

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SOLUÇÃO AQUOSA,
TRANSFERÊNCIA PARA OUTROS SOLVENTES ORGÂNICOS E AVALIAÇÃO
DE SUA ESTABILIDADE EM DIFERENTES MEIOS ORGÂNICOS**

Karen Regina Amaro Moreira

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SOLUÇÃO AQUOSA,
TRANSFERÊNCIA PARA SOLVENTES ORGÂNICOS E AVALIAÇÃO DE SUA
ESTABILIDADE EM DIFERENTES MEIOS ORGÂNICOS**

Karen Regina Amaro Moreira
Química Industrial

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2018

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadores: Prof. Dr. Tarso Benigno Ledur Kist

Dr. Klester dos Santos Souza

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Profa. Dra. Jacqueline Arguello da Silva

Profa. Dra. Tânia Maria Haas Costa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho as pessoas que sempre estarão guardadas no meu coração: meu filho Matheus, minha mãe Regina (in memoriam) e minha vó Rosina (in memoriam).

*“Pra quem tem pensamento forte, o impossível é só questão de opinião.”
(Chorão)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo apoio, em especial ao meu filho e ao meu marido, pela força e pela compreensão nos momentos de ausência. Aos amigos, colegas e familiares que compartilharam comigo esta conquista.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, aos meus coorientadores Prof. Dr. Tarso Benigno Ledur Kist e o Dr. Klester dos Santos Souza pela disponibilidade, acompanhamento e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Nanotecnologia e Nanopartículas Metálicas	19
3.2	Nanopartículas de Ouro: síntese e estabilidade.....	21
3.3	Propriedade óptica das nanopartículas de ouro.....	28
3.4	Transferência de fase aquosa para fase orgânica	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Procedimentos	38
4.1.1	<i>Síntese de Nanopartículas de Ouro.....</i>	39
4.1.2	<i>Cálculo da quantidade de reagentes PEG-SH e DDT utilizada para transferência de fase</i>	40
4.1.3	<i>Transferência das AuNPs da fase aquosa para a fase orgânica..</i>	42
4.2	Caracterização	43
4.2.1	<i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....</i>	43
4.2.2	<i>Espalhamento Dinâmico de Luz.....</i>	44
4.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Síntese de AuNPs.....	46
5.2	Transferência das AuNPs da fase aquosa para a fase orgânica	51
5.3	Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs	61
5.3.1	<i>Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs funcionalizadas com PEG-SH.....</i>	61

5.3.2	<i>Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs funcionalizadas com DDT</i>	63
5.4	Troca de Solventes	64
6	CONCLUSÕES.....	69
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** Copo de *Lycurgo*. 20
- Figura 3.2** Mecanismo de síntese de nanopartículas metálicas: (A) Moléculas do precursor em solução aquosa (solvatação); (B) Núcleo sólido e estável (nucleação); (C) Nanopartículas formada pela adição de reagentes (crescimento e não agregados); (D) moléculas aglomeradas ou agregadas; (E) fusão das moléculas. 23
- Figura 3.3** Energia de interação das partículas (V_T) em função da distância entre elas (h), mostrando a barreira de coagulação (potencial total de interação) é resultante das interações de van der Waals e eletrostática. 25
- Figura 3.4** Representação esquemática da estabilização estérica. A estabilidade é dada por forças de repulsão estérica, constituída por nanopartículas que possuem moléculas de polímeros ou surfactantes em suas superfícies. 25
- Figura 3.5** Representação esquemática do mecanismo de estabilização eletroestérico. 26
- Figura 3.6.** (A) Espectro de absorção da solução de AuNPs com as partículas estabilizadas, absorção máxima em torno de $\lambda = 520$ nm. (B) Espectro de absorção da solução de AuNPs com as partículas agregadas exibindo uma nova banda próxima a 650 nm. 28
- Figura 3.7.** Diagrama esquemático que ilustra o plásmon da superfície localizada em uma superfície de nanopartículas. 30
- Figura 3.8.** Espectros de absorção de AuNPs do tipo esféricas com diâmetro de 9, 22, 48, e 99 nm. A banda larga corresponde à ressonância de plásmon de superfície. 31
- Figura 3.9.** (A) Dodecanetiol reveste a AuNPs fornecendo estabilização deixando-as (B) dispersas em solução. 37
- Figura 4.1.** Fluxograma da parte experimental praticada neste trabalho. 38
- Figura 4.2.** Esquema da síntese de AuNPs. Foram caracterizadas as AuNPs presentes em (1) e (4). 40
- Figura 5.1.** Espectro das amostras de AuNPs1 com o valor máximo da absorbância (A_{RSPL}) em: (1) $\lambda = 520$ nm; (2) $\lambda = 521$ nm e (3) $\lambda = 521$ nm. 47

Figura 5.2. Espectro das amostras de AuNPs1 com o valor máximo da absorvância (Abs_{RPSL}) em: (1) $\lambda = 525$ nm; (2) $\lambda = 526$ nm e (3) $\lambda = 526$ nm...	49
Figura 5.3. Imagem MET das AuNPs e seus respectivos histogramas do diâmetro.	50
Figura 5.4. Histogramas obtidos a partir das medidas de DLS para as amostras, em solução aquosa, de AuNPs1 e AuNPs2.	50
Figura 5.5. Transferência das AuNPs da fase aquosa (parte superior) para a fase orgânica, contendo clorofórmio e DDT. Fotografias do sistema bifásico durante (A) e após (B) a transferência da solução aquosa para o clorofórmio.	53
Figura 5.6. Histogramas DLS das amostras AuNPs1 e AuNPs2 em $CHCl_3$...	56
Figura 5.7. Espectro de absorção da transferência das AuNPs1 da solução aquosa para CH_2Cl_2	57
Figura 5.8. Espectro eletrônico da transferência das AuNPs2 da solução aquosa para CH_2Cl_2 . Apresentando $Abs_{RPSL} = 1,17913$ em $\lambda = 530$ nm.	58
Figura 5.9. Histograma DLS da AuNPs2 em CH_2Cl_2	59
Figura 5.10. Representação de como o índice de refração do solvente influencia na Abs_{RPSL} das AuNPs.	60
Figura 5.11. Espectro de absorção do teste de agregação das (1) AuNPs1 e (2) AuNPs2 com (A) solução de AuNPs sem PEG-SH; (B) solução de AuNPs com $0,23$ moléculas / nm^2 PEG-SH; (C) solução de AuNPs com $0,23$ moléculas / nm^2 PEG-SH + $500 \mu L$ de KCl $1 mol.L^{-1}$	62
Figura 5.12. Espectro de absorção da solução AuNPs1, antes da transferência e após a transferência para o solvente orgânico.....	63
Figura 5.13. Espectro de absorção da solução AuNPs2, antes da transferência e após a transferência para o solvente orgânico.....	64
Figura 5.14. Espectro de absorção da solução AuNPs em solvente orgânico.	65
Figura 5.15. Histograma obtido a partir da análise DLS das AuNPs2 em álcool benzílico.	67
Figura 5.16. Espectro de absorção das AuNPs2 redispersas em álcool benzílico: 1 dia após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 1,19127$ no $\lambda = 544$ nm; 30 dias após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 0,99816$ no $\lambda=544$ nm. 45 dias após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 0,51282$ no $\lambda=544$ nm.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1. Quantidades de PEG-SH e dodecanotiol (DDT) necessárias para que ocorra a transferência.....	42
Tabela 5-1. Dados do espectro absorção em triplicata da amostra AuNPs1 da síntese.....	47
Tabela 5-2. Dados do espectro de absorção em triplicata da amostra AuNPs2 da síntese.....	48
Tabela 5-3. Tamanho do diâmetro médio encontrado das AuNPs utilizando diferentes métodos analíticos.....	51
Tabela 5-4. Eficiência da transferência das AuNPs.....	55
Tabela 5-5. Parâmetros dos solventes orgânicos usados na transferência de fase das AuNPs.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abs_{RPSL}	Absorbância de ressonância de plásmon de superfície localizada
A_T	Área total
AuNPs	Nanopartículas de ouro
C_{AU}	Concentração de ouro
CH_2Cl_2	Diclorometano
$CHCl_3$	Clorofórmio
cm	Centímetro
C-S	Ligação carbono-enxofre
d	Diâmetro
DDT	Dodecanethiol
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DLVO	Derjaguin-Landau- Verwey- Overbeek
DMSO	Dimetilsulfóxido
g/cm^3	grama por centímetro cúbico
h	Hora
$HAuCl_4$	Ácido cloroáurico de ouro
HCl	Ácido clorídrico
He-Ne	Hélio-Neônio
KCl	Cloreto de potássio
m	Metro
MET	Microscopia eletrônica de transmitância
mL	Mililitro
$mmol^{-1}$	milimol por litro
η	Índice de refração
nm	Nanômetro
nm^2	nanômetro quadrado
°C	graus Celsius
PEG-SH	Polietilenoglicol tiolado
pH	Potencial hidrogeniônico
RPLS	Ressonância de plásmon localizado de

-SH	superfície
THF	Tiol
TOAB	Tetrahidrofunano
UV-Vis	Brometo de tetraoctilamônio
λ	Ultravioleta-visível
λ_0	Comprimento de onda
ρ	Comprimento de onda inicial
μm	Densidade
μmolL^{-1}	Micrometro
μL	micromol por litro
	Microlitro

RESUMO

O objetivo deste estudo foi sintetizar nanopartículas de ouro (AuNPs) em meio aquoso, transferí-las para diferentes meios orgânicos, e avaliar sua estabilidade (não-agregação) nesses meios, com o intuito de otimizar a exploração de suas propriedades ópticas. Foi utilizado o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como precursor de ouro metálico em meio aquoso e fez-se a transferência para clorofórmio (CHCl_3) e diclorometano (CH_2Cl_2). Como agente de transferência, utilizou-se o polietilenoglicol tiolado (PEG-SH) junto com o dodecanotiol (DDT). O PEG-SH foi adicionado na fase aquosa para evitar a agregação das AuNPs, assim como em fase orgânica, o DDT foi adicionado como agente estabilizador, pois sua cadeia alifática promove interações hidrofóbicas entre as partículas. Avaliou-se dois diâmetros médios de nanopartículas. A eficiência de transferência e a distribuição de tamanho das AuNPs foram estudadas utilizando a espectroscopia UV-Vis, espalhamento dinâmica de luz e microscopia eletrônica de transmissão. As nanopartículas denominadas AuNPs1 apresentaram Abs_{RPLS} média de 0,8314 em $\lambda_{\text{médio}} = 521$ nm e as AuNPs2 Abs_{RPLS} média de 1,2643 em $\lambda_{\text{médio}} = 526$ nm. Quando as AuNPs foram transferidas para solventes orgânicos, os espectros de absorção obtidos por UV-Vis apresentaram deslocamento da banda RPLS para o vermelho, em CHCl_3 , $\lambda_{\text{AuNPs1}} = 531$ nm e $\lambda_{\text{AuNPs2}} = 534$ nm; em CH_2Cl_2 , ambas as soluções apresentaram $\lambda = 530$ nm. Este deslocamento é um dos fatores que indicaram a não-agregação das AuNPs. Em DLS, foi confirmada a não-agregação. Em CHCl_3 , as AuNPs1 apresentaram eficiência de transferência de 97,27% e as AuNPs 98,88%, enquanto, em diclorometano, apenas 80,21% das AuNPs foram transferidas. As AuNPs apresentaram ao longo do tempo maior estabilidade em CHCl_3 do que em CH_2Cl_2 . Após a transferência para o CHCl_3 , as AuNPs foram separadas deste solvente e redissolvidas em outros solventes orgânicos com diferentes índices de refração: álcool benzílico, etanol e dimetilsulfóxido (DMSO). As AuNPs permaneceram visivelmente estáveis somente em álcool benzílico, pois nos outros solventes foi observado que a solução coloidal apresentou perda da coloração e por UV-Vis foi verificada a diminuição da banda da RPLS em DMSO e a ausência em etanol.

Palavras-chave: nanopartículas de ouro, transferência de fase, estabilidade.

ABSTRACT

The objective of this study was to synthesize gold nanoparticles (AuNPs) in aqueous media, transfer them to different organic media, and evaluate their stability (non-aggregation) in these media, in order to optimize the exploration of their optical properties. Tetrachlorouric acid was used as the gold precursor in aqueous medium and transferred to chloroform (CHCl_3) and dichloromethane (CH_2Cl_2). As the transfer agent, thiolated polyethylene glycol (PEG-SH) was used along with dodecanethiol (DDT). PEG-SH was added in the aqueous phase to prevent AuNPs from aggregating, as well as in the organic phase, DDT was added as a stabilizing agent because its aliphatic chain promotes hydrophobic interactions between the particles. Two average nanoparticle diameters were evaluated. The transfer efficiency and size distribution of the AuNPs were studied using UV-Vis spectroscopy, dynamic light scattering and transmission electron microscopy. The nanoparticles named AuNPs1 presented mean Abs_{RPLS} of 0,8314 in $\lambda_{\text{medium}} = 521$ nm and the AuNPs2 Abs_{LSPR} mean of 1,2643 in $\lambda_{\text{medium}} = 526$ nm. When the AuNPs were transferred to organic solvents, the absorption spectra obtained by UV-Vis showed red band shift in CHCl_3 , $\lambda_{\text{AuNPs1}} = 531$ nm and $\lambda_{\text{AuNPs2}} = 534$ nm; in CH_2Cl_2 , both solutions showed $\lambda = 530$ nm. This displacement is one of the factors that indicated the non-aggregation of AuNPs. In DLS, non-aggregation was confirmed. In CHCl_3 , AuNPs1 showed transfer efficiency of 97,27% and AuNPs 98.88%, while in dichloromethane only 80,21% of AuNPs were transferred. AuNPs showed greater stability over time in CHCl_3 than in CH_2Cl_2 . After transfer to CHCl_3 , the AuNPs were separated from this solvent and redissolved in other organic solvents with different refractive indexes: benzyl alcohol, ethanol and dimethylsulfoxide (DMSO). The AuNPs remained visibly stable only in benzyl alcohol, because in the other solvents it was observed that the colloidal solution showed a loss of coloration and, by UV-Vis, the reduction of the LSPR band in DMSO and absence in ethanol was verified.

Keywords: gold nanoparticles, phase transfer, stability.

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas plasmônicas estão sendo estudadas devido ao seu potencial óptico, podendo assim ser utilizada para produção de circuitos fotônicos com escalas muito menores do que as usadas atualmente. Possuem capacidade de armazenar dados em interruptores ópticos em nanoescala, fontes de luz, microscópios, ferramentas litográfica e células solares. E aumentam a eficiência e visibilidade de dispositivos fotovoltaicos (De Aberasturi *et al.*, 2015). São empregadas como ferramenta de sensoriamento para a detecção de moléculas biológicas (Barnes *et al.*, 2003; Anker *et al.*, 2008; Blaber *et al.*, 2010).

Neste trabalho será estudada a transferência das nanopartículas de ouro (AuNPs) do meio aquoso para o meio orgânico, usando alcanotiol como agente estabilizador; e o quanto as mesmas são estáveis neste novo meio. As nanopartículas de ouro são conhecidas pela sua coloração avermelhada, pois sua ressonância de plásmon está localizada na faixa do visível. As propriedades de plásmon de partículas nanométricas não dependem apenas do tamanho, mas também do índice de refração do meio em que se encontra (Novo *et al.*, 2008). A atividade óptica das AuNPs em meio orgânico fornecerá outros materiais funcionais, como por exemplo, catalisadores de células de combustíveis (Zhou *et al.*, 2009). Além disso, as AuNPs são excelentes substratos de espectroscopia de dispersão de Raman (Kumar *et al.*, 2003; Alvarez-Puebla *et al.*, 2011).

Os nanomateriais possuem propriedades físico-químicas que dependem da sua morfologia. Atualmente, consegue-se sintetizar nanopartículas metálicas controlando sua forma e tamanho, pois se sabe que as suas propriedades são sensíveis ao grau de agregação das partículas. As propriedades, também, podem sofrer alteração conforme o meio que se encontram, aquoso ou orgânico.

As nanopartículas costumam ser sintetizadas em meio aquoso, devido à facilidade de controle do tamanho, porém é em meio orgânico que a atividade óptica é mais eficaz. A síntese direta em meio orgânico com alcanotiol tem

como desvantagem a falta de controle do tamanho e na morfologia das partículas nanométricas (Balasubramanian *et al.*, 2001; Lista *et al.*, 2014). Estudos mostram que a distribuição do tamanho e o tamanho das partículas permanecem praticamente inalterados com a transferência (Si *et al.*, 2007). No entanto, ao invés de desenvolver novas rotas se faz a transferência de fase, usando-se um ligante (Lista *et al.*, 2014). Os ligantes são efetivos na transferência de fase em uma gama limitada de tamanho de nanopartículas. O uso de ligantes muitas vezes requer uma transferência de fase ou a transferência de fase em si é necessária para uma determinada aplicação, como a catálise na síntese orgânica. Os alcanotióis, por exemplo, são ligantes utilizados como agentes estabilizadores na transferência de fase das nanopartículas. A estabilidade e a tendência de formar agregados são os principais problemas das nanopartículas. Os agentes estabilizadores devem ser usados para separar estericamente as partículas individuais ou para aumentar a carga da superfície (Karg *et al.*, 2011).

