)

O termo poliéster é muito genérico e inclui poliésteres saturados que formam fibras, poliésteres modificados por ácidos graxos e óleos que são as resinas alquídicas usadas em tintas, e também os que são chamados normalmente de poliésteres insaturados, que são usados para a fabricação de objetos plásticos dos quais vamos tratar neste trabalho. Estes poliésteres são conhecidos há aproximadamente quarenta anos e foram desenvolvidos depois da segunda guerra mundial. Logo no início foram chamados de resina de baixa pressão ou de contato, pois podem ser moldados com baixa pressão ao contrário de outras resinas de moldagem até então conhecidas que necessitavam de alta pressão. Tiveram logo uma grande aceitação, pois poderiam ser moldadas a frio, prestavam-se para fazer grandes peças, apresentavam alta resistência mecânica e não se deformavam pelo calor. Devido a todas estas características, elas se enquadram na classe de resinas termofixas.

Os poliésteres comuns geralmente contêm anidrido maleico, anidrido ftálico e glicóis. Estes três produtos químicos são combinados formando uma resina dura que, em seguida, é dissolvida em algum monômero, tais como estireno, metacrilato de metila ou vinil tolueno. Podemos considerar uma cadeia de poliéster como uma linha reta contendo uma série de duplas ligações provenientes do anidrido maleico e que são os sítios reativos, onde depois da adição do catalisador, vão se dar as reações de polimerização. Os primeiros poliésteres que apareceram após a II Guerra Mundial eram endurecidos através de calor, mas logo foram descobertos sistemas contendo substâncias que produziam a mesma polimerização à temperatura ambiente. Esses produtos são denominados catalisadores e pertencem a uma classe de substâncias químicas chamadas peróxidos.

Os peróxidos são os iniciadores da reação de polimerização e se decompõem quando ativados pelo calor ou por meio de aceleradores metálicos multi-valentes ou aminas aromáticas terciárias, dando origem ao radical livre e este radical formado inicia a reação de polimerização.

O peróxido de benzoila (BP) é ativado por calor, mas o uso de aminas promove a sua decomposição por mecanismo de oxi-redução, sem a necessidade de temperatura. O peróxido de metiletilcetona (PMEK), utilizado nesse trabalho, é um exemplo de iniciador ativado por aceleradores de sais metálicos multivalentes. Os aceleradores, adicionados em conjunto com os peróxidos, encurtam enormemente o tempo de polimerização da resina, e através da quantidade adicionada pode-se regular o tempo de cura.

A reação de polimerização para o poliéster utilizado é promovida pela formação de radicais livres no meio reacional. A Fig. 3-2 mostra um exemplo de reação de polimerização promovida por radicais livres que ocorre em três etapas.

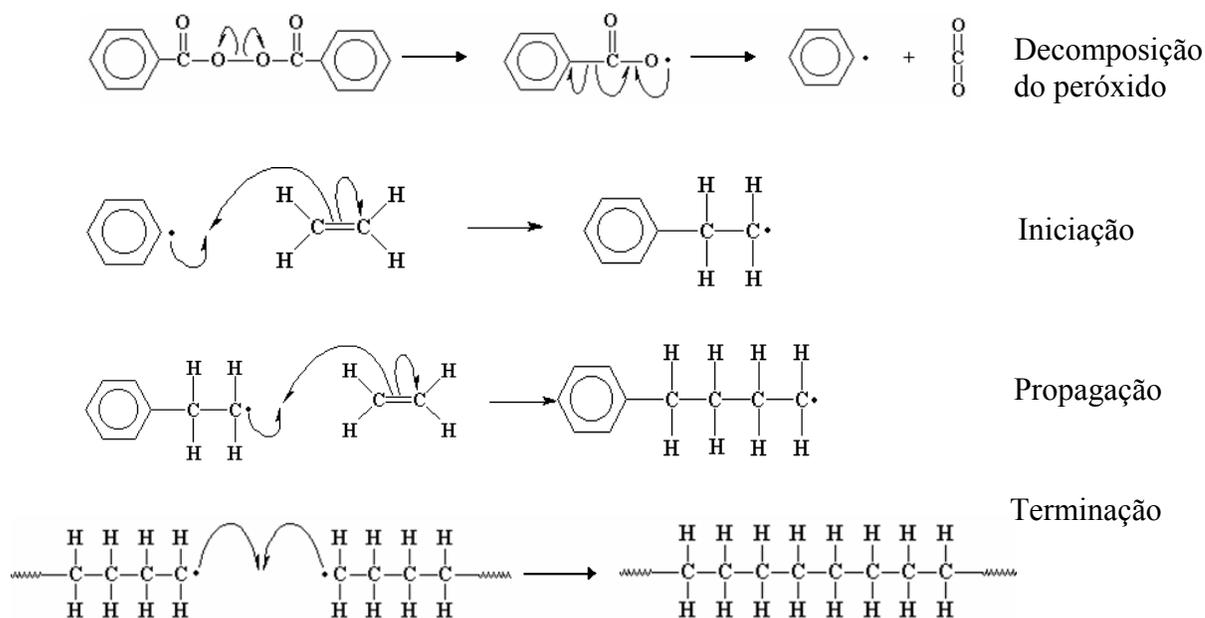


Fig. 3-2 Etapas de polimerização induzidas pela formação de radicais livres.

Como foi mostrada no exemplo acima, a síntese polimérica promovida pela formação de radicais livres se divide em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero. Portanto, é uma etapa muito importante do processo pois será determinante no número de

moléculas de polímero que será formado e também refletirá no peso molecular médio do polímero. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômeros. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômeros, então as moléculas de monômero disponíveis serão associadas a um maior número de radicais e, conseqüentemente, a massa molecular do polímero será menor [Grã. 1982].

Existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas os monômeros reagem entre si para formar radicais livres, e na iniciação por radiação o meio reacional é exposto a raios UV ou raios gama que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero se excitar a ponto de formar um radical livre.

Na etapa de propagação, os radicais reagem com os monômeros, fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente. A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo dos monômeros e proporcionais à taxa de produção do polímero. A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre, e portanto dependerá da concentração destas duas espécies no meio reacional. Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres.

A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, onde dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero. Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula que se tornam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos.

Os poliésteres denominados de ortoftálicos são considerados, do ponto de vista de aplicação, como de uso geral, e são assim chamados por terem como ácido saturado o ácido ortoftálico, que por sua vez tem a nomenclatura procedente da posição do grupo carboxílico no anel benzênico.

Seguindo uma representação esquemática, a resina ortoftálica como é fornecida possui um poliéster cuja formula molecular está representada na Fig. 3-3.

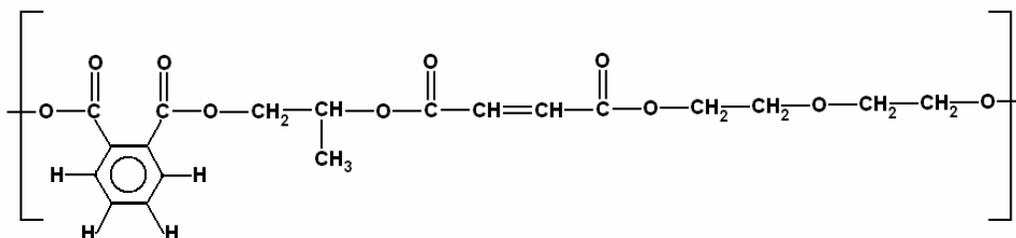


Fig. 3-3 Estrutura do poliéster ortoftálico

Na produção de resinas ortoftálicas utiliza-se reatores de aço onde a mistura de ácidos e glicóis é aquecida e agitada moderadamente sob atmosfera inerte para evitar descoloração. Subprodutos aquosos são retirados por um sistema de condensação. A reação ocorre a 190°C na ausência de catalisador, obtendo-se desta forma cadeias com massa molar entre 1800 e 2500 g.mol⁻¹. O produto é então resfriado a 150°C e transferido para um tanque de mistura de estireno e inibidores. A cura prematura da resina é evitada pelo resfriamento até a temperatura ambiente, uma vez que o sistema de inibição na temperatura de mistura não é tão eficiente.

A tabela abaixo mostra a porcentagem e a estrutura molecular dos reagentes utilizados na preparação industrial da resina ortoftálica utilizada neste trabalho [Ros. 1999].

Tabela 3-1 Composto de partida para a formação da resina poliéster ortoftálica. [Ros. 1999].

Reagentes	porcentagem	estrutura
Anidrido ortoftálico	57	
Propileno glicol	12	
Ácido fumárico	23	
Dietileno glicol	8	

3.3-Parte experimental

Para definir com uma razoável precisão as condições da matriz hospedeira, que nesse caso foi o POF, fizemos as caracterizações para verificarmos a fidelidade da estrutura polimérica e as proporções de estireno existente no poliéster em sua forma líquida. Para tanto, fizemos inicialmente duas análises térmicas: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Em seguida o polímero bruto (mistura POF em estireno) foi analisado por ressonância magnética (RMN) de hidrogênio. Foram observados, com uma boa definição, os picos de hidrogênio do POF e do estireno no espectro de RMN do polímero bruto. A mistura polimérica então foi submetida a uma destilação à pressão reduzida com o objetivo de se purificar o POF. A destilação foi procedida a 85°C por 1 hora para evitarmos processos degradativos no polímero. Observou-se que há uma diminuição considerável nos picos associados ao estireno, e um aumento dos picos relacionados ao POF no espectro de RMN de hidrogênio, confirmado-se a estrutura do poliéster e a presença do monômero de estireno.

3.3.1-Characterização do pré-polímero

Os fabricantes de resinas poliéster do tipo POF, especificam o tipo de polímero em questão e o monômero utilizado para diminuir a viscosidade da resina. No entanto, nem sempre especificam as proporções de poliéster e monômeros envolvidos na resina. Sabendo-se que as propriedades físicas de uma matriz polimérica de co-polimerização dependem não só dos constituintes, mas também das percentagens entre eles, foram utilizadas as técnicas de TGA e DTA para as confirmações composicionais e percentuais da resina utilizada.

Para aquisição dos dados de TGA e DTA foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo 50-WS, em atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 50 ml .min⁻¹., na faixa de temperatura de 25 a 800°C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹.

As Fig. 3-4 e 3-5 mostram os termogramas obtidos pela análise da resina POF de uma amostra bruta, ou seja, como foi fornecida pelo fabricante, e de uma amostra purificada por destilação à pressão reduzida. Na Fig. 3-4 no detalhe mostrado em verde podemos ver a ampliação da região onde ocorreu a perda de massa da amostra bruta, até 300°C.

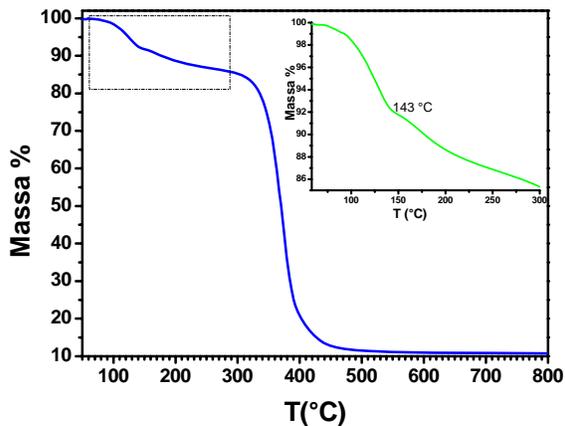


Fig. 3-4 Análise termogravimétrica (TGA) da resina como foi fornecida pelo fabricante (linha azul). O gráfico menor é uma ampliação da região de perda de massa devido à evaporação de estireno (linha verde)

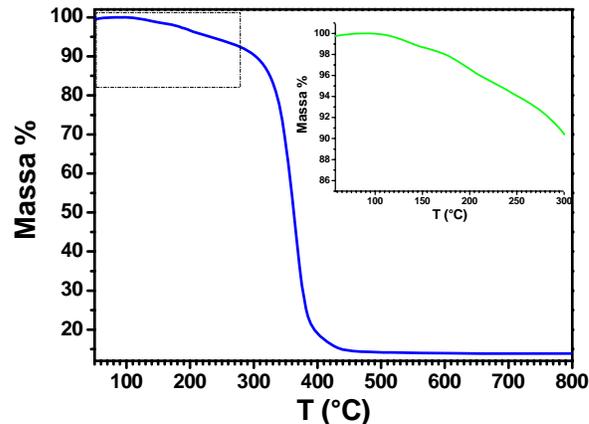


Fig. 3-5 Análise termogravimétrica (TGA) da resina após a sua purificação. O gráfico menor é uma ampliação da região de perda de massa devido à evaporação de estireno (linha verde), após a purificação da amostra.

Pela estrutura da curva de TGA da Fig. 3-4 pode-se observar na região de 70 a 140°C um evento de perda de massa e, entre 140 e 290°C, uma queda mais suave. O comportamento dessa curva entre 70 a 140°C está relacionada possivelmente à eliminação do estireno contido na resina. Embora o ponto de ebulição do estireno seja de 51°C, outros fatores, tais como viscosidade e interações intermoleculares podem contribuir para aumentar a dificuldade de difusão de moléculas de estireno, elevando a temperatura na qual o composto é eliminado. Essa região foi ampliada na Fig. 3-4 (linha verde) para melhor visualização da região do TGA comentada.

Após a purificação da amostra por destilação a pressão reduzida, esta foi novamente submetida à análise termogravimétrica. Analisando-se a Fig. 3-5 observa-se que o teor de estireno após a purificação deve ser bem menor que na Fig. 3-4, o que confirma a perda de um componente da resina não purificada. Atribuímos essa perda ao estireno. Sabendo-se que a análise de TGA nos permite verificar a perda de massa percentual em função da temperatura aplicada, podemos então estimar a percentagem em massa do estireno que foi evaporado na amostra não purificada. Então, do termograma mostrado na Fig. 3-4 temos que a porcentagem de estireno na amostra é aproximadamente 10%.

As Fig. 3-6 e Fig. 3-7 foram obtidas pela análise térmica diferencial (DTA) da amostra como foi fornecida pelo fabricante e da amostra purificada por destilação a pressão reduzida para corroborar com os resultados da análise de TGA.

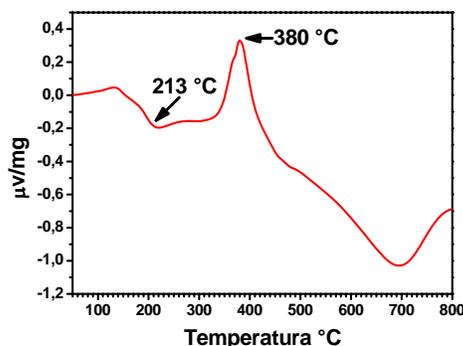


Fig. 3-6 Análise térmica diferencial (DTA) obtida simultaneamente com a TGA de uma amostra de POF como é fornecida pelos fabricantes.