Neste estudo foram utilizados os agentes estabilizadores polietilenoglicol tiolado (PEG-SH) e dodecanotiol (DDT), sem variação de quantidade de ambos os reagentes na transferência de AuNPs de tamanhos diferentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de ouro em meio aquoso, transferir as AuNPs para diferentes meios orgânicos, e avaliar sua estabilidade (não-agregação) nesses meios, com o intuito de otimizar a exploração de suas propriedades ópticas.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo deste trabalho, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- i. Sintetizar nanopartículas de ouro em meio aquoso;
- ii. Identificar a quantidade de agentes estabilizadores necessária para estabilizar as AuNPs de modo a não agregarem na transferência da fase aquosa para a fase orgânica.
- iii. Separar as AuNPs do solvente orgânico inicial;
- iv. Redispersar em outros solventes orgânicos;
- v. Avaliar a estabilidade no novo solvente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve análise dos estudos mais importantes encontrados na literatura, a respeito das nanopartículas de ouro e o motivo pelo qual essas partículas são consideradas nanopartículas plasmônicas. Além disso, será abordada a importância da transferência das nanopartículas de ouro em fase aquosa para solventes orgânicos.

3.1 Nanotecnologia e Nanopartículas Metálicas

A Nanotecnologia é uma das áreas de pesquisa que mais desperta interesse em Ciência e Engenharia no século XXI (Burt e Senanayake, 2016), pois se refere ao estudo de sistemas físicos que fornecem informações em escala nanométricas (10^{-9} m), ou seja, um bilhão de vezes menor do que um metro. Com o aumento do conhecimento, tem-se desenvolvido materiais que atendem às necessidades da Ciência e da Tecnologia. Portanto, a Nanotecnologia estuda projetos, caracterizações, produções e aplicações de sistemas e componentes em nanoescala (Wei *et al.*, 2001).

Pesquisadores afirmam que a fabricação de nanomateriais já era realizada séculos antes de Cristo, porém não havia conhecimento da composição e das propriedades dos materiais (Freestone *et al.*, 2007; Hutchings *et al.*, 2008; Walters e Parkin, 2009). O objeto mais antigo que se conhece que utilizou nanopartículas é o *Lycurgus Cup*, um copo do século IV, fabricado na Roma Antiga, que retrata a morte do rei Licurgo, Figura 3.1 (Freestone *et al.*, 2007). O objeto tem a particularidade de exibir dicroísmo vermelho-verde. A cor visualizada dependendo do ângulo com que a luz se faz incidir. O copo é vermelho em luz transmitida, quando a luz incide a partir do seu interior e verde opaco na luz refletida, se a luz incidir a partir do exterior (Walters e Parkin, 2009). A variação de cor surge das pequenas quantidades de nanopartículas de Au / Ag, incorporadas no vidro, que têm uma capacidade de colorir objetos mesmo em concentrações muito baixas, 40 ppm de ouro e

300 ppm de prata (Freestone *et al.*, 2007; Hutchings *et al.*, 2008), e com eficiência de espalhamento e absorção de luz, resultando em cores distintas e brilhantes. Apenas em 1990 foi possível perceber, por intermédio de uma análise a fragmentos de objeto, que por detrás deste intrigante comportamento ótico do Copo de Licurgo se encontra nanotecnologia. Constatou-se que o mesmo resulta da impregnação no vidro de partículas de prata e ouro com dimensões não superiores a 50 nanômetros.



Figura 3.1 Copo de *Lycurgo*.
Fonte: Freestone *et al.*, 2005

Nanopartículas são definidas como aquelas que possuem uma dimensão menor que 100 nm (Davies, 2001; Friedlander e Pui, 2004), apresentam tamanhos muito menores que o comprimento de onda da luz visível, portanto aumenta a quantidade de átomos presentes na superfície.

Michael Faraday, no século XIX foi o primeiro pesquisador que divulgou estudos sobre a síntese e propriedades ópticas de soluções de nanopartículas metálicas (Brust *et al.*, 1994). A partir desse trabalho, iniciaram os estudos de outros métodos para síntese destas nanopartículas afim de pesquisar suas propriedades físico-químicas. Desta forma, encontra-se diversas metodologias desenvolvidas para a síntese de nanopartículas, sempre buscando obter a melhor dispersão do material sobre o suporte (Yang *et al.*, 2005).

As nanopartículas metálicas são anisotrópicas, ou seja, as suas propriedades dependem da direção de propagação da luz, devido a uma

diferença nos índices de refração do meio. Possuem propriedades significativas ligadas ao grau de agregação das partículas, portanto dependendo do tamanho, forma, estrutura interna e composição (Ferrando *et al.*, 2008; Lista *et al.*, 2014; Barberio e Antici, 2017). Como todas as outras propriedades, a propriedade óptica das nanopartículas metálicas está relacionada a morfologia da partícula nanométrica, por esse motivo é necessário que estas nanopartículas possuam estrutura e tamanho uniformes (Serrano-Montes *et al.*, 2015).

Nos últimos anos aplicações de nanomateriais têm crescido consideravelmente principalmente devido às propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, elétricas, térmicas e catalíticas (Diao *et al.*, 2005; Zhou *et al.*, 2009; Absalan *et al.*, 2015). Os nanomateriais podem ser aplicados em diversas áreas como: química, bioquímica - elemento antibacteriano, na fabricação e no desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas para a manipulação e análise de soluções biológicas (Absalan *et al.*, 2015; Barberio e Antici, 2017). É também utilizado na medicina (biossensores) (Anker *et al.*, 2008), nanobiotecnologia, mecânica, óptica, eletrônica, nanofármacos (marcação e carregador de fármaco), em gravação e leitura magnética (Korotcenkov *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2017).

3.2 Nanopartículas de Ouro: síntese e estabilidade

As nanopartículas são uma classe importante de materiais que unem os materiais *bulk* (sólido estendido) com as estruturas atômicas e moleculares. Estes materiais apresentam propriedades físico-químicas que dependem da forma e do tamanho (Liu *et al.*, 2012).

Em 1857, Michael Faraday publicou a primeira síntese de coloide¹ de ouro através da redução de tetracloroaurato de sódio (III) em solução aquosa

¹ Coloides são sistemas formados por duas fases, em que uma é dispersa uniformemente em outra. A partícula dispersa é extremamente pequena, de modo que a olho nu o sistema pareça homogêneo.

com uma solução de fósforo em dissulfeto de carbono, à temperatura ambiente (Edwards e Thomas, 2007). Foi observada então, a mudança de coloração, de amarelo brilhante a solução passou para vermelho rubi. Faraday concluiu que o ouro estava disperso no líquido em uma forma finamente dividida, cuja presença poderia ser detectada pela cor avermelhada (Toma *et al.*, 2010). Neste mesmo estudo, foram destacadas as propriedades ópticas das nanopartículas em solução aquosa e constatada que a estabilidade das nanopartículas dispersas na solução deve-se apenas a fatores cinéticos (Edwards e Thomas, 2007).

Em 1951, Turkevich desenvolveu um método de síntese com base em reações de oxidação-redução, utilizando citrato de sódio como reagente redutor, este é um dos métodos mais simples e atualmente usados para a síntese de AuNPs, onde o tamanho da nanopartícula pode ser controlado através da relação ácido cloroáurico de ouro (HAuCl_4) / citrato de sódio (Enustun e Turkevich, 1963).

Como já mencionado as propriedades de uma nanopartícula dependem de sua forma e tamanho, que por sua vez dependem da metodologia escolhida: redução química, redução eletroquímica, decomposição térmica, entre outros. As sínteses de nanopartículas metálicas são classificadas de duas maneiras distintas: *top-down* (de cima para baixo) ou de *bottom-up* (de baixo para cima), produzindo nanopartículas de diversas formas e tamanhos. Na síntese por *top-down*, a formação da nanopartícula ocorre de uma forma físico-mecânica, onde as macropartículas são reduzidas através de cisão ou rompimento sucessivo até chegar ao tamanho nanométrico, por desgaste mecânico ou litografia, com pouca eficácia no controle da morfologia (Graham, 2004). Na síntese por *bottom-up* é utilizado um método químico, via sol-gel ou redução química, onde um precursor atômico ou iônico que se une para formar partículas maiores (Sperling *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2009; Klabunde *et al.*, 2010). Geralmente usa-se *bottom-up*, a redução química, método de preparo mais simples, onde um precursor que contém o átomo metálico é reduzido por um agente redutor,

esta redução pode ser feita com: citrato de sódio, hidrazina, formaldeídos ou boro hidreto (Khanna *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2009).

A reação química da síntese de nanopartículas metálicas ocorre obedecendo aos passos básicos: nucleação, crescimento e estabilização. A Figura 3.2 apresenta uma visão esquemática do mecanismo de síntese de nanopartículas metálicas por redução. Dessa forma, tem-se como objetivo obter AuNPs estáveis, ou seja, dispersas na solução. Para isso usa-se agentes estabilizantes que evitam a agregação das nanopartículas e a fusão (nanopartículas se unem formando partículas maiores).

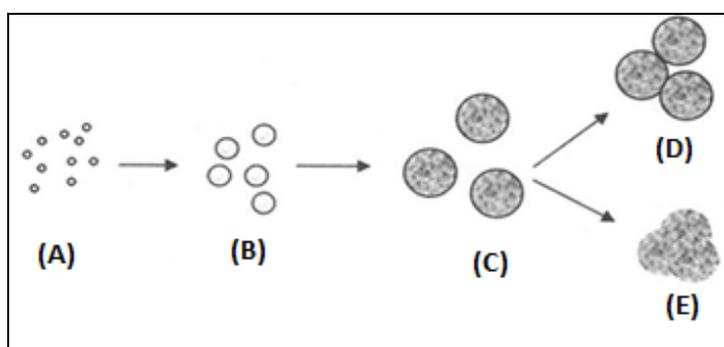


Figura 3.2 Mecanismo de síntese de nanopartículas metálicas: (A) Moléculas do precursor em solução aquosa (solvatação); (B) Núcleo sólido e estável (nucleação); (C) Nanopartículas formada pela adição de reagentes (crescimento e não agregados); (D) moléculas aglomeradas ou agregadas; (E) fusão das moléculas.

Fonte: Adaptação da ilustração de Naragarajan e Hatton, 2008.

Partículas metálicas possuem uma camada de passivação, responsável pela estabilização eletrostática e estérica das mesmas. No entanto, tais camadas passivantes não são muito eficientes quando as nanopartículas estão em suspensão o que contribui para uma alta agregação das nanopartículas metálicas (Pack *et al.*, 2001). A agregação ocorre devido à atuação de forças de van de Waals entre as nanopartículas que estão pouco distanciadas (Roucoux *et al.*, 2002; Sau *et al.*, 2010). O fato de ter uma área superficial muito grande faz com que a energia superficial seja bastante alta tornando favorável a agregação (Tavares e Coulombe, 2011).

As nanopartículas metálicas maiores do que 10 nm tendem a formar agregados, devido à alta relação de área de superfície / volume, resultando em uma alta reatividade e à necessidade de estabilização, as partículas unem-se umas às outras, até que um agregado de partículas seja formado, com dimensões que excedem os limites nanométricos, perdendo assim suas propriedades de interesse (Balasubramanian *et al.*, 2002). Portanto, inúmeras pesquisas estudam o aumento de estabilidade química de novos métodos para a síntese e funcionalização de nanopartículas metálicas (Balasubramanian *et al.*, 2001; Brown e Hutchison, 2001; Alkilany *et al.*, 2016).

A estabilidade coloidal das AuNPs é elucidada pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, conhecida como teoria DLVO. Esta teoria explica como a estabilização das nanopartículas pode ser atingida por estabilização eletrostática e/ou estabilização estérica (Currie *et al.*, 2003; Zhou *et al.*, 2009). Roucoux *et al.*, enumerou as prováveis formas que a estabilização de nanopartículas pode ser alcançada (Roucoux *et al.*, 2002):

i) Estabilização eletrostática - ocorre geralmente em solução aquosa quando há compostos iônicos (haletos, carboxilatos, polioxiânions). Esses compostos ficam adsorvidos na superfície do metal, e são encobertos pelos seus contra-íons formando uma dupla camada elétrica ao redor da nanopartícula. A dupla camada iônica estabiliza as partículas coloidais por repulsão, pode ser enfraquecida com o aumento da força iônica e da temperatura do meio. A Figura 3.3 apresenta o gráfico da energia potencial para as interações das nanopartículas metálicas, a combinação da interação de van der Waals e eletrostática formam uma barreira de coagulação (energia potencial total), que determina a estabilidade da nanopartícula (Roucoux *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2009). Quanto maior a energia potencial na superfície das nanopartículas, maior será a repulsão eletrostática entre elas (Zhou *et al.*, 2009; Gong *et al.*, 2012).

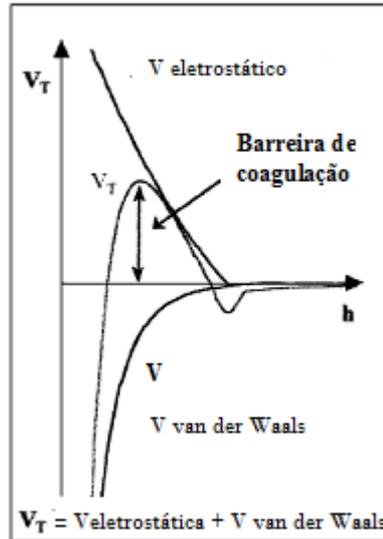


Figura 3.3 Energia de interação das partículas (V_T) em função da distância entre elas (h), mostrando a barreira de coagulação (potencial total de interação) é resultante das interações de van der Waals e eletrostática.

Fonte: Adaptado de Roucoux *et al.*, 2002.

ii) Estabilização estérica – quando há formação de uma camada protetora constituída de macromoléculas (polímeros e oligômeros). Essas moléculas ficam fixadas sobre a superfície das nanopartículas impedindo a agregação das nanopartículas pelo impedimento estérico. A estabilização estérica, apresentada na Figura 3.4, pode ser usada tanto em fase aquosa como em fase orgânica. As cadeias longas das macromoléculas influenciam na espessura da camada protetora e na estabilidade da suspensão coloidal.

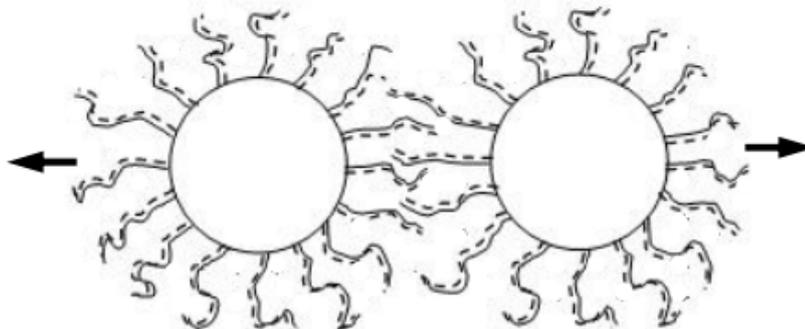


Figura 3.4 Representação esquemática da estabilização estérica. A estabilidade é dada por forças de repulsão estérica, constituída por nanopartículas que possuem moléculas de polímeros ou surfactantes em suas superfícies.

Fonte: Adaptado de Roucoux *et al.*, 2002.

iii) Estabilização eletroestérica – obtida por meio de surfactantes iônicos, é a combinação das estabilizações eletrostática e estérica. A Figura 3.5 apresenta esquematicamente como ocorre esta estabilização. A parte polar dos agentes estabilizadores forma uma dupla camada elétrica, e a outra parte de cadeia lipofílica é responsável pela repulsão estérica (Fink *et al.*, 1998). Ocorre em nanopartículas que possuem moléculas de polieletrólitos adsorvidas ou mesmo moléculas pequenas multifuncionais (Gupta e Gupta, 2005). Moléculas como carboxilatos, tióis, fosfatos e aminos, podem formar ligações químicas com os átomos metálicos da superfície das nanopartículas e outros permanecerem livres (Laurent *et al.*, 2008). Com o controle do pH do sistema os grupos funcionais livres podem ser ionizados de modo a desenvolver um aumento na carga elétrica da superfície. Sendo assim, a energia de repulsão entre as nanopartículas possui uma componente eletrostática e outra estérica.