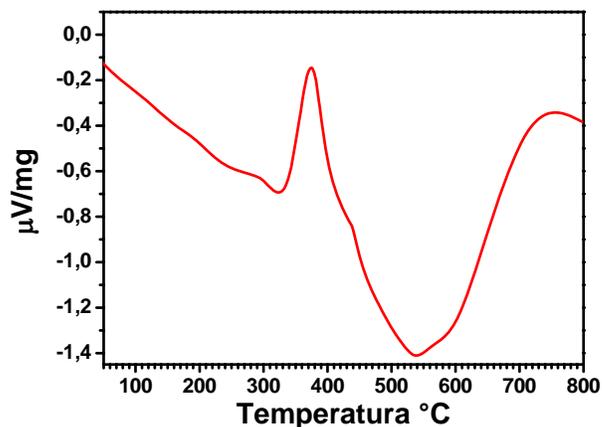


Fig. 3-7 Análise térmica diferencial (DTA) obtida simultaneamente com a TGA de uma amostra de POF purificada.

Na Fig. 3-6 podemos notar dois picos exotérmicos. Um pico é pouco definido em 140 °C e outro em 380 °C. O pico que ocorre em 213 °C possui características exotérmicas e deve estar associado à perda de estireno na amostra. Já o segundo pico em 380 °C que indica uma reação exotérmica devido a sua largura de banda, sendo associado à decomposição do polímero. Já na amostra purificada que deu origem ao termograma da Fig. 3-7 não foi observada banda endotérmica na região de 202 a 260 °C, como na amostra bruta da Fig. 3-6. Com este resultado podemos supor que é estireno porque sabemos que o estireno está presente na amostra e tem baixo ponto de ebulição na resina utilizada.

O pico situado em 380 °C se manteve indicando que realmente nessa temperatura o polímero se degrada. Esta informação é de grande importância pois, podemos produzir reações químicas em uma substância qualquer no interior da matriz até 150 °C e, a temperatura não será uma preocupação no que diz respeito à degradação da matriz polimérica.

3.3.2- Caracterização por ressonância magnética nuclear

A técnica espectroscópica de RMN de hidrogênio foi utilizada para corroborar com as análises de TGA e DTA, pois a RMN permite a identificação dos átomos de hidrogênio existentes em uma dada molécula, com uma boa confiabilidade. De fato, o espectro de RMN foi o que melhor permitiu distinguir as duas substâncias constituintes do produto especificado pelo fabricante.

A análise de RMN foi realizada com o equipamento Varian unity plus 300 spectrometer.

Os espectros apresentados na Fig. 3-8 (a), (b) e (c) mostram os picos de ressonância correspondentes aos átomos de hidrogênio das moléculas constituintes da resina utilizada. Em (a) temos o espectro do POF bruto, em (b) o espectro do estireno para a comparação e em (c) o POF purificado. Os espectros de RMN de hidrogênio foram obtidos e analisados com o propósito de confirmação da existência do POF e do estireno na composição da resina utilizada como matriz para o crescimento de NP de prata.

Comparando o espectro de RMN da amostra não purificada na Fig. 3-8 (a) com o espectro do estireno puro na Fig. 3-8 (b) podemos notar picos de ressonância exatamente nas posições dos picos observados no espectro do estireno. Sendo assim o passo seguinte foi purificar uma amostra da resina e verificar se há uma diminuição nesses picos em função da purificação.

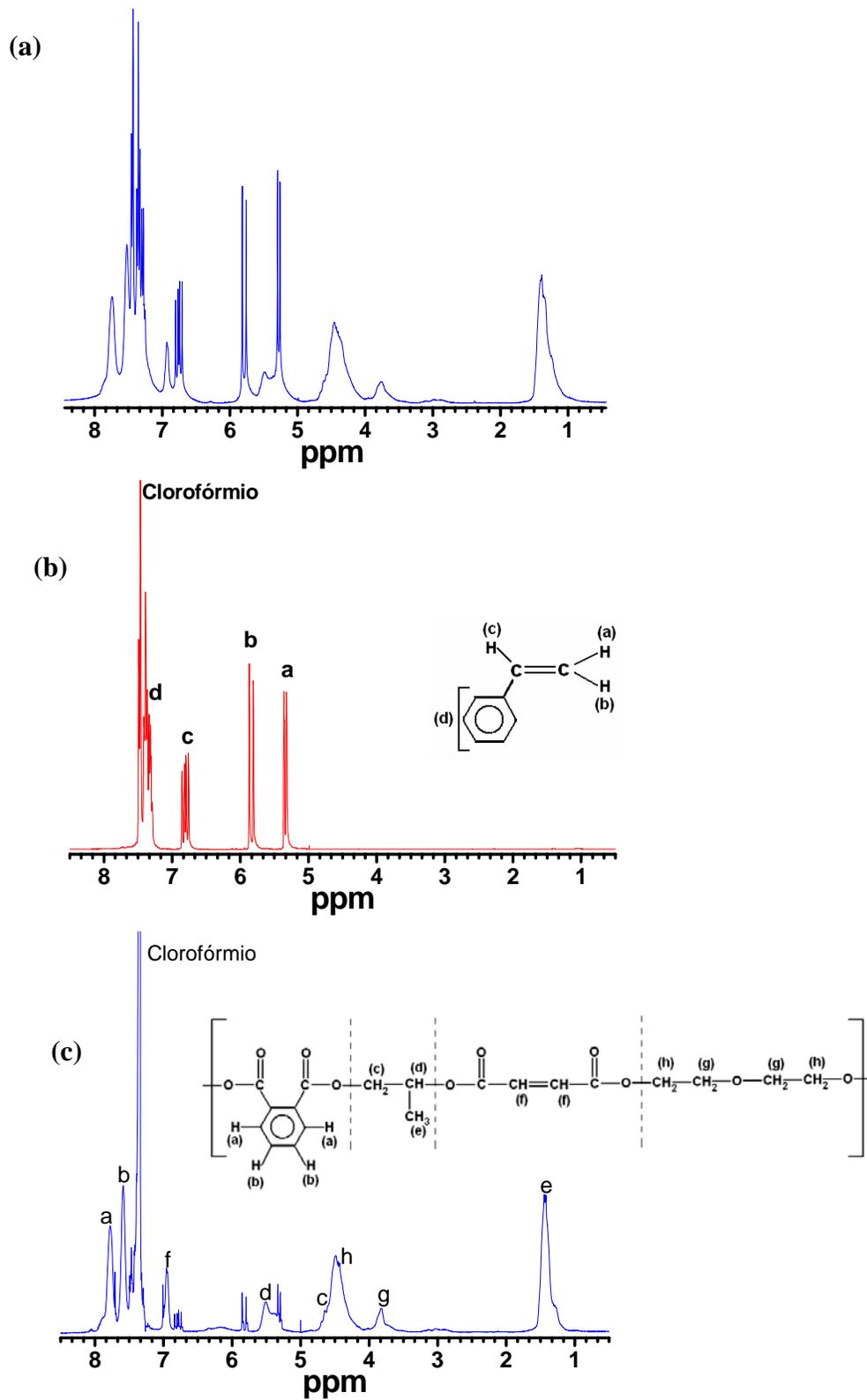


Fig. 3-8 RMN das amostras do POF bruto, do estireno e do POF purificado em (a), (b) e (c), respectivamente.