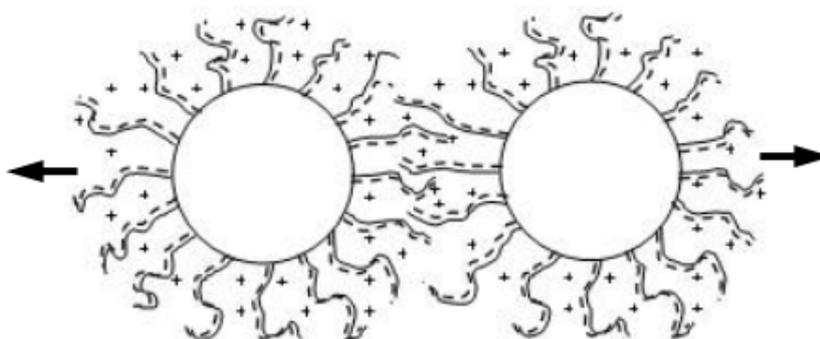


Figura 3.5 Representação esquemática do mecanismo de estabilização eletroestérico.
Fonte: Adaptado de Roucoux *et al.*, 2002.

iv) Estabilização com ligantes – ocorre pela forte coordenação de ligantes, fosfinas, tióis, amins ou monóxidos de carbono, ao coloide metálico. Esse tipo de estabilização é apresentado por alguns solventes que formam uma capa protetora na nanopartícula metálica evitando a agregação, devido à presença de heteroátomos na sua molécula. Novel *et al.*, 1999, demonstraram que nanopartículas de titânio, protegidos por tetrahydrofurano (THF), modificam a configuração eletrônica da superfície. A estabilização das partículas pode

resultar da coordenação ou na repulsão eletrostática devido à polarização da superfície induzida pelo solvente (Rothe *et al.*, 1996; Vidoni *et al.*, 1999).

Agentes estabilizadores são utilizados para evitar ou minimizar a agregação das nanopartículas, mantendo-as dispersas uniformemente na fase aquosa e/ou orgânica (Balasubramanian *et al.*, 2001; Alkilany *et al.*, 2016). Há duas maneiras de estabilizar as nanopartículas, por estabilização eletrostática, que se baseia na repulsão entre as nanopartículas, e por estabilização estérica, que através da ligação de moléculas orgânicas volumosas não permite a agregação (Zhou *et al.*, 2009).

As moléculas mais utilizadas como estabilizadores são: surfactantes, polímeros, moléculas contendo grupos terminais -SH, -CN, -P(C₆H₅)₂ e -NH₂ (Klabunde *et al.*, 2010). E dentre estes grupos, utiliza-se mais os tióis (-SH), devido à forte ligação química formada entre o ouro (Au) e o enxofre (S) (Zhou *et al.*, 2009). A ligação covalente Au-S é formada nas superfícies pela quebra da ligação C-S. O átomo enxofre liga-se ao metal diminuindo a energia superficial da nanopartícula prevenindo a agregação (Grasseschi *et al.*, 2010). A ligação Au-S torna a molécula estável através da repulsão eletrostática, devido ao fato de todos os ligantes nas nanopartículas estarem carregadas com a mesma carga (Sperling *et al.*, 2008). Esta ligação ocorre durante ou após a redução química do sal. Os surfactantes também podem ser utilizados para controlar a taxa de crescimento das nanopartículas durante a síntese. Desse modo, quanto maior a força de ligação do surfactante com a superfície da nanopartícula, menos ela “aumentará de tamanho” com a junção de duas ou mais, ou seja, menor é a chance de agregar (Wilcoxon e Abrams, 2006).

Além disso, o enxofre é uma impureza bem conhecida em catálise heterogênea que pode afetar a eficiência dos catalisadores AuNPs suportados por óxido. Por outro lado, as nanopartículas de ouro ligadas ao enxofre (Au-S) têm aplicações que oferecem excelentes perspectivas para sondar sistemas biológicos (Gobin *et al.*, 2010).

3.3 Propriedade óptica das nanopartículas de ouro

As propriedades óticas das nanopartículas de ouro dependem do formato e tamanho das partículas. O ouro metálico parece amarelo em luz refletida, no entanto as AuNPs possuem uma coloração que varia do vermelho ao violeta, de acordo com o aumento do diâmetro. A variação de coloração da solução coloidal de nanopartículas de ouro ocorre quando há aumento do diâmetro das nanopartículas.

Quando há agregação das AuNPs, a solução possui coloração roxa. O espectro de absorção da solução de AuNPs agregadas, apresentado na Figura 3.6, exibe uma banda a mais em torno de 650 nm, além da banda característica em aproximadamente 520 nm. É importante diferenciar os processos de agregação e de fusão das nanopartículas. Na fusão de duas ou mais nanopartículas ocorre à junção formando uma nova nanopartícula de tamanho maior, sendo assim a banda de agregação em 650 nm não é observada, ocorre somente o deslocamento do máximo de absorção da ressonância de plásmon (Liu *et al.*, 2012).

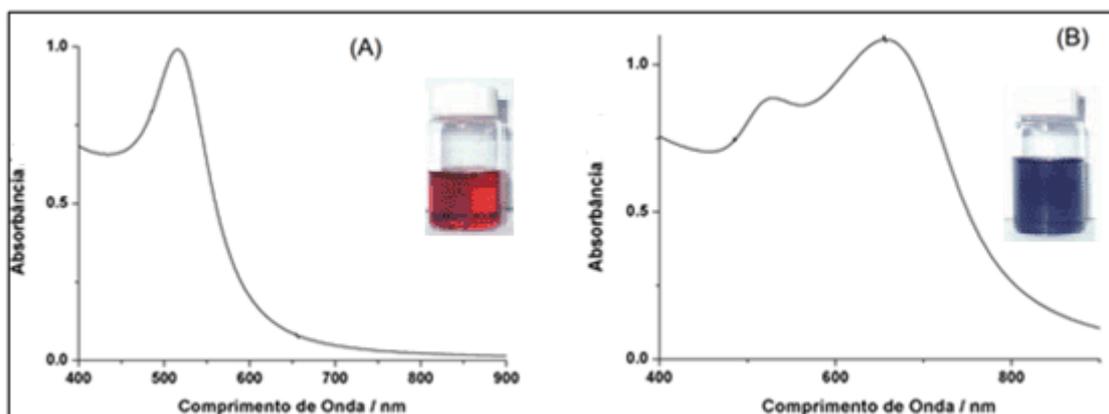


Figura 3.6. (A) Espectro de absorção da solução de AuNPs com as partículas estabilizadas, absorção máxima em torno de $\lambda = 520$ nm. (B) Espectro de absorção da solução de AuNPs com as partículas agregadas exibindo uma nova banda próxima a 650 nm.

Em 1908, Gustav Mie constatou que esses efeitos de cor são consequência do confinamento quântico dos elétrons dessas nanopartículas e

estão relacionados a mudanças na Ressonância de Plásmon de Superfície (RPS). A RPS é definida como a frequência de luz causada pela oscilação em resposta ao campo elétrico que oscila devido à radiação eletromagnética incidente (Barnes *et al.*, 2003; Wilson, 2008; Boisselier e Astruc, 2009; Klabunde *et al.*, 2010).

Da mesma maneira que a cor dos metais está relacionada à resposta dos elétrons livres a um campo eletromagnético, a cor das nanopartículas também é originada da interação da radiação com os elétrons livres. Entretanto, o tamanho das nanopartículas é menor que o comprimento de onda da luz visível (Jain *et al.*, 2006). Deste modo, os processos de espalhamento e absorção da radiação apresentam uma dependência com o tamanho das partículas (Wilson, 2008).

A Figura 3.7 mostra que, quando a nanopartícula está sob um campo elétrico quase estático e homogêneo. A interação da luz com as nanoestruturas de dimensões menores que o seu comprimento de onda, produz a separação de cargas na superfície do condutor. Estas cargas apresentam uma forte força restauradora, originando um dipolo oscilante e um campo eletromagnético intensificado na superfície da nanoestrutura (Love *et al.*, 2008; Hartland, 2011). Entretanto, uma vez que a nuvem eletrônica permanece sob a ação do campo elétrico, uma nova separação de cargas pode ocorrer gerando uma oscilação periódica superficial, chamada de Ressonância de Plásmon Localizado de Superfície (RPLS) (Hartland, 2011; Boulais *et al.*, 2013; Unser *et al.*, 2015). Os termos *localizado* e *plasmon de superfície* são utilizados, uma vez que a ressonância está localizada na superfície e que as oscilações coletivas dos elétrons livres estão confinadas a um volume finito, definido pelas dimensões das partículas (Unser *et al.*, 2015). Quando os elétrons livres em uma nanopartícula metálica são movidos pelo campo elétrico incidente, oscilando coletivamente a uma certa frequência, a emissão por radiação eletromagnética incidente é absorvida (Love *et al.*, 2008; Unser *et al.*, 2015). Entretanto, a RPLS manifesta-se como um efeito combinado resultante tanto da absorção (conversão de fótons incidentes em fônons, vibrações da rede cristalina, ou relaxação por perda como calor), quanto do espalhamento (a reemissão de

radiação secundária que resulta do relaxamento de cargas elétricas aceleradas em nanopartículas metálicas expostas a radiação) no espectro de extinção ótica de nanopartículas metálicas (Hartland, 2011; Unser *et al.*, 2015).

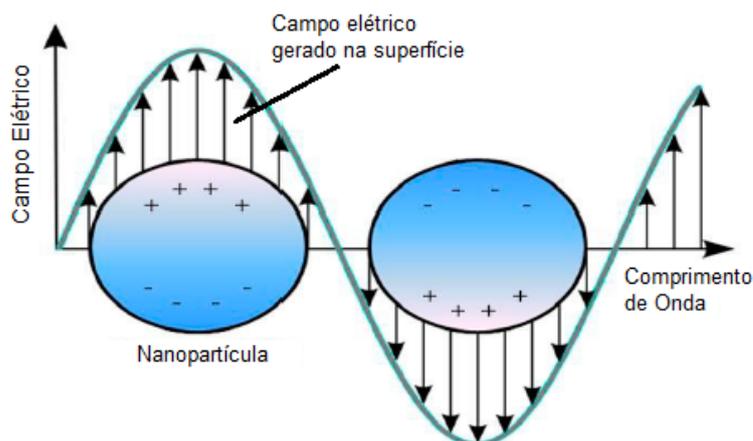


Figura 3.7. Diagrama esquemático que ilustra o plásmon da superfície localizada em uma superfície de nanopartículas.

Fonte: Adaptado de Unser *et al.*, 2015.

Os metais têm uma forte ressonância de plásmon para as frequências da luz visível, devido à presença dos elétrons livres na banda de condução, originando as cores das nanopartículas (Jain *et al.*, 2007). Logo, a nanopartícula plasmônica é formada por uma estrutura de íons positivos envolvidos por elétrons livres que se polarizam, causando dipolos oscilantes, na presença de um campo elétrico externo. Estas oscilações determinam as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas (Link e El;Sayed, 2000). Para metais, como o ouro e a prata, por exemplo, a ressonância de plásmon localizado de superfície pode ser observada na região visível do espectro eletromagnético. Portanto, através da visualização das cores pode-se obter uma resposta em relação a este fenômeno (Love *et al.*, 2008; Grasseschi *et al.*, 2013).

Burda *et al.*, 2005, demonstraram de forma simples e didática a relação do tamanho e forma das nanopartículas e as suas propriedades ópticas, onde nos espectros de absorção de AuNPs esféricas observa-se deslocamento do comprimento de onda para o vermelho, ou seja, a banda de plásmon é deslocada para região do vermelho com o aumento do diâmetro da nanopartícula. Esta tendência é claramente observada na Figura 3.8 que mostra os espectros de absorção de AuNPs com quatro tamanhos diferentes de nanopartículas: 9, 22, 48 e 99 nm, apresentando as suas bandas de RPLS centradas em 517, 521, 533 e 575 nm, respectivamente (Burda *et al.*, 2005).

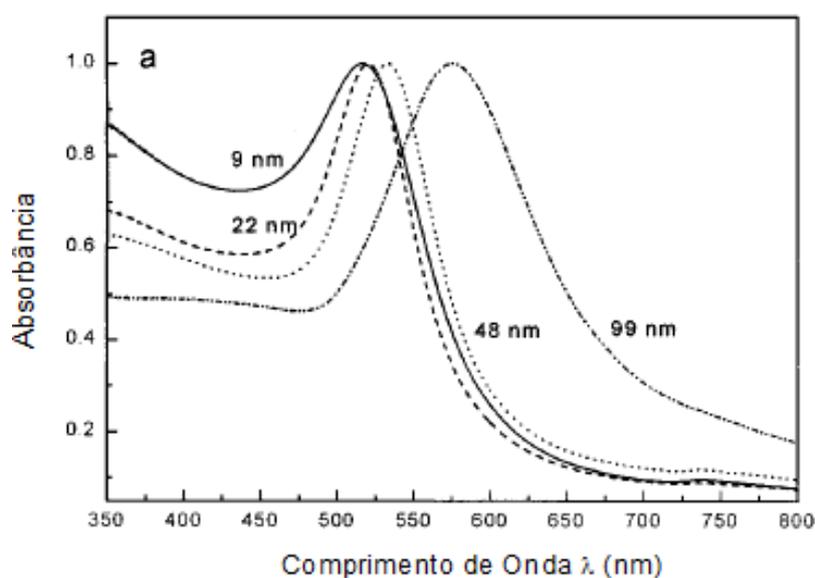


Figura 3.8. Espectros de absorção de AuNPs do tipo esféricas com diâmetro de 9, 22, 48, e 99 nm. A banda larga corresponde à ressonância de plásmon de superfície. Fonte: Burda *et al.*, 2005.

Quando a estrutura da superfície de um metal é alterada, as propriedades dos plásmons de superfície, principalmente a sua interação com a luz, podem ser adaptadas, o que oferece um desenvolvimento iminente de novos tipos de materiais (Barnes *et al.*, 2003).

3.4 Transferência de fase aquosa para fase orgânica

A pesquisa de métodos de transferência das AuNPs em solução aquosa para solvente orgânico é necessária, uma vez que há estudos sobre soluções de AuNPs em solventes orgânicos estáveis que podem ser utilizadas como catalisadores de reações orgânicas, na produção de dispositivos fotoeletroquímicos (Yang *et al.*, 2011; Absalan *et al.*, 2015), na extração de íons de metais nobres da água e solo, e em placas de circuito impresso (Chen *et al.*, 2015).

A transferência de AuNPs aquosas para solventes orgânicos é possível quando as nanopartículas tornam-se hidrofóbicas, sendo funcionalizadas com algum ligante. As muitas técnicas desenvolvidas para a transferência de fase aquosa para solventes orgânicos diferem essencialmente na natureza da molécula utilizada para tornar as nanopartículas hidrofóbicas. Possivelmente, o primeiro relatório sobre a transferência de fase de AuNPs a partir de água para um solvente orgânico, tal como acetato de butila, foi o de Underwood e Mulvaney em 1994. Neste estudo, os autores demonstraram que as AuNPs aquosas sintetizadas pelo método Turkevich poderia ser quantitativamente transferida em acetato de butila por complexação das partículas com presença de um estabilizador polimérico na fase orgânica. O estabilizador utilizado foi um copolímero constituído por metacrilato de metilo e metilato de glicídio com poli (ácido 12-hidroxiesteárico) como cadeias laterais pendentes. A mistura bifásica do hidrossol de ouro e estabilizador polimérico em acetato de butila resultou na emulsificação da mistura de acetato de butila com o hidrossol de ouro, acelerando a complexação do polímero com a superfície de nanopartículas de ouro. As AuNPs tornaram-se assim hidrofóbicas e foram transferidas de fase para a fase orgânica. A solução de AuNPs sintetizada possuía coloração rosa para vermelho rubi e, portanto, a transferência de fase das partículas de ouro a partir de uma fase para outra, foi vista pela transferência de cor entre as fases e confirmada por espectrofotômetro (Underwood e Mulvaney, 1994).

Há diversos estudos focando no desenvolvimento de protocolos para a transferência de fase de nanopartículas da fase aquosa para a fase orgânica (Kumar *et al.*, 2003). Em 1994, Brust, Schiffrin e colaboradores publicaram a

metodologia de síntese de AuNPs com estabilidade térmica e com tamanho controlado, entre 1 a 3 nm. Este foi o primeiro método de transferência de fase de AuNPs, que utilizou um alcanotíol como ligante, baseada no sistema de Faraday de duas fases. O método Brust-Schiffrin consiste em extrair as AuNPs da solução aquosa para tolueno (fase orgânica) usando como agente de transferência o brometo de tetraoctilamônio (TOAB). A transferência ocorre devido à atração eletrostática entre os íons positivos, do TOAB e os íons negativos, AuCl_4^- do tetracloroáurico. Logo após, ocorre a redução na fase orgânica com a adição da solução de borohidreto de sódio, NaBH_4 , na presença do dodecanetiol. (Brust *et al.*, 1994; Yang *et al.*, 2011). Portanto, no método Brust-Schiffrin o crescimento das AuNPs e a ligação das moléculas do alcanotíol acontecem concomitantemente.

Sarathy *et al.*, 1997, demonstraram que nanopartículas de ouro, platina e prata sintetizadas em meio aquoso podem ser transferidas para um meio orgânico, como tolueno (Sarathy *et al.*, 1997). Na maioria dos protocolos, as nanopartículas são modificadas por moléculas de alcanotiol ou moléculas de ácidos graxos, em alguns a transferência de fase de nanopartículas através da complexação com moléculas de amina.

Gong *et al.*, 2012, explicam que nanopartículas costumam ser sintetizadas em meio aquoso, pois assim se tem maior facilidade de controle do tamanho e forma. A água é um ótimo solvente para esta síntese, uma vez que solubiliza uma variedade de íons e moléculas estabilizadoras (Yang *et al.*, 2007), também por ser um solvente não tóxico, os produtos químicos de suspensão provavelmente serão ambientalmente benignos, melhorando a segurança da reação em escala (Sriram *et al.*, 2015). Porém, é em meio orgânico que a atividade óptica das nanopartículas metálicas fornece materiais funcionais, quando misturadas a polímeros (Yu *et al.*, 2007).

Embora haja numerosos trabalhos estudando a transferência de nanopartículas metálicas para solventes orgânicos Schmid *et al.*, 1988, demonstraram a transferência de nanopartículas metálicas da fase orgânica para a fase aquosa. Para essa transferência “inversa”, as nanopartículas

devem ser hidrofílicas, ter interação com o ligante hidrofóbico. Esses pesquisadores transferiram *cluster* de ouro com trifenilfosfina para fase aquosa que continha alcanotiol, com base em uma reação de troca. No mesmo trabalho, foi constatado que o ouro hidrossol foi mais estável quando comparado com a solução contendo trifenilfosfina. Entretanto, não é de costume a síntese ser feita diretamente em meio orgânico, pois a redução do íon ouro ocorre a partir de sais de Au_3^+ (Sastry, 2003), uma vez que os métodos para síntese direta de nanopartículas metálicas em meios orgânicos são de baixo rendimento e são limitados devido à fraca solubilidade dos precursores de íons metálicos correspondentes (Cliffel *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2011). E a aplicação das nanopartículas metálicas em meio orgânico é limitada, principalmente quando se refere aos campos biológicos e médicos (Yang *et al.*, 2011). Além de ser inerentemente difícil de transferir partículas suspensas em solução orgânica para solução aquosa, pois este processo resulta na aglomeração de partículas (Gittins e Caruso, 2001).

As nanopartículas que são estabilizadas durante a síntese aquosa são intrinsecamente mais hidrofílicas. Embora nanopartículas anisotrópicas possam ser aperfeiçoadas quando dispersadas em solventes orgânicos (Zhou *et al.*, 2014), essas partículas têm propensão a aglomerar quando presentes nesse tipo de solvente para reduzir a área superficial exposta ao solvente (Hirai e Aizawa, 1993). Entretanto, a técnica de transferência de fase permite que as AuNPs de ouro possam ser repetidamente isoladas e redispersas em diferentes solventes orgânicos (Lista *et al.*, 2014), apesar das dimensões das nanopartículas limitarem a troca de solvente (Li *et al.*, 2013).

Um estudo publicado por Karg *et al.*, 2011, demonstrou um método simples e eficiente para preparar nanopartículas de ouro hidrofobicamente modificadas de diferentes tamanhos, entre 5 a 37 nm. Todos os sistemas foram preparados em solução aquosa estabilizada por citrato de sódio e depois as AuNPs foram transferidas para uma fase orgânica utilizando ligantes de alquilamina anfifílico. As AuNPs foram preparadas por redução com boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$) na presença de citrato de sódio como agente de estabilização. Para transferência de fase das AuNPs foram transferidas da fase

aquosa para a fase orgânica, clorofórmio, usando 1-octilamina (AO), 1-dodecilamina (DDA), 1-hexadecilamina (HDA) e 1-octadecilamina (ODA) como ligantes de alquilamina. Todas as aminas eram insolúveis em água, mas solúveis nos solventes orgânicos utilizados. Devido ao seu caráter anfifílico, ocorreu um excesso na interface água / solvente orgânico e redução da energia superficial da água / solvente orgânico na superfície. A transferência de fase ocorre na interface água / solução orgânica solvente, na qual a nanopartícula de ouro hidrofílico é coberta com a alquilamina hidrófoba. Com o uso das alquilaminas HDA e ODA, as AuNPs apresentaram maior eficiência na transferência para a fase orgânica. A alquilamina AO foi a que apresentou menor eficiência, transferiu parcialmente somente nas AuNPs de 5 e 7 nm, as demais AuNPs não foram transferidas (Karg *et al.*, 2011).

Huhn *et al.*, 2017, desenvolveram protocolos padrão para a síntese e transferência de fase de nanopartículas coloidais inorgânicas, descrevendo a síntese de AuNPs baseando-se no método Brust-Schiffrin, a temperatura ambiente, usando HAuCl_4 como precursor do ouro metálico em solução aquosa. A fase orgânica era composta por brometo de tetractilamônio (TOAB) dissolvido em tolueno. Foi realizada a troca de ligantes, para obter AuNPs estabilizados com dodecanethiol. As TOAB-AuNPs são estabilizadas por moléculas de TOAB fracamente adsorvidas na superfície de AuNPs. As duas soluções foram misturadas e os íons de ouro foram gradualmente transferidos para a fase orgânica. A estratégia de funcionalização da superfície incluindo a troca de ligantes foi empregada em nanopartículas selecionadas para controlar sua hidrofobicidade, hidrofiliabilidade e estabilidade coloidal (Huhn *et al.*, 2017). Para obter AuNPs mais estáveis, o TOAB pode ser trocado com alcanotióis (por exemplo, dodecanethiol) que se reúnem fortemente na superfície do ouro devido à forte ligação do ouro com o enxofre (Hakkinen, 2012; Pensa *et al.*, 2012).

Yang *et al.*, 2004, desenvolveram um método de transferência de fase onde nanopartículas de metais nobres (ouro, platina e ruthênio, platina) foram estabilizadas por citrato e após por alquilaminas. O método baseou-se no uso de etanol como um mediador para fornecer e manter um contato adequado

entre dodecilamina e nanopartículas metálicas durante o processo de transferência. A eficiência deste método de transferência foi quase 100%. A dodecilamina dissolvida e o DDT em tolueno foram incapazes de substituir o citrato devido ao contato inadequado entre as nanopartículas metálicas e essas moléculas (Yang *et al.*, 2004).

O processo de transferência de fase consiste em quatro etapas, segundo Absalan *et al.*, 2015: (1) difusão das AuNPs hidrofílicas protegidas com bicamada na fase aquosa em direção à interface; (2) formação de AuNPs protegidas por monocamada na interface; (3) transferência de AuNPs protegidas por monocamada em toda a interface; (4) difusão de AuNPs protegidos por monocamada na fase orgânica. Qualquer fator que afeta cada ou todas essas etapas pode influenciar a eficiência de transferência de fase. Entre os fatores que interferem na transferência de massa e na distribuição dos nanopartículas entre as fases estão: (1) a polaridade do solvente orgânico; (2) a força iônica da fase aquosa devido à presença de um sal; (3) o equilíbrio hidrofílico / organofílico do agente de transferência de fase associado; (4) a velocidade de agitação; e (5) a temperatura (Nikoobakht e El;Sayed, 2001; Absalan *et al.*, 2015).

Serrano-Montes *et al.*, 2015, apresentaram um método simples para transferir nanopartículas de ouro e de prata, de diferentes formas e tamanhos, combinando PEG-SH e dodecanotiol (DDT). Baseado em estudos anteriores, como o de Yuan *et al.*, 2012, o PEG-SH foi adicionado na fase aquosa para evitar agregação durante a transferência de fase. A adição de um solvente orgânico à solução aquosa de AuNPs interrompe as ligações de hidrogênio entre as moléculas de PEG-SH e a água e, assim, diminui a barreira de energia relacionada à solvatação na água (Liu *et al.*, 2013; Alkilany *et al.*, 2014). Já o dodecanotiol (Figura 3.9) foi o agente estabilizador usado em meio orgânico que fornece interações hidrofóbicas entre as partículas nanométricas devido à sua cadeia alifática longa (Serrano-Montes *et al.*, 2015). No processo de troca dos ligantes usados como estabilizadores, o que substitui deve ter afinidade maior ou igual com a superfície da nanopartícula do que o original (Yang *et al.*, 2011).

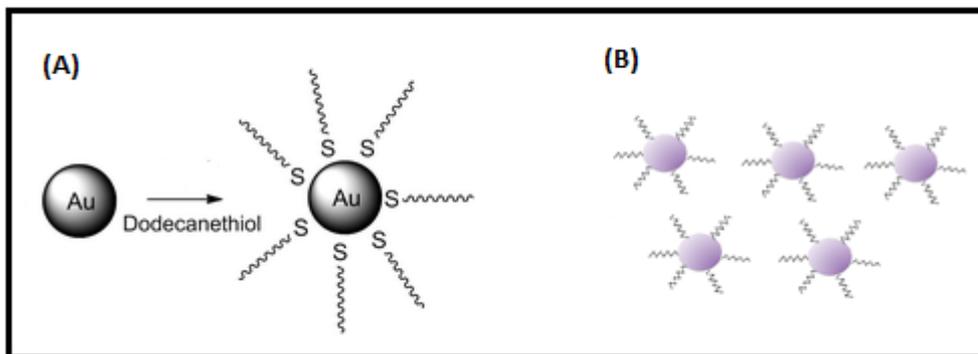


Figura 3.9. (A) Dodecanethiol reveste a AuNPs fornecendo estabilização deixando-as (B) dispersas em solução.

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2013.

No entanto, o interesse deste trabalho de estudar a transferência de AuNPs aquosas para fase orgânica foi pelo fato de que em meio orgânico as AuNPs possuem funcionalidades diferentes de quando estão em meio aquoso. A funcionalização das nanopartículas com moléculas orgânicas, PEG-SH e dodecanotiol, é necessária para a sua estabilidade e também permite a introdução de funcionalidades, por este motivo foram escolhidos ligantes não só para estabilizar, mas também para facilitar a transferência de fase. A presença de agentes estabilizantes bloqueiam os sítos ativos na superfície de AuNPs, que são essenciais para muitas aplicações relacionadas com a superfície.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Procedimentos

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma do trabalho experimental adotado neste trabalho.

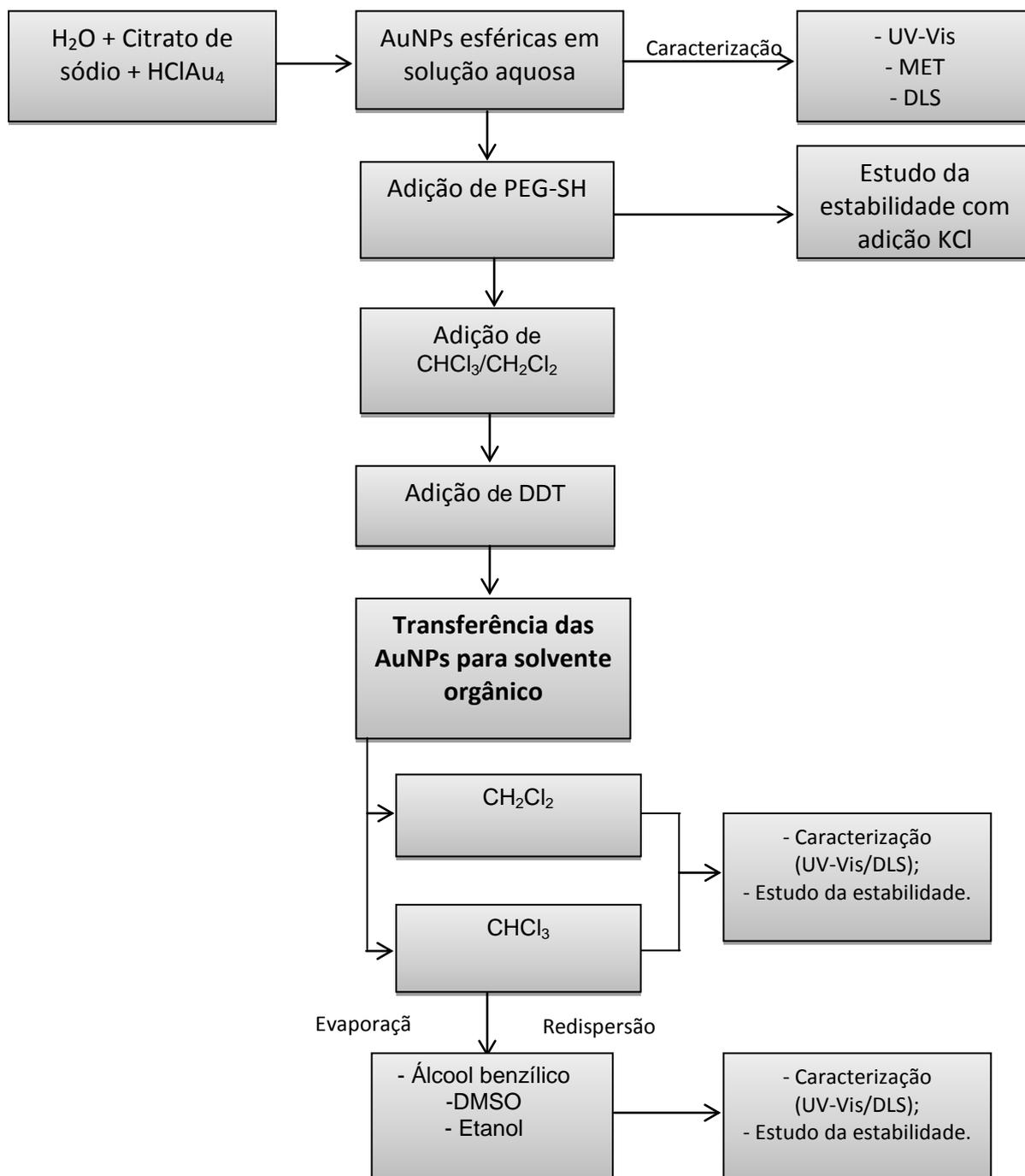


Figura 4.1. Fluxograma da parte experimental praticada neste trabalho.

4.1.1 Síntese de Nanopartículas de Ouro

A síntese de AuNPs esféricas foi realizada seguindo a síntese proposta por Bastus *et al.*, 2011. Na nucleação, o precursor ácido cloroáurico (HAuCl_4) foi utilizado como fonte de íons Au^{3+} , que foram reduzidos a Au^0 , ouro metálico, com a adição de citrato de sódio.

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foi adicionado 1 mL de ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) a 150 mL de citrato de sódio ($2,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), deixando sob agitação até chegar a temperatura de 100°C . Após, esperou-se a temperatura da solução diminuir a 90°C . Ainda, sob agitação magnética, foi adicionado 1 mL de citrato de sódio ($60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), após dois minutos foi acrescentado 1 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). A mistura reacional permaneceu sob agitação por 30 minutos, sendo então uma alíquota (1) retirada para análise. Para obtenção de AuNPs com diâmetro médio próximo de 40 nm, repetiu-se o processo três vezes, a cada 30 minutos, foram adicionados de 1 mL de citrato de sódio ($60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) e 1 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) (Bastus *et al.*, 2011). O intervalo de tempo foi necessário para que ocorresse o crescimento, aumento do diâmetro, das AuNPs. A Figura 4.2 apresenta esquematicamente o procedimento experimental. As AuNPs coletadas no passo (1) da síntese foram chamadas de AuNPs1 e as coletadas no passo (4) de AuNPs2.

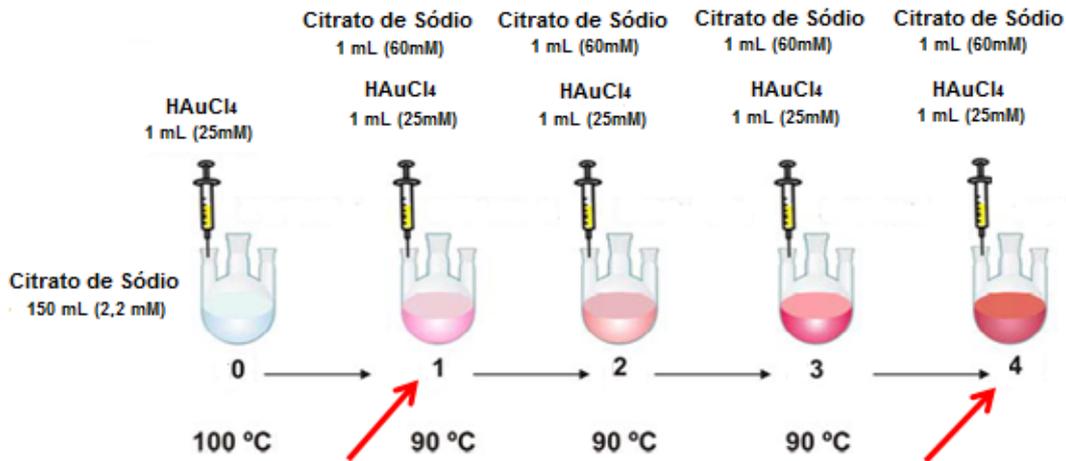


Figura 4.2. Esquema da síntese de AuNPs. Foram caracterizadas as AuNPs presentes em (1) e (4).