Os picos restantes se encontram exatamente nas regiões mencionadas na literatura para o poliéster ortoftálico. Desta forma, foram identificadas as duas estruturas que compõem a resina utilizada como matriz para o crescimento das NP de prata.

3.3.3-Preparação do nanocompósito poliéster ortoftálico e NP de prata

Foram preparadas cinco amostras sólidas de POF bruto, sendo que quatro dessas amostras possuíam concentrações distintas de nitrato de prata e a quinta, sem AgNO_3 , serviu como amostra de controle. Após a cura do polímero à temperatura ambiente estas amostras foram cortadas, ou seja, para cada amostra produzida foi gerada uma duplicata. Para o crescimento de NP de prata nessas matrizes foram usados dois métodos distintos. Submissão de aquecimento a uma temperatura fixa de 80°C e irradiação de luz ultravioleta.

Inicialmente, foi preparada uma solução de 0,08 g de AgNO_3 em 10,00 mL de metanol. Esta solução foi utilizada na preparação de todas as amostras. Como primeiro passo 0,50 mL da solução de nitrato de prata foi adicionado a 1,50 mL de metanol. Em seguida, esta solução diluída foi adicionada a 15,00 mL de POF, produzindo-se assim a amostra 1. As condições de síntese para as demais amostras são apresentadas Tabela 3-2

Para dar início ao processo de polimerização foram então adicionadas duas gotas do líquido catalisador (MEKP), seguidas de homogeneização. Foi também produzida uma amostra sem prata, para servir de referência, da seguinte maneira: 2,00 mL de metanol foram adicionados a 15,00 mL de POF. A solução foi homogeneizada e duas gotas do catalisador foram adicionadas (MEKP) para dar início ao processo de polimerização.

Tabela 3-2 Proporções de reagentes utilizados para a obtenção de nanocompósito.

Amostra	Solução de AgNO_3 (μL)	Volume de metanol (μL)	Volume de POF (mL)	Concentração molar de AgNO_3 final mol/L
1	500,00	1500,00	15	$1,39 \times 10^{-3}$
2	250,00	1750,00	15	$6,93 \times 10^{-4}$
3	125,00	1875,00	15	$3,46 \times 10^{-4}$
4	62,50	1937,00	15	$1,73 \times 10^{-4}$
5	—	2000,00	15	—

Após a adição do catalisador cada amostra, foi acomodada em uma cubeta de vidro, como está indicado na Fig. 3-9. A forma final da amostra depende do molde em que ela é acondicionada.

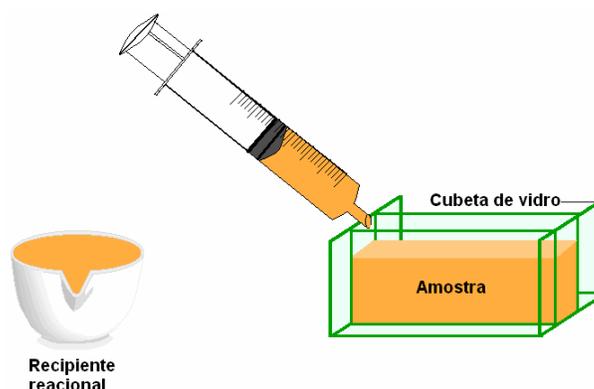


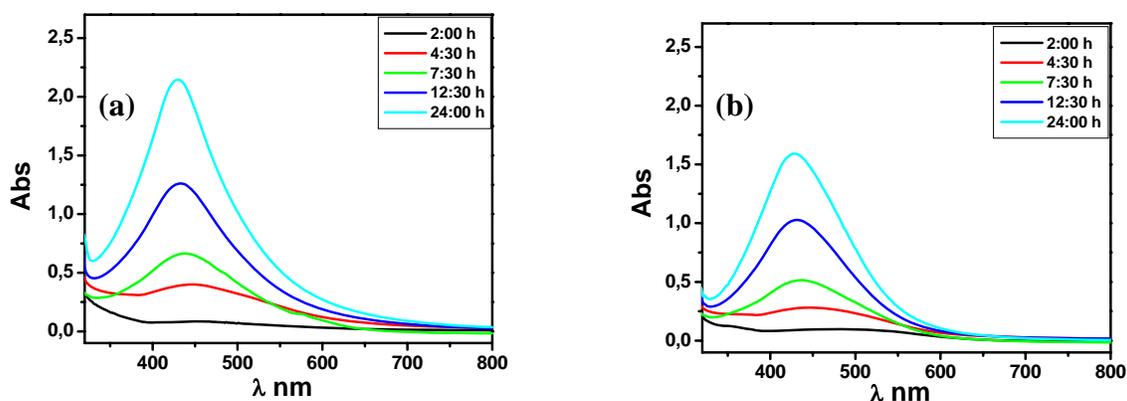
Fig. 3-9 Esquema de moldagem das amostras.

Cinco amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 80°C por 24 horas e suas duplicatas foram irradiadas com luz ultravioleta com a potência de 4 W por 13 horas e 35 minutos. Nos dois casos uma amostra de referência foi utilizada para verificarmos se havia alguma mudança na matriz pura nessas condições.

3.4-Resultados e discussões

3.4.1-Espectroscopia de absorção óptica

A Fig. 3-10 (a), (b), (c) e (d) mostra espectros de absorção óptica com concentrações distintas submetidas ao tratamento térmico com um intervalo de 2 horas a 24 horas conforme indicado. Todas as amostras possuíam espessuras iguais a 4 mm.



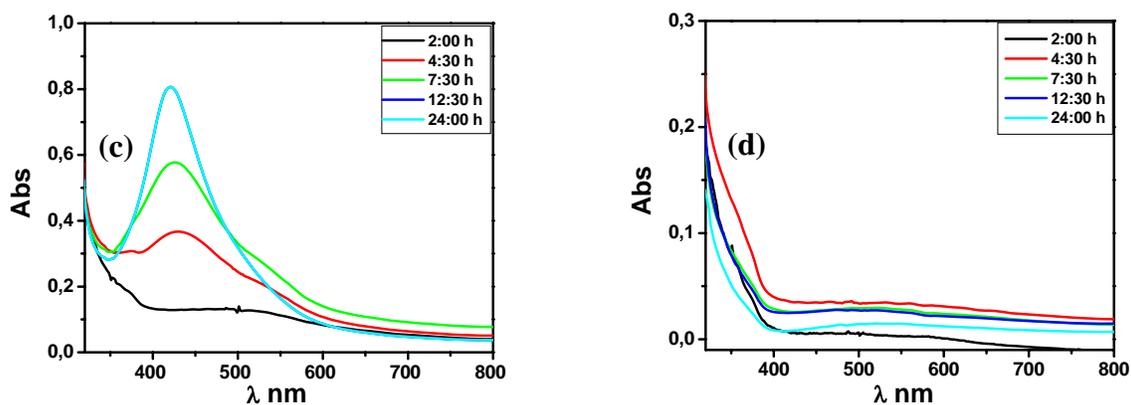
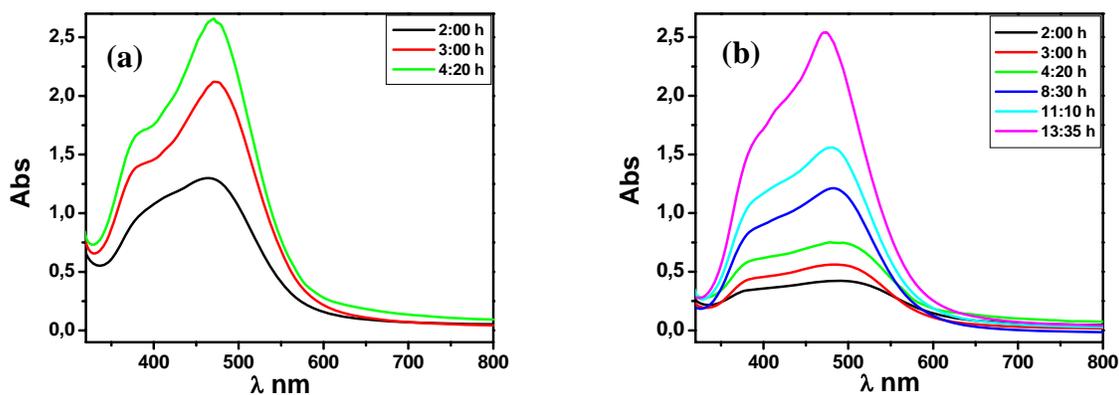