Fonte: Adaptada de Bastus *et al.*, 2011.

4.1.2 Cálculo da quantidade de reagentes PEG;SH e DDT utilizada para transferência de fase

Os agentes estabilizadores O-[2-(3-mercaptopropionilamino) etil]-O';metil polietilenoglicol (PEG-SH, MW 5000 g/mol) e 1-dodecanotiol (DDT, 98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

Serrano-Montes *et al.*, 2015, indicaram que a transferência de AuNPs da fase aquosa para fase orgânica ocorre com as seguintes quantidades de reagentes: 0,6 moléculas / nm² de PEG-SH e de 165 moléculas / nm² de DDT. A quantidade dos reagentes utilizados para transferência de fase está relacionada à área total (A_T) das AuNPs. Por conseguinte, é necessário determinar o diâmetro das AuNPs esféricas.

Portanto, para calcular o diâmetro médio utilizou-se o método desenvolvido por Haiss *et al.*, 2007, onde usa-se a absorvância da ressonância de plásmon localizado de superfície (Ab_{SRPLS}) e a taxa por unidade de área superficial. O diâmetro das AuNPs preparadas para este estudo foram calculados a partir da Ab_{SRPLS} e da absorvância no comprimento de onda 450nm ($\lambda = 450\text{nm}$) usando a Equação 4.1 conforme proposto por Haiss *et al.*, 2007.

$$d = \exp [B_1 (Abs_{RPLS} / Abs_{450}) - B_2] \quad (4.1)$$

Onde: d = diâmetro da nanopartícula (nm); $B_1 = 3,00$; $B_2 = 2,20$.

A concentração das AuNPs (C_{Au}), foi calculada usando os dados tabelados por Haiss *et al.*, 2007, ϵ_{450} da absorção a 450 nm para um comprimento de percurso padrão l de 1 cm (ver seção A3 do anexo):

$$C_{Au} = A_{450} / \epsilon_{450} \quad (4.2)$$

Com o valor do diâmetro foi possível obter a área total (A_T) das AuNPs presentes na solução:

$$A_T = 4\pi r^2 = \pi d^2 \quad (4.3)$$

Sabendo que os valores da área total e da concentração da solução das AuNPs é possível obter os valores das concentrações necessárias para cada um dos reagentes.

No entanto, a aplicação do método teórico de Haiss *et al.*, 2007, para registrar a quantidade correta de agentes estabilizantes utilizados, só foi possível após testar a estabilização e a transferência, com diferentes volumes de PEG-SH e dodecanotiol.

4.1.3 Transferência das AuNPs da fase aquosa para a fase orgânica

Foram preparadas as soluções estoque dos agentes estabilizadores: solução aquosa de PEG-SH $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e solução de DDT 1 mmol.L^{-1} em clorofórmio.

Vários volumes dos dois estabilizantes foram testados. De acordo com as concentrações sugeridas por Serrano-Montes *et al.*, 2015, $0,6 \text{ moléculas / nm}^2$ de PEG-SH e de $165 \text{ moléculas / nm}^2$, iniciou-se o teste da transferência com $110 \mu\text{L}$ de PEG-SH e $2,725 \text{ mL}$ de DDT.

Tabela 4-1. Quantidades de PEG-SH e dodecanotiol (DDT) necessárias para que ocorra a transferência.

PEG-SH (μL)	DDT (mL)	Transferência	PEG-SH (μL)	DDT (mL)	Transferência
110	2,725	não ocorreu	50	2,725	não ocorreu
110	3,725	não ocorreu	50	3,725	não ocorreu
110	4,000	não ocorreu	50	4,000	não ocorreu
100	2,725	não ocorreu	48	2,725	não ocorreu
100	3,725	não ocorreu	48	3,725	não ocorreu
100	4,000	não ocorreu	48	4,000	não ocorreu
90	2,725	não ocorreu	46	2,725	não ocorreu
90	3,725	não ocorreu	46	3,725	não ocorreu
90	4,000	não ocorreu	46	4,000	não ocorreu
80	2,725	não ocorreu	44	2,725	não ocorreu
80	3,725	não ocorreu	44	3,725	ocorreu
80	4,000	não ocorreu	44	4,000	ocorreu
70	2,725	não ocorreu	40	2,725	não ocorreu
70	3,725	não ocorreu	40	3,725	não ocorreu
70	4,000	não ocorreu	40	4,000	não ocorreu

Com os volumes de estabilizantes encontrados, as concentrações sugeridas e a área total obtiveram-se as quantidades de moléculas por área dos estabilizadores necessárias para a transferência das AuNPs da solução aquosa para o meio orgânico.

Em um tubo de ensaio, foram adicionados 5 mL da solução de AuNPs, seguido da solução de PEG-SH, para evitar agregação das nanopartículas na fase aquosa. Após 5 minutos de agitação, foram adicionados 5 mL de

clorofórmio (CHCl_3) à solução de DDT, com leve agitação por 10 minutos. Foram então acrescentados 44 μL de HCl à solução, para ajudar a transferência (Zhao *et al.*, 2002; Lista *et al.*, 2014; Serrano-Montes *et al.*, 2015) da AuNPs, a qual iniciou imediatamente.

As amostras das soluções de AuNPs1 e AuNPs2 em CHCl_3 e estabilizadas em dodecanotiol foram armazenadas em geladeira (mais ou menos a 4 °C), para avaliação da estabilidade.

Foi utilizada a mesma metodologia e as mesmas quantidades dos reagentes para transferir as AuNPs da solução aquosa para o solvente orgânico diclorometano (CH_2Cl_2).

As AuNPs em CHCl_3 foram redissolvidas em outros solventes orgânicos: álcool benzílico, DMSO e etanol.

Em cada tubo de ensaio, foram colocados 3 mL da AuNPs em CHCl_3 que foi aquecido a 70°C até total evaporação. Logo, foram adicionados 3 mL de cada solvente orgânico. Após agitação por 10 minutos e 24 h em repouso, fez-se a análise em espectrofotômetro UV-Vis para verificar a transferência das AuNPs.

4.2 Caracterização

4.2.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

As análises de Espectroscopia de Absorção do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) foram realizadas no equipamento Varian Carry 5000, localizado no Laboratório de Espectroscopia Laser e Filmes Ópticos do Instituto de Física da UFRGS.

Na espectroscopia UV-Vis é analisada a absorção de luz UV e/ou visível por uma amostra. A luz atravessa a amostra, enquanto a quantidade de luz absorvida pela amostra é medida por um espectrofotômetro. Simbolizando a intensidade da luz antes de passar pela amostra por I_0 e a intensidade da luz

depois de passar pela amostra por l , tem-se que a transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0) . Assim, a absorbância é determinada como uma função de uma faixa de comprimentos de onda.

Este método analítico também foi usado para estudar a estabilidade das AuNPs antes e após a transferência de fases.

Para a análise, foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com 2 mL de volume de cada amostra.

4.2.2 Espalhamento Dinâmico de Luz

Neste trabalho, o espalhamento dinâmico de luz (DLS - Dynamic Light Scattering) nas amostras foi analisado no equipamento Brookhaven Instruments, localizado no Laboratório Multiusuário de Espalhamento de Luz. O equipamento é composto pelo goniômetro BI-200M, correlator digital AT BI-9000, um sistema de detecção BI986 e laser de He-Ne ($\lambda_0 = 632,8$ nm) como fonte de radiação. Foram usados uma abertura de 4 mm e um filtro de interferência com ângulo de 90° antes da detecção do sinal na fotomultiplicadora. A amostra foi colocada em um frasco de quartzo, o qual foi imerso em decalina, com viscosidade de 0,9779 cP, a 21°C . As funções de correlação temporal foram analisadas pelo programa Gendist.

O DLS é um método analítico que caracteriza o tamanho das partículas. Por esse método, um feixe de luz monocromática atravessa a amostra, este feixe espalha a luz, que é então detectada por uma fotomultiplicadora. O detector gera sinal de acordo com o movimento da partícula causado pelas flutuações da intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. No software, os dados são tratados através de procedimentos matemáticos, é possível relacionar essa variação de intensidade de espalhamento de luz em função do tempo ao tamanho das partículas dispersas em solução. São gerados histogramas de distribuição do tamanho das partículas, que analisa as variações de intensidade e as distribuições de frequência originadas da difusão translacional das partículas em solução.

Para evitar a presença de impurezas como, por exemplo, poeira e qualquer outra partícula indesejada que prejudicasse as medidas de espalhamento de luz, os solventes usados na diluição das nanopartículas foram filtrados antes da realização das medidas. Para a água foi usado o filtro Millipore Millex - HN Nylon 0,45 μm e para os solventes orgânicos o filtro Verti Pure PTFE 0,2 μm .

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas no microscópio modelo JEM 1200 EXII localizado no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. Este modelo de microscópio opera numa tensão entre 80kV e 100kV, possui uma câmera CCD para obtenção de imagens e câmera para negativos. A preparação da amostra para a MET consistiu na adição de 10 μL da suspensão coloidal de AuNPs sobre um *grid* de carbono de 400 mesh. A determinação dos diâmetros foi feita através do software ImageJ e os dados foram tratados no software Origin versão 8.0 para fazer os histogramas de distribuição de tamanho.

As imagens produzidas por MET são imagens bidimensionais (não existe profundidade de campo como em microscopia de transmissão) e em preto e branco, pois se obtém regiões de maior e menor densidade de elétrons incidentes. Para formação da imagem, elétrons acelerados e focados pelas lentes eletromagnéticas atravessam a amostra e colidem com um anteparo fluorescente, onde são convertidos em luz, e formam a imagem. As regiões onde mais elétrons foram capazes de atravessar a amostra formam as áreas mais claras da imagem, e regiões mais densas ou espessas formam as áreas mais escuras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese de AuNPs

As nanopartículas menores, favorecidas cineticamente, formaram os primeiros núcleos atômicos de Au⁰, na nucleação. Subsequentemente ocorre o crescimento das nanopartículas por redução do precursor de ouro, com a adição de núcleos de Au⁰; sendo necessário o intervalo de tempo estipulado de 30 minutos para os núcleos interagirem entre si, causando o aumento do tamanho das nanopartículas. Por fim, as partículas crescem rapidamente até o seu tamanho final após o consumo completo de precursores. O controle da quantidade de HAuCl₄ foi decisivo para o tamanho final das nanopartículas.

As soluções apresentaram coloração avermelhada com tonalidades diferentes, tendo cor mais intensa a solução com as nanopartículas de maior diâmetro.

Nenhuma das soluções estudadas apresentou a formação de precipitados após a síntese.

As amostras de AuNPs possuem uma banda de absorção no visível, originada da frequência de ressonância de plásmon de superfície. A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para obter os diâmetros das AuNPs, aplicando o método teórico apresentado por Haiss *et al.*, 2007.

No UV-Vis foi encontrado o valor máximo de absorbância média para AuNPs1, $Ab_{SRPSL} = 0,8313 \pm 0,0002$ em um comprimento de onda médio da banda de RPLS de $\lambda = 521$ nm. Os valores usados dos espectros eletrônicos, em triplicata, para o cálculo do diâmetro médio são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5-1. Dados do espectro absorção em triplicata da amostra AuNPs1 da síntese.

Síntese	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs _{RPLS}	Abs ₄₅₀	d (nm)
1	520	0,8311	0,5801	8,12
2	521	0,8314	0,5807	8,13
3	521	0,8316	0,5807	8,14
Média	520,67 ± 0,58	0,8314 ± 0,0003	0,5805 ± 0,0003	8,13 ± 0,01

A Figura 5.1 apresenta o espectro de absorção da solução de AuNPs de menor diâmetro, AuNPs1.

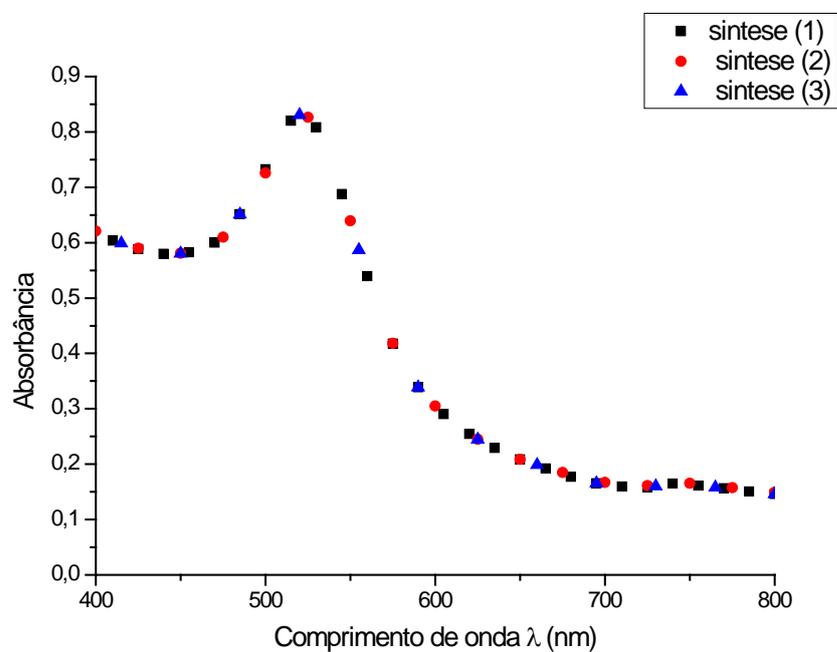


Figura 5.1. Espectro das amostras de AuNPs1 com o valor máximo da absorbância (A_{RSPL}) em: (1) $\lambda = 520$ nm; (2) $\lambda = 521$ nm e (3) $\lambda = 521$ nm.

Baseado na teoria de Mie, o método de Haiss *et al.*, 2007, (ver seção A1 do anexo) foi utilizado para encontrar o diâmetro médio de 8,13 nm (Figura 5.1). Portanto, a área total média é de 204,3 nm². As quantidades de agentes estabilizadores necessárias para a transferência foram 0,23 moléculas / nm² de PEG-SH e de 192 moléculas / nm² de DDT. No método de Haiss *et al.*, 2007, a base do cálculo do diâmetro médio é dada pela razão entre a absorvância máxima da banda RPSL e a absorvância a 450 nm, enquanto a concentração de nanopartículas é estimada a partir da absorvância a 450 nm e do diâmetro médio das partículas. A concentração encontrada foi de em média de 19 nmol.L⁻¹.

A Figura 5.2 apresenta o espectro de absorção da solução de AuNPs de maior partícula, AuNPs2, a média dos comprimentos de onda foi de 526 nm , com absorvância média RPSL de 1,2664 ± 0,0003 (Tabela 5.2), e de acordo com a tabela de Haiss *et al.*, 2007, (ver seção A2 do anexo), este comprimento de onda corresponde a AuNPs com diâmetro médio de 34 nm.

Tabela 5-2. Dados do espectro de absorção em triplicata da amostra AuNPs2 da síntese.

Síntese	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Abs _{RPSL}	d (nm)
1	525	1,2642	32
2	525	1,2644	32
3	527	1,2653	38
Média	525,7 ± 1,5	1,2646 ± 0,0006	34,0 ± 3,5

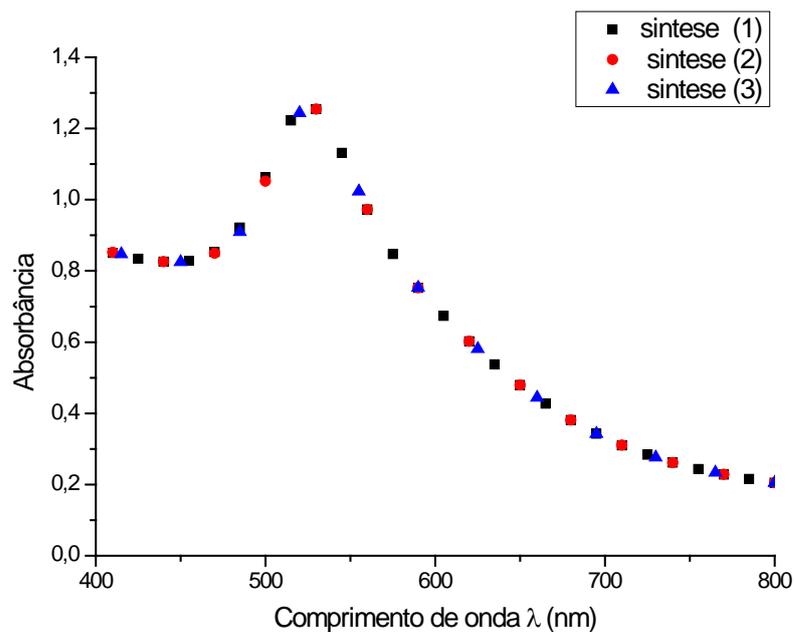


Figura 5.2. Espectro das amostras de AuNPs1 com o valor máximo da absorvância (Ab_{RSPL}) em: (1) $\lambda = 525$ nm; (2) $\lambda = 526$ nm e (3) $\lambda = 526$ nm.