Fig. 3-10 Espectros de absorção das amostras tratadas termicamente para quatro concentrações de AgNO_3 , ($1,39 \times 10^{-3}$; $6,93 \times 10^{-4}$; $3,46 \times 10^{-4}$ e $1,73 \times 10^{-4}$ mol/L para a; b; c e d, respectivamente).

A posição espectral do máximo de absorção em cada amostra tratada no forno não varia com a concentração de nitrato adicionado na matriz polimérica. Isto indica que não há dependência do diâmetro da NP de prata com a concentração de nitrato de prata adicionado na matriz nem variação no índice de refração do polímero.

As Fig.3-11 (a), (b), (c) e (d) mostram espectros de absorção óptica com concentrações distintas submetidas à irradiação de luz ultravioleta. O intervalo de tempo de excitação das amostras foi de 2 horas a 13 horas e 35 minutos, conforme indicado na figura. Para essas medidas nota-se que, há dois picos de absorção óptica. Este perfil, observado com bastante nitidez nesse tipo de tratamento, não é observado nos espectros da Fig. 3-10.



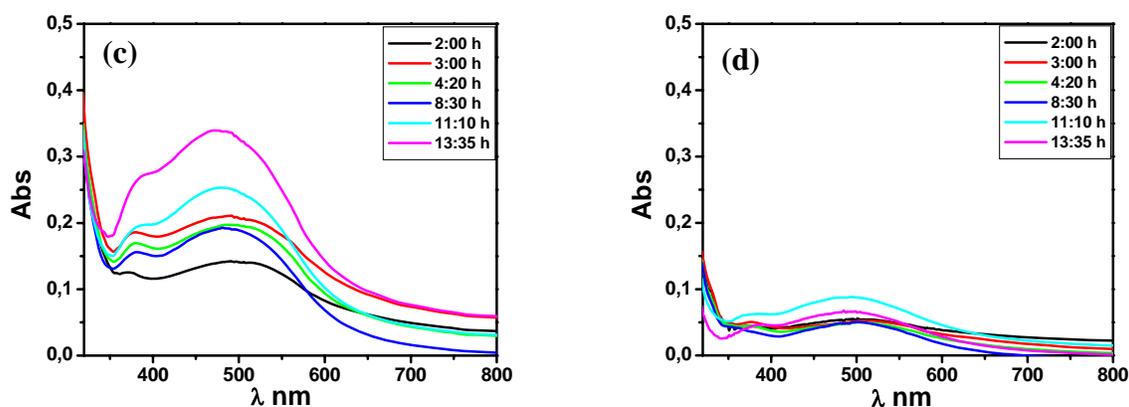


Fig. 3-11 Espectros de absorção das amostras tratadas por irradiação ultravioleta para quatro concentrações de AgNO_3 ($1,39 \times 10^{-3}$; $6,93 \times 10^{-4}$; $3,46 \times 10^{-4}$ e $1,73 \times 10^{-4}$ mol/L para a; b; c e d respectivamente).

A dupla banda espectral observada nas amostras irradiadas com ultravioleta pode ser produzida devido à morfologia das NP ou ao crescimento de partículas esféricas com duas distribuições de tamanhos. Isto só pode ser confirmado utilizando-se MET já que a região espectral de absorção sugere tamanho de NP dentro da faixa de execução da técnica.

Podemos observar que há uma diferença espectral entre as amostras crescidas no forno e as crescidas por irradiação ultravioleta. Analisando-se o tempo de permanência das amostras em cada tratamento, podemos notar que as NP crescidas por irradiação de luz ultravioleta são nucleadas muito rapidamente em relação as NP crescidas por aquecimento.

Os gráficos da Fig. 3-12 (a) e (b) mostram dois espectro de absorção óptica de uma amostra que foi submetida ao tratamento por irradiação ultravioleta até a amostra atingir sua estabilidade, ou seja, não haver nenhuma variação espectral. Em preto temos um tempo intermediário e em vermelho o tempo máximo.

Na Fig. 3-13 temos a sobreposição de dois espectros um obtido por irradiação e o outro por aquecimento para a comparação da dinâmica de crescimento das NP.

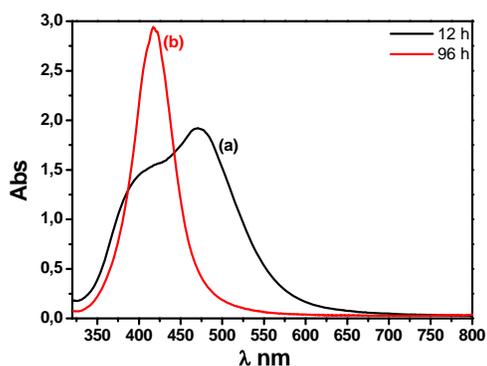


Fig. 3-12 Espectro de absorção da amostra, cuja concentração de AgNO_3 utilizada para a formação de NP foi de $6,93 \times 10^{-4}$ mol/Litro. Os dois espectros foram obtidos utilizando-se amostras cuja nucleação de NP foi feita por irradiação UV.

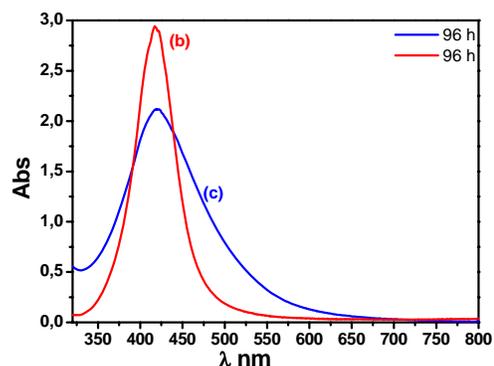


Fig. 3-13 Comparação entre os espectros de absorção de amostras preparadas nas mesmas condições da amostra da figura 3-10 (b). Uma das amostras foi tratada por aquecimento (em azul) e a outra foi tratada por irradiação UV (em vermelho).

Na Fig. 3-12 podemos notar a mudança na estrutura de banda da mesma amostra submetida a um tempo de tratamento mais longo. Isto sugere mudanças estruturais em função do tempo de tratamento por irradiação. Entretanto, irradiando a amostra por um tempo relativamente longo, ou seja, bem acima do tempo mostrado na Fig. 3-12 (b), não se observa mudanças na estrutura de banda. Isto é um indicativo de que o número de NP se estabiliza após 96 horas de irradiação. A espessura da amostra analisada foi de 1,0 mm e a lâmpada de UV utilizada possui uma potência de 4 W e frequência de 60 Hz.

A mesma banda espectral da amostra da Fig. 3-12 (b) foi utilizada para comparar com a banda espectral de uma outra amostra que foi produzida nas mesmas condições. Porém o tratamento utilizado para o crescimento de NP de prata na amostra da figura 3-13 (c) foi um tratamento térmico a 80°C , com o mesmo tempo de tratamento da amostra irradiada. Observa-se que, para as amostras tratadas termicamente o perfil espectral não sofre mudanças no que diz respeito à região de máxima absorção sendo esta, exatamente na mesma região de absorção das amostras tratadas por irradiação com UV no momento em que elas atingem sua estabilidade. Entretanto, a banda de absorção é muito mais estreita no final do tratamento por irradiação de UV indicando uma maior homogeneidade no tamanho das NP produzidas. Isto indica que, o método óptico é o mais eficiente já que, o tempo de tratamento é relativamente curto e a homogeneidade

das NP é superior ao método de tratamento térmico. Para a confirmação dessa hipótese, foram obtidas imagens de MET da amostra da Fig 3-12 (a) e (b) com o objetivo de se confirmar a evolução da dispersividade da amostra em função do tempo de tratamento. As micrografias dessas amostras estão apresentadas nas Fig 3-14 (a), (b) e na Fig 3-15 (a) e (b).

As imagens apresentadas nas Fig 3-14 (a) e (b) foram obtidas por MET de uma amostra preparada com uma concentração de $6,93 \times 10^{-4}$ mol/L de nitrato de prata na matriz polimérica. Em (b) podemos observar partículas de tamanhos distintos conforme mostra o histograma da figura 3-14 (c). Estas partículas foram crescidas na matriz polimérica após sua cura, utilizando uma lâmpada ultravioleta para induzir o crescimento das NP de prata observadas o tempo de exposição foi de 12 horas.

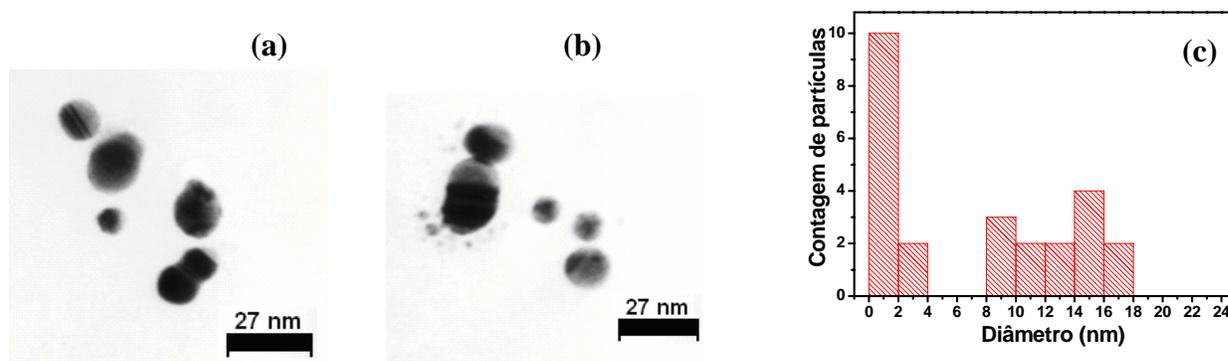


Fig. 3-14 (a) e (b) MET de duas regiões contendo NP de prata crescidas na amostra de concentração $6,93 \times 10^{-4}$ mol/L de nitrato de prata após irradiação de 12h, cujo, espectro de absorção é mostrado na Fig. 3-12 (a). (c) O histograma das NP da amostra (a) é mostrado nesta mesma figura com duas distribuições de partículas centradas em 2 e 13 nm.

Observando o espectro de absorção dessas amostras podemos notar a formação de duas bandas de absorção uma em 420 nm e outra em 470 nm que poderiam estar associadas à forma das NP produzidas ou, a dois tamanhos de NP com a mesma estrutura morfológica. Pelas imagens podemos concluir que, a formação de dupla banda no espectro de absorção óptica mostrado na Fig. 3-12 (b) está relacionada a dois tamanhos de NP devido ao tempo de tratamento utilizado.

As imagens que se seguem foram obtidas por MET da amostra cujo espectro de absorção óptica é mostrado nas Fig. 3-12 (b) e 3-13 (b). Estas amostras foram tratadas durante 96 horas por irradiação ultravioleta.

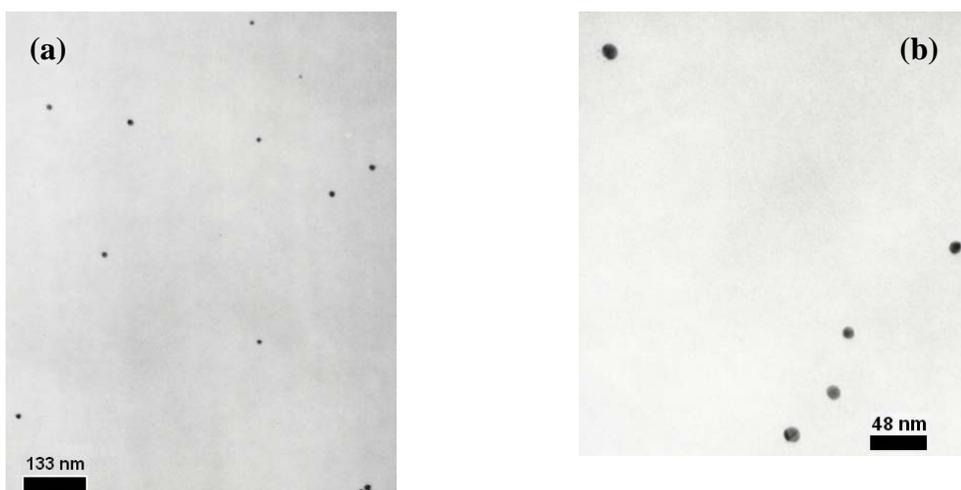


Fig. 3-15 (a) e (b) MET das NP de prata crescidas na amostra de concentração 6.93×10^{-4} mol/L de nitrato de prata após irradiação durante 96h. O espectro de absorção correspondente é mostrado nas Fig. 3-12 (b) e Fig. 3-13 (b).

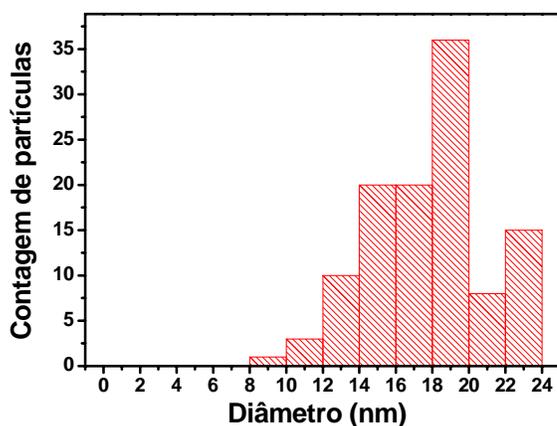


Fig. 3-16 Histograma das NP mostradas na figura 3-15 (a) e (b). A média encontrada foi de $17 \text{ nm} \pm 3$.