Através da MET encontrou-se os valores de diâmetros médios de $5,3 \pm 2,3$ nm e de $48,6 \pm 21,2$ nm, respectivamente, para AuNPs1 e AuNPs2, apresentados na Figura 5.3.

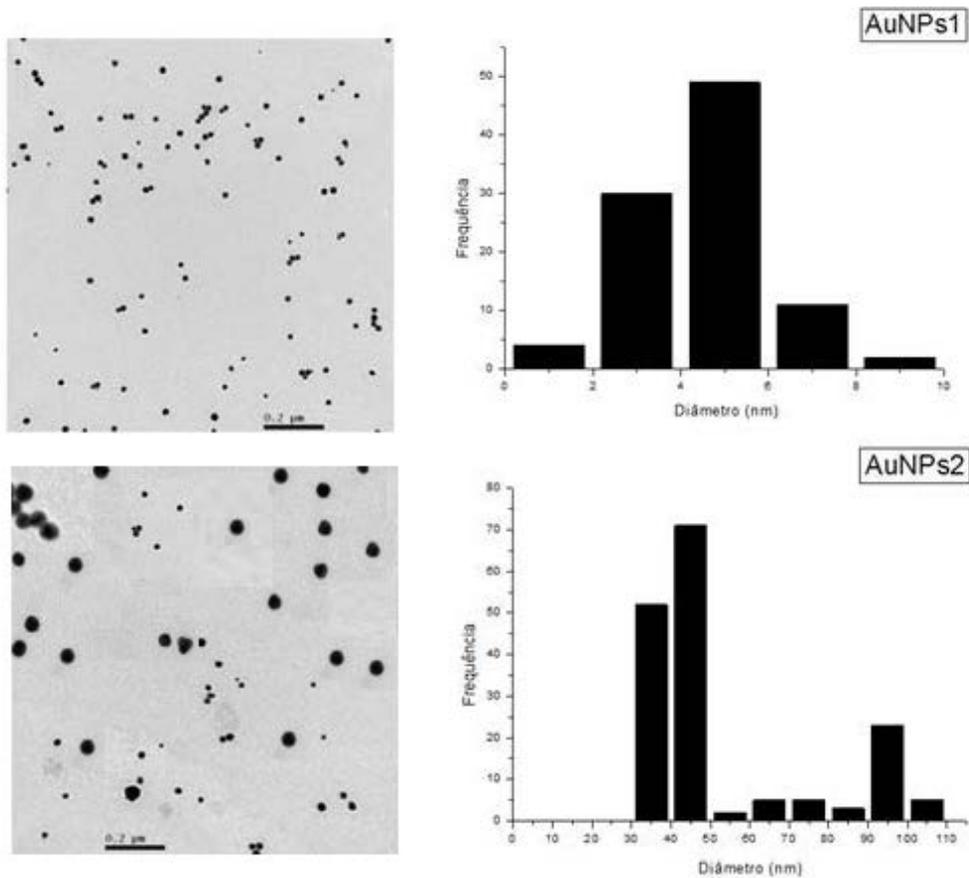


Figura 5.3. Imagem MET das AuNPs e seus respectivos histogramas do diâmetro.

A partir da análise DLS, foram obtidos os diâmetros médios das AuNPs em solução aquosa, apresentados na Figura 5.4: AuNPs1 $d = 10,2 \pm 0,7$ nm e AuNPs2 $d = 52,0 \pm 3,4$ nm.

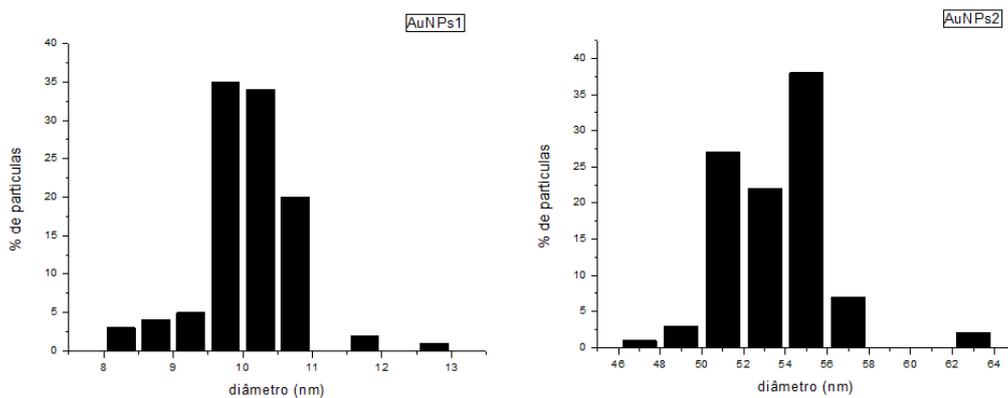


Figura 5.4. Histogramas obtidos a partir das medidas de DLS para as amostras, em solução aquosa, de AuNPs1 e AuNPs2.

Em suma, temos na Tabela 5-3 os resultados dos diâmetros médios das AuNPs sintetizadas:

Tabela 5-3. Tamanho do diâmetro médio encontrado das AuNPs utilizando diferentes métodos analíticos.

	AuNPs1 (nm)	AuNPs2 (nm)
UV-Vis	8	34
MET	5	49
DLS	10	52

Os valores dos diâmetros médios encontrados em UV-Vis são baseados em cálculos, ou seja, são valores teóricos. Os diâmetros obtidos nas análises por DLS estão relacionadas com o diâmetro hidrodinâmico das partículas, ou seja, correspondem ao conjunto: nanopartícula e moléculas do solvente, a água. A análise MET permitiu a verificação da forma esférica da nanopartícula e apresentou resultados mais próximos ao DLS, no entanto os diâmetros observados correspondem apenas as nanopartículas metálicas suspensas em solução.

5.2 Transferência das AuNPs da fase aquosa para a fase orgânica

Na síntese da solução aquosa de AuNPs foi utilizado o citrato de sódio como agente redutor e estabilizador, porém com o decorrer do tempo ocorre agregação das nanopartículas. Desse modo, para que as AuNPs permaneçam estáveis em solução aquosa, isto é, dispersas em solução, adicionou-se PEG-SH, que se liga a superfície das nanopartículas tornando-as estáveis eletrostericamente devido ao tamanho da sua molécula.

Vários volumes dos dois estabilizantes foram testados. No entanto a transferência só foi efetiva com os volumes de 44 μL de PEG-SH e 3,725 mL de DDT que correspondem às proporções de 0,23 moléculas / nm^2 e com 192 moléculas / nm^2 , respectivamente. Comparando as quantidades de referência

0,6 moléculas / nm² de PEG-SH e com 165 moléculas / nm² de DDT, obteve-se uma otimização do experimento, levando em consideração o valor comercial do estabilizante PEG-SH. Quando se utilizou 0,6 moléculas / nm² de PEG-SH as AuNPs permaneceram muito estáveis ao ponto de não ocorrer a transferência mesmo aumentando a quantidade de DDT. Teoricamente as quantidades para transferir as AuNPs de maior diâmetro para o meio orgânico deveriam ser maiores, mas não foi o que ocorreu na prática, a transferência também ocorreu com 0,23 moléculas / nm² de PEG-SH e com 192 moléculas / nm² de DDT. Para a transferência das AuNPs do meio aquoso para diclorometano foi utilizada as mesmas quantidades de estabilizantes usadas para a transferência para clorofórmio.

A transferência não ocorre somente com PEG-SH, apenas torna as AuNPs estáveis em solução, pois o PEG-SH não é miscível nos solventes orgânicos utilizados.

Para que a transferência ocorresse foi necessária à adição do DDT, que funcionaliza a AuNPs e torna a nanopartícula estável em solução orgânica. Utilizando apenas o DDT, ocorre agregação das AuNPs e não ocorre a transferência de fase das AuNPs. O DDT é insolúvel em água, mas solúvel nos solventes orgânicos utilizados. É utilizado para estabilizar as partículas a valores de pH ácidos, um pré-requisito para a transferência de fase (Lista *et al.*, 2014). O ácido clorídrico é comumente usado como catalisador de transferência de fase (Hirai e Aizawa, 1993). A transferência de fase ocorre na interface água / solvente orgânico. As AuNPs passam pela troca dos ligantes, quando sua superfície é parcialmente revestida por PEG-SH e DDT (Lista *et al.*, 2014). O grupo tiol (-SH) interage com a AuNP, ficando ligado à superfície e a parte apolar da molécula fez com que a molécula solubilizasse em meio orgânico, pois a partícula de ouro é coberta pelo DDT que é hidrófobo.

Antes da transferência, a diferença das duas fases foi dada através da presença das AuNPs na solução aquosa, caracterizadas pela cor vinho. A fase orgânica, com clorofórmio, permaneceu incolor mesmo com a adição da solução de DDT, devido à densidade do solvente utilizado ($\rho_{\text{CHCl}_3} = 1,49 \text{ g/cm}^3$)

esta fase ficou na parte inferior do tubo. A passagem das AuNPs da fase aquosa para o clorofórmio foi feita por extração líquido-líquido (Zhang *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2015). A transferência começou logo após a adição do HCl, mas somente depois de 3 horas a transferência foi visivelmente completa (Figura 5.5) identificada pela cor vinho na parte inferior do tubo. Observou-se que AuNPs de menor diâmetro, AuNPs1, a transferência para fase orgânica foi mais lenta, confirmando o que Lista *et al.*, 2014, citam em seu trabalho: “a cinética de transferência de fase é dependente do tamanho da partícula”. As partículas de maior diâmetro possuem maior superfície de contato para a ligação do DDT facilitando a transferência.

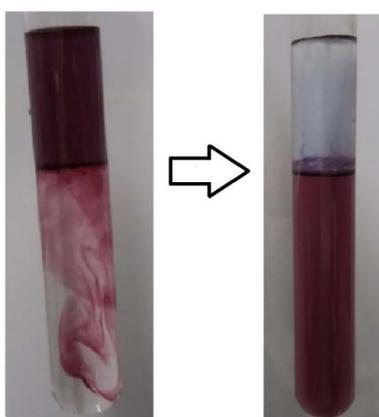


Figura 5.5. Transferência das AuNPs da fase aquosa (parte superior) para a fase orgânica, contendo clorofórmio e DDT. Fotografias do sistema bifásico durante (A) e após (B) a transferência da solução aquosa para o clorofórmio.

A permanência da coloração das soluções após a transferência para o clorofórmio (Alkilany *et al.*, 2014), e os seus respectivos espectros UV-Vis (Figuras 5.6 e 5.7) mostraram um pequeno deslocamento para a região do vermelho (Serrano-Montes *et al.*, 2015). Nas Figuras 5.6 e 5.7 observa-se que as bandas da RPLS em clorofórmio são muito simétricas para as duas soluções de AuNPs testadas em relação as bandas das AuNPs em solução aquosa, sugerindo um mínimo de agregação (Lista *et al.*, 2014). Se houvesse ocorrido à agregação, o deslocamento da banda de plásmon iria para a região

do vermelho, e a banda apresentaria uma largura maior. O pequeno deslocamento observado é devido à alteração do índice de refração do solvente (Yang *et al.*, 2004).

Os espectros de absorção mostraram o alto rendimento da transferência com base nas absorbâncias obtidas, absorbâncias RPLS, que permanecerem inalteradas (iguais antes e depois da transferência).

De acordo com os estudos de Underwood e Mulvaney, 1994, os fatos das absorbâncias RPLS não terem sofrido nenhuma mudança significativa sugere que as propriedades ópticas das nanopartículas mantêm-se inalteradas durante a transferência fase aquosa para clorofórmio.

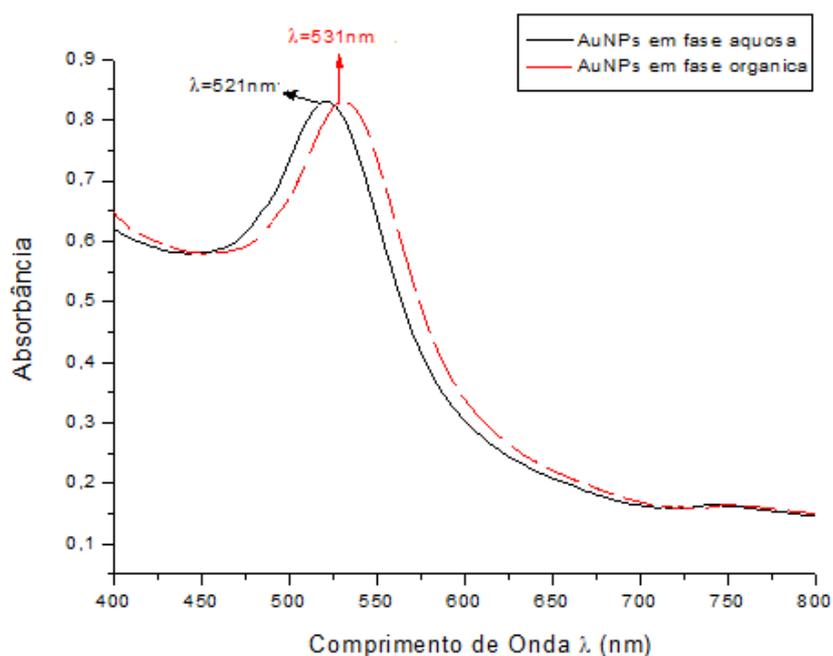


Figura 5.6. Espectro da transferência da AuNPs1 para clorofórmio.

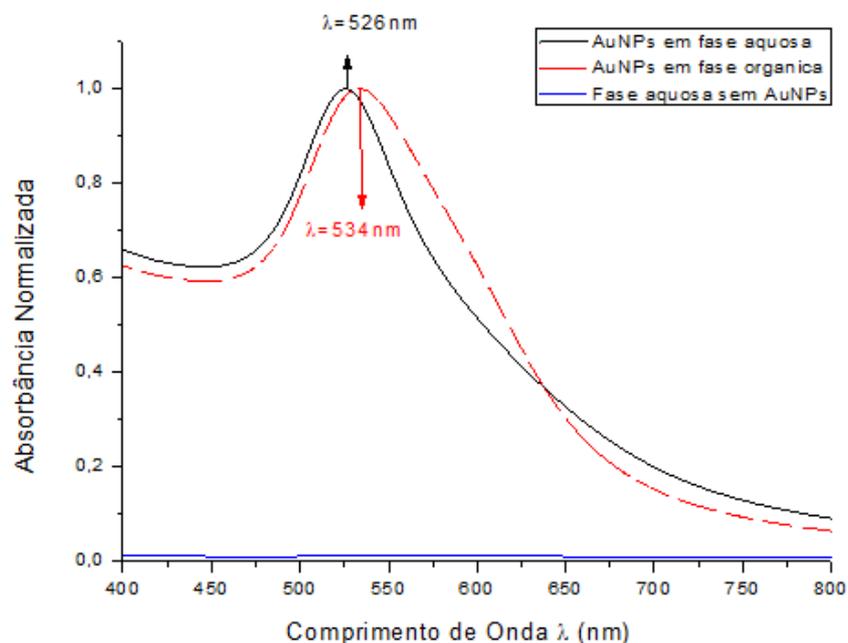


Figura 5.7. Espectro da transferência da AuNPs2 para clorofórmio.

A Tabela 5.4 apresenta a eficiência de transferência das nanopartículas entre os solventes. Observa-se a eficácia da transferência das AuNPs da solução aquosa para o solvente orgânico. O cálculo foi feito através da diferença entre as absorvâncias máximas e mínimas em $\lambda = 800$ nm, antes e depois da transferência. As nanopartículas de maior diâmetro, AuNPs, apresentaram maior rendimento.

Tabela 5-4. Eficiência da transferência das AuNPs.

Amostras	Eficiência
AuNPs1	97,27%
AuNPs2	98,88%

Através dos histogramas da análise de DLS apresentados na Figura 5.8, foi observado que não ocorreu agregação das AuNPs. As AuNPs1 apresentaram diâmetro médio de $10,3 \pm 1,2$ nm e as AuNPs diâmetro médio de $56,2 \pm 6,5$ nm.