Podemos notar pelas micrografias e pelo histograma que após a amostra ter sido submetida a um tempo de tratamento por irradiação ultravioleta durante 96 h ocorreu um estreitamento na curva de dispersividade das NP, além de se obter NP com um único tamanho médio.

Comparando as imagens mostradas nas Fig. 3-14 (a) e (b) com as mostradas em Fig. 3-15 (a) e (b), podemos notar que as NP que foram produzidas pelo tratamento UV a 96 horas atingiram uma maior homogeneidade conforme o histograma das figuras 3-14 (c) e 3-16. Este resultado corrobora com a observação do espectro de absorção para a mesma amostra.

Em todos os campos observados as NP se apresentam em uma separação razoável umas das outras indicando um pequeno fator de preenchimento.

3.5- Caracterização óptica não linear preliminar

3.5.1- Determinação da estabilidade das NP de prata

A Fig. 3-17 mostra uma seqüência de medidas ópticas para a verificação da foto-estabilidade da amostra quando submetida a pulsos de irradiação laser a diferentes intensidades de bombeamento.

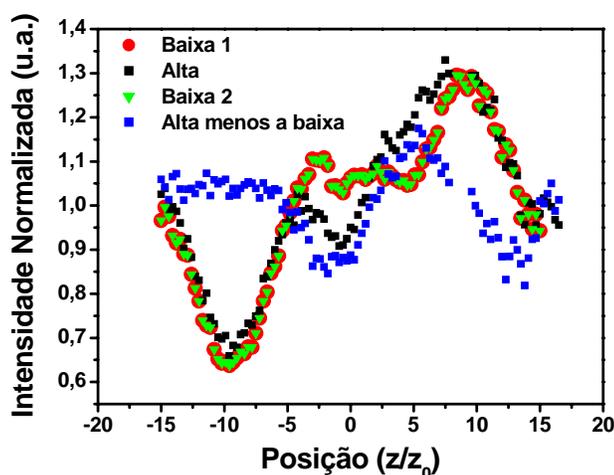


Fig. 3-17 Medidas de Z-Scan para a amostra cujo espectro de absorção foi mostrado na figura 3-12 (b) e 3-13 (b).

As medidas foram feitas utilizando-se a técnica de Z-Scan [She. 1990] que consiste em fazer a amostra transladar-se ao longo de um feixe laser passando por uma posição onde o feixe é focalizado devido à ação de uma lente convergente antes da amostra. Esta técnica mede basicamente variações do perfil do feixe transmitido através da amostra. Analisando-se estas variações podemos extrair o índice de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção de dois fótons, α_2 .

As medidas foram feitas inicialmente em baixa intensidade em seguida em alta intensidade e novamente em baixa. Esta seqüência é representada na Fig. 3-17 pelos pontos vermelho, preto, verde respectivamente, sendo a curva azul a subtração da medida a alta intensidade com uma das medidas a baixa intensidade resultando na curva utilizada para o cálculo de n_2 . Estas medidas

serviram para mostrar que a amostra apresenta uma boa fotoestabilidade e não linearidade. Entretanto, trata-se de uma medida preliminar que ainda não permite um estudo qualitativo das propriedades não lineares.

3.6-Conclusões e perspectivas

Analisando-se os espectros de absorção óptica foi possível compreender de maneira indireta a dinâmica de crescimento das NP de prata. Dois métodos de tratamento. Por MET pudemos evidenciar diretamente a dinâmica de crescimento de uma amostra tratada por irradiação ultravioleta. Observamos também que com um tempo mais longo de exposição da amostra à irradiação ultravioleta, a dupla banda formada no início do tratamento vai se deslocando para a região de maior energia na janela espectral. Em conseqüência, a dupla banda torna-se uma única banda exatamente na região de absorção das amostras submetidas ao tratamento térmico, com a característica de ser uma banda mais estreita e mais intensa em um tempo muito menor que as crescidas por aquecimento. Isto indica uma pequena dispersão de tamanhos das NP para as amostras tratadas por irradiação.

Este trabalho apresenta algumas novidades no que diz respeito à síntese de NP metálicas em matriz polimérica, pois as matrizes que têm sido discutidas na literatura são em sua grande maioria produzidas a partir de estruturas poliméricas que não sofrem policondensação tais como PVA, PVP, PMMA. Usualmente as amostras são produzidas na forma de filmes finos resultantes da secagem desses polímeros, e não, de reação de policondensação, de modo que isto não confere a estes materiais uma boa resistência mecânica. Com o poliéster ortoftálico utilizado neste trabalho foi possível produzir amostras partindo de uma reação de policondensação a temperatura ambiente não se limitando a filmes finos. Além disso, as amostras podem ser moldáveis. A síntese das NP no interior dos polímeros não possui etapas muito complexas, facilitando a obtenção das amostras com uma razoável monodispersividade sem a necessidade de substrato.

As medidas preliminares indicaram que as amostras produzidas possuem propriedades não lineares, isto abre possibilidades para aplicações no campo de produção de componentes ópticos. Por exemplo, sendo os precursores químicos de síntese das NP metálicas sensíveis a luminosidade, pode utilizar este material para estudos de fotolitografia.

Em trabalhos posteriores faremos estudos de óptica não linear utilizando-se estes materiais e será investigada também a possibilidades de se utilizar estes materiais como sensores químicos de substâncias oxidativas.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

4.1-Conclusões e perspectivas

Os esforços empregados para a obtenção de laser de corante em meios espalhadores com limiar laser menor não resultaram nos resultados desejados. O pesquisador Elezzabi e colaboradores publicaram um trabalho bem sucedido na mesma época em que o nosso estava sendo desenvolvido [Dic. 2005]. A abordagem desse grupo diferia da nossa, pois enquanto utilizávamos partículas dielétricas para espalhar luz e NP metálicas para gerar o efeito de campo local nas moléculas de corante, eles utilizaram apenas NP de prata maiores que serviam como centros espalhadores e formadores do efeito de campo local. Além disso, realizaram o experimento em meio líquido (etanol).

Dando continuidade a este trabalho, aproveitando o conhecimento adquirido e vamos crescer nanopartículas de prata de 50 nm em um polímero com corante laser para estudar um sistema análogo ao investigado pelo grupo canadense, só que no estado sólido.

No que diz respeito aos processos de formação de nanocascas metálicas para estudos de óptica não linear, obtivemos êxito em três das quatro etapas de formação deste nanocompósito: controle das dimensões e dispersividade do caroço de sílica, funcionalização do caroço de sílica e formação das nanoilhas. A quarta etapa na qual se busca obter a coalescência das nanoilhas que conseqüentemente resultaria na formação da nanocasca ainda não foi completada. Em trabalhos futuros pretendemos realizar esta última etapa e ainda, pretendemos estudar a formação de nanocascas para outros metais, tais como níquel e cobalto que, além de apresentarem propriedades ópticas não lineares apresentam também propriedades magnéticas.

O crescimento de NP metálicas em poliéster ortoftálico (POF) mostrou que este material nanoestruturado é bastante promissor. Não há na literatura trabalhos que reportem síntese de NP metálicas em poliéster ortoftálico. Este material apresenta uma excelente qualidade óptica com ótima resistência mecânica. Medidas preliminares de caracterização óptica indicaram que este nanocompósito apresenta uma alta resposta não linear. Sendo assim o próximo passo é fazer toda a caracterização óptica deste material. Sabendo-se que podemos induzir o crescimento de NP de prata no POF irradiando-se a amostra com luz, faremos estudos de litografia utilizando-se luz laser focalizada. Faremos também estudos do crescimento de NP de outros metais.