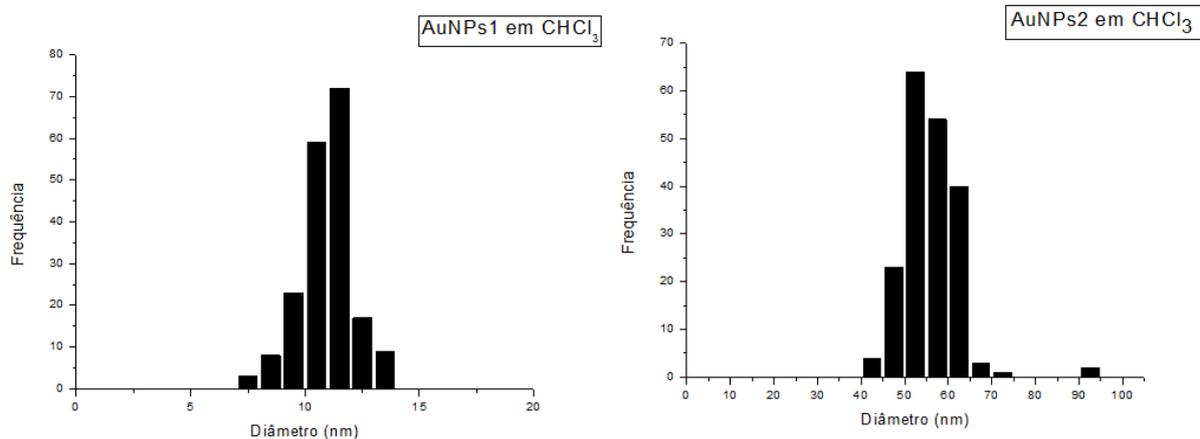


Figura 5.6. Histogramas DLS das amostras AuNPs1 e AuNPs2 em CHCl₃.

A transferência das AuNPs para diclorometano também começou de imediato, porém a transferência foi parcial, algumas partículas permaneceram na fase aquosa, pois a solução ficou levemente rosada. Após 24 h, a solução de AuNPs de menor diâmetro, AuNPs1, continha uma coloração muito sutil, quase incolor, já a coloração da solução AuNPs de maior diâmetro, AuNPs2 permaneceu sem nenhuma alteração. A perda da atividade óptica da AuNPs1 foi confirmada através do UV-Vis, o espectro (Figura 5.7) forneceu uma absorvância RPLS muito baixa.

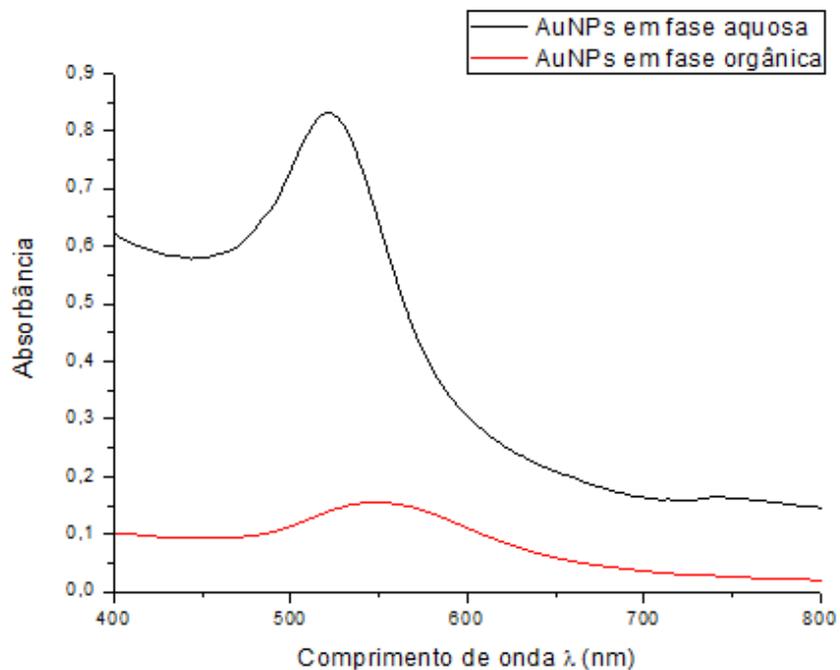


Figura 5.7. Espectro de absorção da transferência das AuNPs1 da solução aquosa para CH_2Cl_2 .

A partir do espectro de absorção, representado na Figura 5.8, foi obtida a eficácia da transferência de 80,21% para as AuNPs2. Assim como em clorofórmio a banda de Abs_{RPLS} apresentou um pequeno deslocamento para a região do vermelho, de $\lambda = 526 \text{ nm}$ para $\lambda = 530 \text{ nm}$.

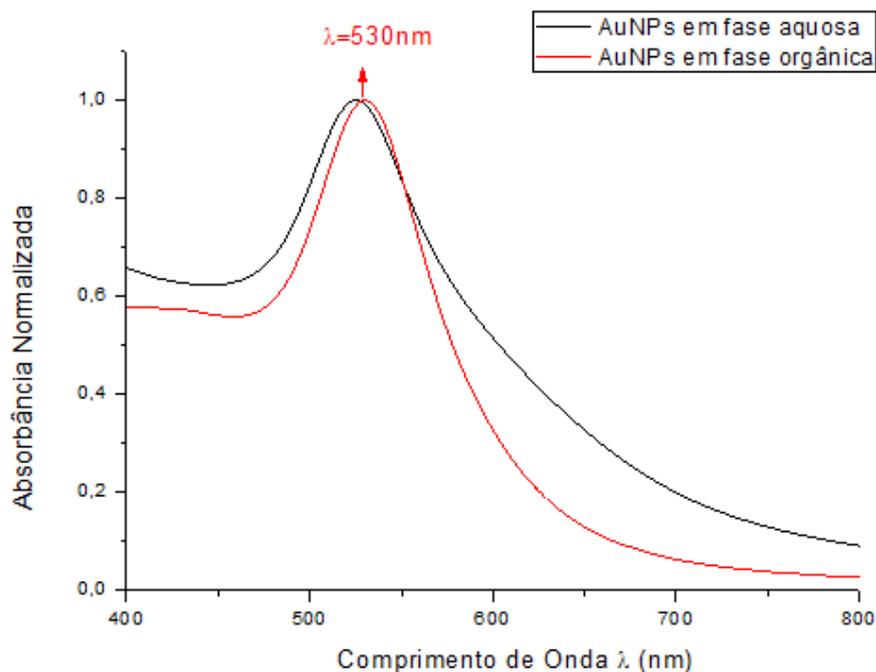


Figura 5.8. Espectro eletrônico da transferência das AuNPs2 da solução aquosa para CH_2Cl_2 . Apresentando $\text{Abs}_{\text{RPSL}} = 1,17913$ em $\lambda = 530 \text{ nm}$.

Na transferência das AuNPs aquosas funcionalizadas com PEG-SH e DDT para solvente orgânico, o maior rendimento foi em clorofórmio quando comparado com diclorometano, devido à menor polaridade do clorofórmio (Wei *et al.*, 2004). Underwood e Mulvaney, 1994, afirmaram que a posição da Abs_{RPLS} é desviada para maiores comprimentos de onda quando é aumentada a constante dielétrica do meio. Isto é devido à formação de cargas de polarização na interface com o meio. De acordo os dados físico-químicos dos solventes apresentados na Tabela 5.5, o clorofórmio possui menor constante dielétrica e menor momento dipolar, portanto a polaridade do solvente é menor. Considerando as características da ligação AuNPs-DDT, a diminuição da porcentagem de extração de AuNPs em diclorometano em relação ao clorofórmio pode ser explicada pelo caráter hidrofóbico do DDT, consequência da parte da cadeia de alcano da sua estrutura, de modo que as nanopartículas apresentem maior extração para o solvente menos polar, isto é, o clorofórmio. Entre os solventes estudados, o clorofórmio cumpre a eficiência de extração

apropriada, por isso foi selecionado como a fase de extração adequada para novas investigações.

Tabela 5-5. Parâmetros dos solventes orgânicos usados na transferência de fase das AuNPs.

	Clorofórmio	Diclorometano
Constante dielétrica	4,81	9,10
Momento dipolo (Debye)	1,04	1,60

De acordo com o histograma obtido por DLS (Figura 5.9), o diâmetro médio das AuNPs2 em diclorometano foi de $53,1 \pm 3,5$ nm. Sendo assim, afirma-se que não ocorreu agregação das AuNPs, pois tanto em clorofórmio quanto em diclorometano as nanopartículas apresentaram o mesmo diâmetro médio.

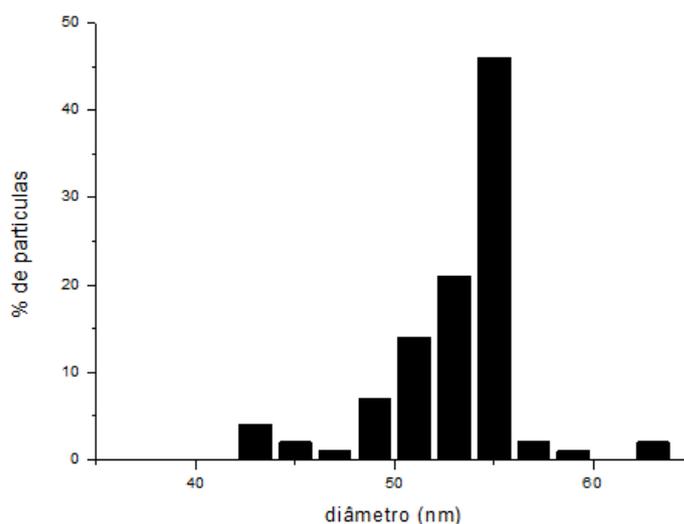


Figura 5.9. Histograma DLS da AuNPs2 em CH_2Cl_2 .

A Figura 5.10 representa graficamente que quanto maior o índice de refração mais deslocada para o vermelho estará a banda Abs_{RPLS}. As AuNPs quando em solução aquosa ($\eta = 1,333$) apresentaram a absorbância RPLS no comprimento de onda 526 nm, após a transferência para clorofórmio ($\eta_{\text{CHCl}_3} = 1,446$) Abs_{RPLS} apareceu no comprimento de onda de 531 nm e quando transferido para diclorometano ($\eta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1,424$) Abs_{RPLS} estava em $\lambda = 534$ nm. Portanto, quando as AuNPs foram transferidas da fase aquosa para os solventes orgânicos clorofórmio e diclorometano, aconteceram mudanças com a absorbância RPLS deslocando para a região do vermelho (Tang *et al.*, 2009).

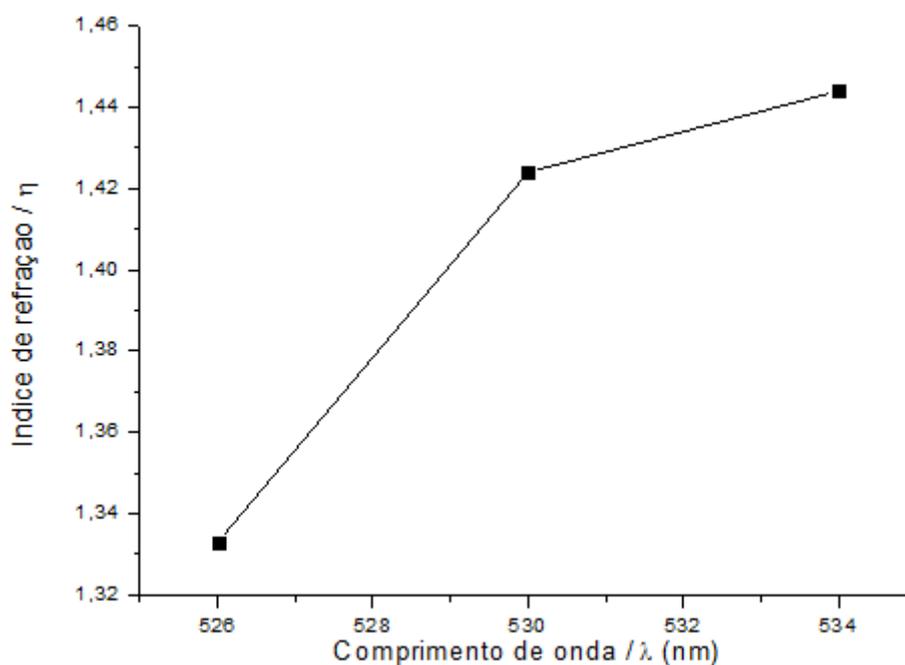


Figura 5.10. Representação de como o índice de refração do solvente influencia na Abs_{RPLS} das AuNPs.

5.3 Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs

5.3.1 Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs funcionalizadas com PEG-SH

As nanopartículas tendem a agregar e apenas dispersá-las em uma quantidade maior de líquido não é suficiente para garantir a estabilidade é necessário um ligante. Utilizou-se PEG-SH para deslocar o citrato de sódio das AuNPs, e assim aumentar a estabilidade cinética, impedindo as nanopartículas de se agregarem.

Liu *et al.*, 2013, estudaram a adição da concentração de sal inorgânico na solução aquosa de AuNPs com PEG-SH. Concluíram que, a força iônica, pode afetar o transporte de AuNPs através da interface água / clorofórmio, e também induz sua agregação devido à diminuição das cargas das nanopartículas.

A estabilidade foi avaliada na quantidade de 0,23 moléculas / nm² de PEG-SH, supondo que fosse o suficiente para estabilizar o sistema, evitando a agregação das AuNPs. Assim, foram adicionado 500µL de 1 mol.L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl) nas soluções de AuNPs.

Sendo assim, foi testada a função de agente estabilizador do reagente PEG-SH. A agregação foi induzida, acrescentado KCl nas soluções de AuNPs. A água é fortemente absorvida na camada de PEG-SH das AuNPs através da ligação de hidrogênio. É necessário deslocar a camada de hidratação. Com a adição do sal na solução ocorreu aumento da força iônica, as forças eletrostáticas foram eliminadas com a alta concentração do KCl. Assim, a agregação das AuNPs é atribuída a redução da hidratação pela adição do sal (Figura 5.11). O deslocamento da camada de hidratação ocorreu somente nas AuNPs2. Portanto quanto maior o diâmetro da nanopartícula maior é a possibilidade de haver agregação, as nanopartículas tendem a se unir umas as outras até que uma partícula maior seja “formada” com dimensões que podem até exceder os limites nanométricos.

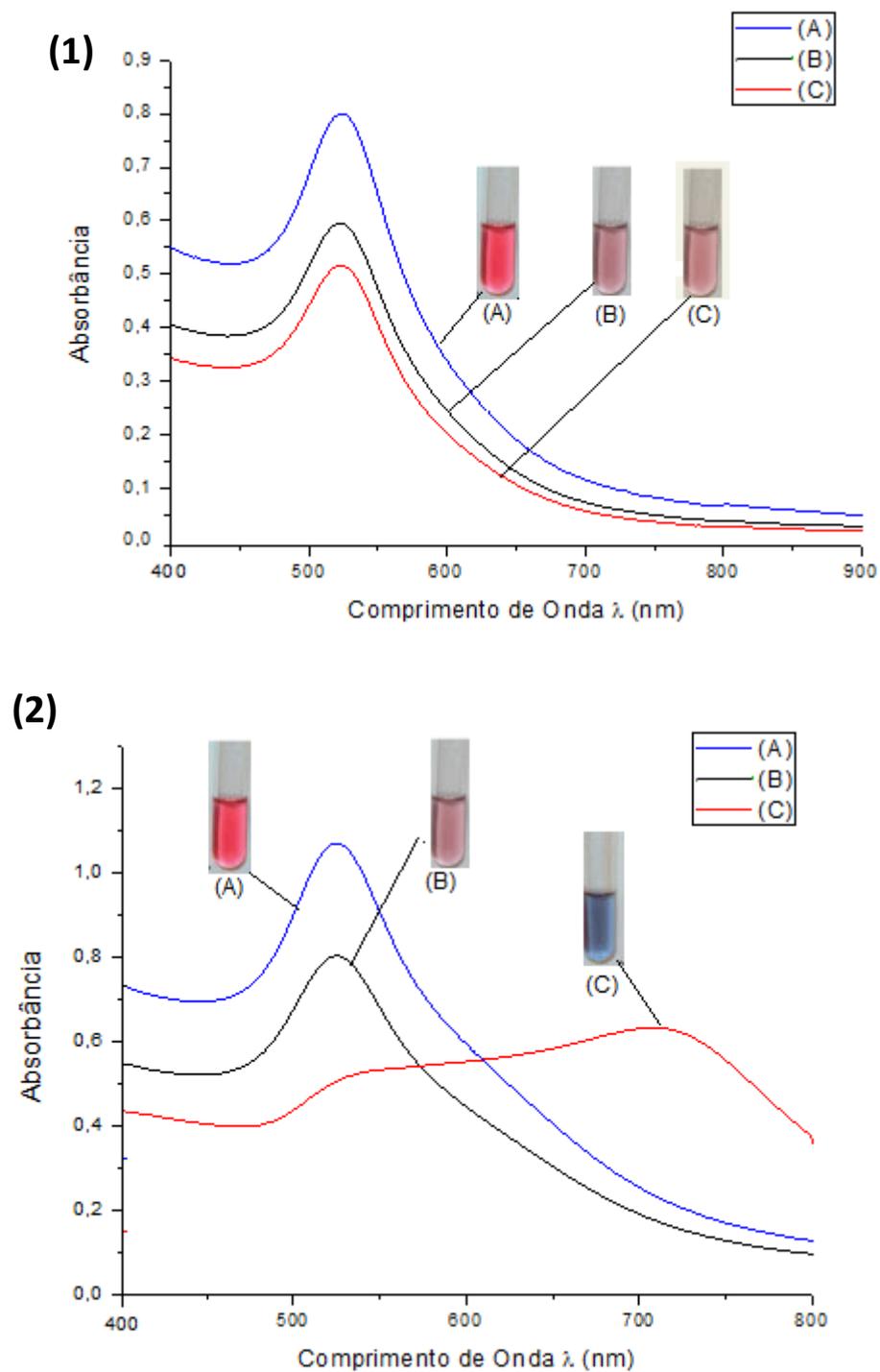


Figura 5.11. Espectro de absorção do teste de agregação das (1) AuNPs1 e (2) AuNPs2 com (A) solução de AuNPs sem PEG-SH; (B) solução de AuNPs com 0,23 moléculas / nm² PEG-SH; (C) solução de AuNPs com 0,23 moléculas / nm² PEG-SH + 500 μ L de KCl 1 mol.L⁻¹.