4.2-Bibliografia

[Bal. 1996B] R. M. Balachandran e N. M. Lawandy, Understanding Bichromatic Emission from Scattering Gain Media, *Opt. Lett.* 21, 1603, 1996.

[Bal. 1997] R. M. Balachandran e N. M. Lawandy, Theory of Laser Action in Scattering Gain Media, *Opt. Lett.* 22, 319, 1997.

[Bal1. 1996A] R. M. Balachandran, D. P. Pacheco e N. M. Lawandy, Laser Action in Polymeric Gain Media Containing Scattering Particles, *Applied Optics*, 35, 4, 1996.

[Bel. 2001] W. C. Bell e M. L. Myrick, Preparation and Characterization of Nanoscale Silver Colloids by Two Novel Synthetic Routes, *J. Coll. Inter. Sci.* 242, 300, 2001.

[Cha. 1998] P. Chakraborty, Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials, *J. Mat. Sci.* 33, 2235, 1998

[Dan. 2004] M-C. Daniel e D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104, 293, 2004.

[Dic. 2005] G. D. Dice, S. Mujumdar e A. Y. Elezzabi, Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticles-dye random laser, *App. Phy. Letters*, 86, 131105, 2005.

[Duf. 1993] D. G. Duff and M. Baiker', A New Hydrosol of Gold Clusters. 2. A Comparison of Some Different Measurement Techniques, *Langmuir*, 9, 2310, 1993.

[Esm. 2004] P. Esmekal, In-situ study of Ag nanoparticle hydrosol optical spectra evolution during laser ablation/fragmentation, *Appl. Phys. A*, 79, 1307, 2004

[Hay. 2001] C. L. Haynes e R. P. Van Duyne, Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5599, 2001.

[Hir. 2003A] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle e N. J. Halas, Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *PNAS*, 100, 13549, 2003.

[Hir. 2003B] L. R. Hirsch, J. B. Jackson, A. Lee, N. J. Halas e J. L. West, A Whole Blood Immunoassay Using Gold Nanoshells, *Anal. Chem.*, 75, 2377, 2003.

[Joh. 1972] P. B. Johnson e R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B*, 6, 12, 1972.

[Joh. 1996] S. John e G. Pang, Theory of Lasing in a Multiple-Scattering Medium, *Phys. Rev. A*, 54, 4, 1996.

[Kam. 1998] P. V. Kamat, M. Flumiani, e G. V. Hartland, Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation, *J. Phys. Chem.* , 102, 3123, 1998.

[Kar. 2005] B. Karthikeyan , J. Thomas e R. Philip, Optical nonlinearity in glass-embedded silver nanoclusters under ultrafast laser excitation, *Chem. Phys. Lett.*, 414 346, 2005.

[kit. 1978] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, ed. 5°, 1978.

[Kor. 2004] A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten, e G. Mills, Polymer-Initiated Photogeneration of Silver Nanoparticles in SPEEK/PVA Films: Direct Metal Photopatterning, *J. Am. Chem. Soc.* , 126, 10, 2004.

[Law. 1994] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes e E. Sauvain, Laser Action in Strongly Scattering Media, *Nature*, 368, 435, 1994.

[Lee. 1982] P. C. Lee e D. Meisel, Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols, *J. Phys. Chem.* , 86, 3391, 1982.

[Lim. 2001] M. H. Lim, D. G. Ast, *Adv. Mater.* 13, 718, 2001.

[Mar. 1990] J. Martorell e N. M. Lawandy, Observation of Inhibited Spontaneous Emission in a Periodic Dielectric Structure, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1877, 1990.

[Mar. 1991] J. Martorell e N. M. Lawandy, Spontaneous Emission in a Disordered Dielectric Medium, *Phys. Rev. Lett.* 66, 887, 1991.

[Mar. 1996] J. Martorell, R. M. Balachandran e N. M. Lawandy, Radiative Coupling Between Photonic Paint Layers, *Opt Lett.*, 21, 4, 1996.

[Mb. 2003] Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. van Sittert, J. M. Nedeljkovic', V. Djokovic', and A. S. Luyt, Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites, 15, 5019, 2003.

[Mur. 2000] C. B. Murray e C. R. Kagan e M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* , 30, 545, 2000.

[Nar. 2005] L. P. Naranjo, O. L. Malta, P. A. Santa Cruz, L. R. P. Kassab, C. B. Araújo, Enhancement of Pr^{3+} Luminescence PbP- GeO_2 Glasses Containing Silver Nanoparticles, *App. Phys. Lett.* 87, 221904, 2005.

[Old. 1998] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott e N. J. Halas, Nanoengineering of Optical Resonances, *Chem. Phys. Lett.* , 288, 243, 1998.

[Pha. 2002] T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, e T. Randall Lee, Preparation and Characterization of Gold Nanoshells Coated with Self-Assembled Monolayers, *Langmuir*, 18, 4915, 2002.

[Pol. 2004] R. C. Polson e Z. V. Vardeny, Random lasing in human tissues, *App. Phy. Lett.* 85, 1289, 2004.

[Por. 2005] S. Porel, S. Singh, S. S. Harsha, D. N. Rao e T. P. Radhakrishnan, Nanoparticle-Embedded Polymer: In Situ Synthesis, Free-Standing Films with Highly Monodisperse Silver Nanoparticles and Optical Limiting, *Chem. Mater.*, 17, 9, 2005.

[Rav. 2003] P. Raveendran, J. Fu, e S. L. Wallen, Completely Green Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 13940, 2003.

[Ros. 1999] V. M. Rosa e M. I. Felisberti, Modificação de resina de poliéster insaturado com poli(organoossiloxanos), Tese, Campinas, 1999.

[She. 1990] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, 26, 760 1990.

[Shi 2005] W. Shi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, e P. N. Prasad, Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance, *Langmuir*, 21, 1610, 2005.

[Sol. 1982] T. W. G. Solomons, *Química Orgânica*, Ed. LTC, 1º 1982.

[Som. 1999] G. Somasundaram e A. Ramalingam, Laser Gain Studies of Rhodamine 6G Dye Doped Polymer Laser, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 36, 310, 1999.

[Sou. 1998] R. E. Southward, C. M. Boggs, D. W. Thompson e A. K. St. Clair, Synthesis of Surface-Metallized Polyimide Films via in Situ Reduction of (Perfluoroalkanoato) silver (I) Complexes in a Poly(amic acid) Precursor, *Chem. Mater.*, 10, 1408, 1998.

[Sto. 1968] W Stöber, A. Fink e E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Ranger, *J. Coll. Inter. Sci.* 26, 62, 1968.

[Sus. 2000] Sushil Mujumdar e H. Ramachandran, Spectral Features in Emissions from Random Amplifying Media, *Optics Communications*, 176, 31, 2000.

[Vav. 2003] P. Vaveliuk, A. M. de Brito Silva, e P. C. de Oliveira, Model for Bichromatic Laser Emission from a Laser Dye with Nanoparticle Scatterers, *Phys Rev A.* 68, 013805, 2003.

[War. 2004] D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds; T. R. Webb, *Toxicol. Sci.*, 77, 117, 2004.

[www. 2005] www.solgel.com, acessado 04/10/2005