5.3.2 Estudo da estabilidade e agregação das AuNPs funcionalizadas com DDT

As AuNPs foram avaliadas a longo prazo (1, 30 e 90 dias). Apesar das Abs_{RPLS} permanecerem constantes após a transferência, AuNPs1 $\lambda = 531$ nm e AuNPs2 $\lambda = 534$ nm, ocorreu em ambas perda gradativa da intensidade da coloração, verificada visualmente.

Na Figura 5.12, o espectro de absorção da AuNPs1 mostrou que o valor da absorbância, Abs_{RPLS} , destas nanopartículas diminuiu 58% após 90 dias. O resultado foi obtido comparando o resultado da Abs_{RPSL} obtida depois de 24 horas da transferência para o clorofórmio e a Abs_{RPSL} de 90 dias. No espectro de absorção dos 90 dias, foi observado um pequeno alargamento da banda eletrônica indicando agregação das AuNPs.

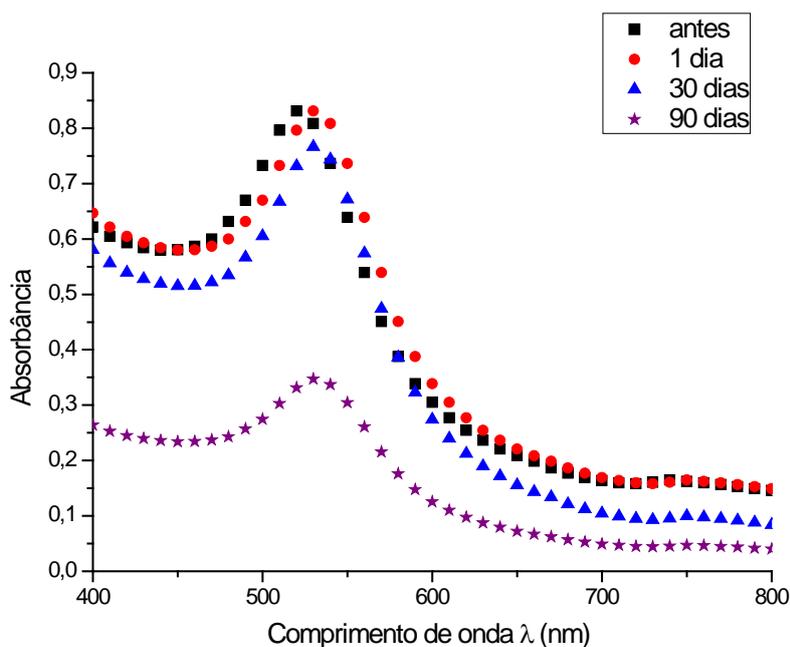


Figura 5.12. Espectro de absorção da solução AuNPs1, antes da transferência e após a transferência para o solvente orgânico.

Através do espectro de absorção da AuNPs2, Figura 5.13, foi verificado que o valor da Abs_{RPLS} destas nanopartículas diminuiu 25% em 90 dias após a transferência.

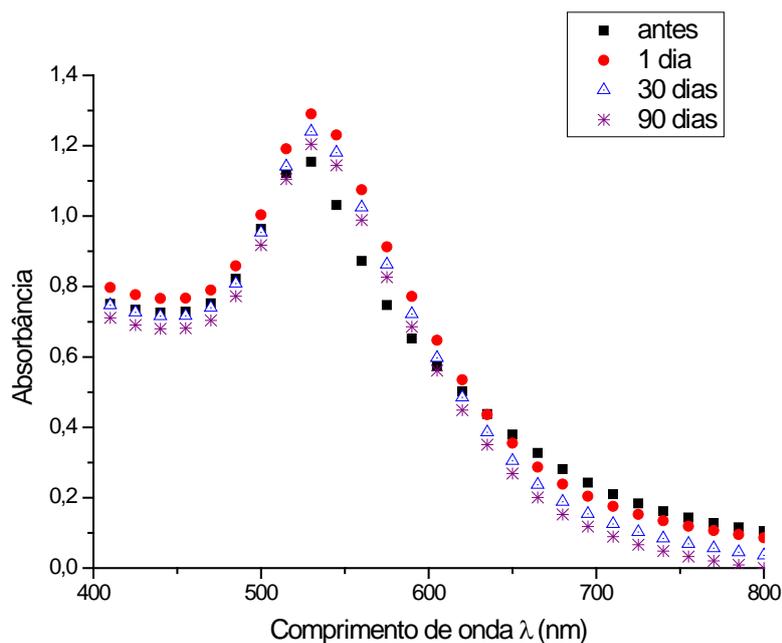


Figura 5.13. Espectro de absorção da solução AuNPs2, antes da transferência e após a transferência para o solvente orgânico.

Balasubramanian *et al.*,2001, demonstraram que ocorre floculação de AuNPs maiores que 10 nm com uma perda concomitante da atividade óptica, armazenadas a temperatura ambiente. Devido ao modo de armazenagem AuNPs degradaram, e apresentaram meia-vida de 30 dias com a adição do dodecanonethiol. As AuNPs, deste estudo, foram mantidas sob refrigeração, desta maneira permaneceram mais tempo estáveis.

Portanto, a partir dos resultados apresentados as nanopartículas de maior diâmetro, AuNPs2, foram as que apresentaram melhor estabilidade quando funcionalizadas com DDT.

5.4 Troca de Solventes

A troca de solvente é necessária, pois os solventes iniciais, os usados para na transferência são voláteis. Desta forma, as AuNPs foram retiradas do solvente inicial e redispersas em outro solvente orgânico menos volátil.

Uma alíquota da solução AuNPs2 foi retirada do clorofórmio por evaporação e redissolvidas em álcool benzílico, DMSO e etanol. Após 24 h foi feita a análise UV-Vis e obteve-se o espectro de absorção, Figura 5.14, das AuNPs presentes em cada solvente.

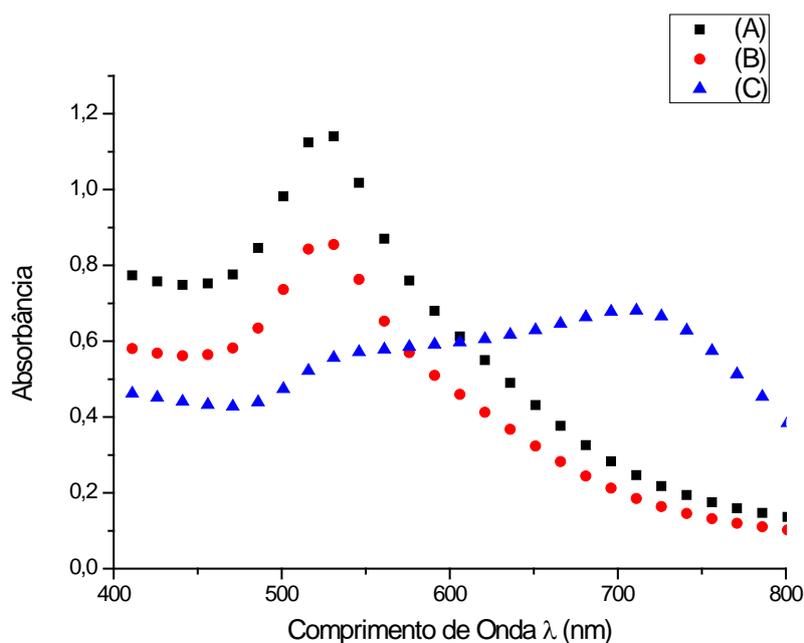


Figura 5.14. Espectro de absorção da solução AuNPs em solvente orgânico.

Em 3 horas, as AuNPs em DMSO e etanol agregaram, apresentando coloração roxa. Em 6 horas, a coloração era levemente azulada quase incolor, ou seja, nenhuma banda relativa à plásmons de superfície das nanopartículas foi observada. Isto indica que as AuNPs agregaram, pois o álcool as desestabilizaram cineticamente. Isto indica que deve haver uma faixa da razão molar Au / etanol para manter as nanopartículas estáveis. Pois, anteriormente, Chen *et al.*, 2004, já haviam publicado um protocolo onde foi utilizada solução de etanol para facilitar a transferência. Porém, neste trabalho não obteve-se êxito com o estudo desta mistura, pois ocorreu agregação em nas quantidades testadas.

Além da absorbância RPLS das AuNPs depender da constante dielétrica do solvente, a distância entre as nanopartículas vizinhas que determina o

acoplamento plasmônico entre as nanopartículas, também influenciaram na Abs_{RPLS} (Wei *et al.*, 2004). A ocorrência da banda de RPLS alargada dos espectros e o pequeno deslocamento para a região do vermelho pode ser explicada pelo fato das distâncias entre as AuNPs serem semelhantes com o tamanho do diâmetro (Ung *et al.*, 2002).

As AuNPs em álcool benzílico apresentaram coloração mais intensa do que em clorofórmio e em diclorometano. No espectro foi observado alargamento e deslocamento da banda de absorção mostrando que ocorreu agregação, porém menos, comparado aos demais solventes testados.

O fato do DDT ser hidrofóbico e possuir maior interação com o anel benzênico do álcool benzílico fez com que as AuNPs-DDT permaneçam mais estáveis neste solvente.

O índice de refração dos solventes orgânicos influencia na Abs_{RPLS} das nanopartículas (Yang *et al.*, 2004). O índice de refração do solvente altera a posição da banda RPLS, conforme previsto pela teoria de Mie (Templeton *et al.*, 2000). A camada de DDT ao redor da AuNPs pode também estar influenciando no índice de refração na superfície da partícula ajudando no deslocamento da banda RPLS (Mulvaney, 1996). Portanto, as propriedades de RPLS de AuNPs são influenciadas pelo seu tamanho, pelo tipo de solvente.

A Figura 5.15 apresenta o histograma de DLS obtido das AuNPs2 em álcool benzílico, o diâmetro médio das AuNPs em álcool benzílico foi de $55,0 \pm 2,1$ nm. Este valor confirma a afirmação de Novo *et al.*, 2008 e Lista *et al.*, 2014 de que é possível separar as nanopartículas de um solvente orgânico e redispersa em outro sem ocorrer agregação.

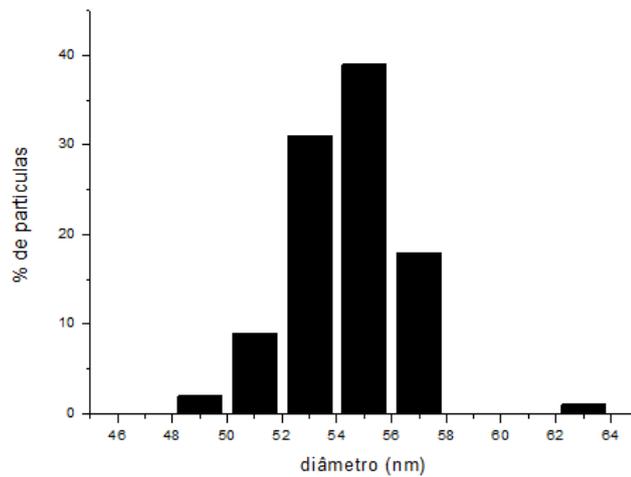


Figura 5.15. Histograma obtido a partir da análise DLS das AuNPs2 em álcool benzílico.

Através do UV-Vis analisou-se a estabilidade das AuNPs após 30 e 45 dias da redispersão das AuNPs em álcool benzílico que resultou no espectro de absorção comparativo apresentado na Figura 5.16.

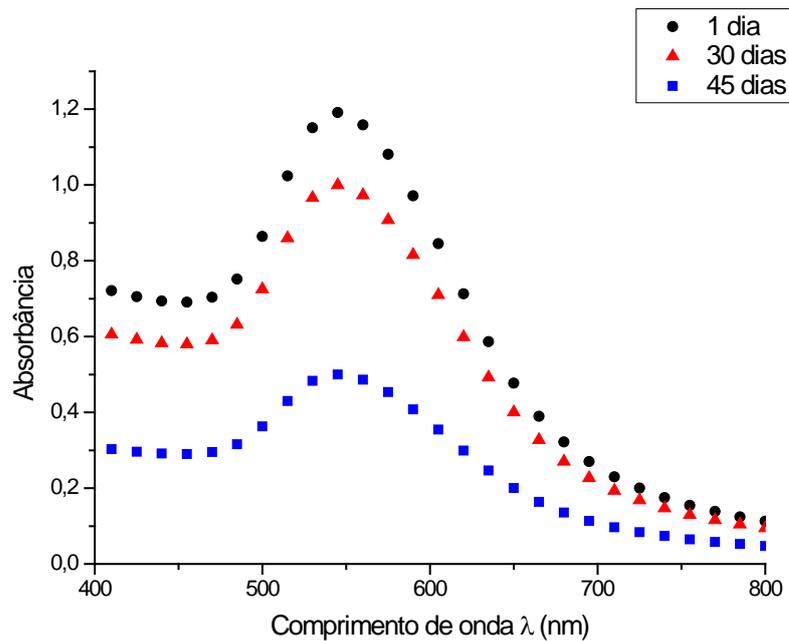


Figura 5.16. Espectro de absorção das AuNPs2 redispersas em álcool benzílico: 1 dia após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 1,19127$ no $\lambda = 544$ nm; 30 dias após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 0,99816$ no $\lambda=544$ nm. 45 dias após a redispersão: $Abs_{RPSL} = 0,51282$ no $\lambda=544$ nm.

O espectro de absorção na Figura 5.16 mostra que após 30 dias as AuNPs em álcool benzílico apresentaram absorbância RPLS 16% menor do que a encontrada um dia após a redispersão ($Abs_{RPLS} = 1,19127$ no $\lambda = 544$ nm) e 57% após 45 dias. A coloração foi diminuindo de intensidade ao longo do tempo e em 60 dias a solução encontrava-se incolor.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

Foi possível sintetizar em soluções aquosas partículas nanométricas de ouro (AuNPs) de dois diferentes diâmetros, no método teórico os valores encontrados foram de: 8 e 34 nm, e na prática por MET os valores encontrados foram de 5 e 49 nm. As AuNPs foram estabilizadas com PEG-SH, evitando sua agregação na fase aquosa.

Para a transferência para fase orgânica, as AuNPs foram funcionalizadas com DDT, que revestiu a nanopartícula, tornando-as hidrofóbicas, solúveis na fase orgânica. Utilizaram-se os solventes orgânicos hidrófobos voláteis diclorometano e clorofórmio. Os resultados mostraram que, entre os solventes utilizados, a eficiência da transferência de nanopartículas foi maior no clorofórmio. A transferência parcial foi observada quando se usou diclorometano como solvente. As AuNPs de maior diâmetro apresentaram maior facilidade de transferência tanto em clorofórmio quanto em diclorometano.

O espectro de absorção das AuNPs após a transferência para os solventes orgânicos mostrou um pequeno desvio da banda RPLS para região do vermelho, o que não foi considerado como decorrência da agregação das AuNPs. Portanto, as quantidades usadas dos agentes estabilizantes PEG-SH e DDT foram necessárias e suficientes para a estabilização das AuNPs no meio orgânico em que se encontravam.

As AuNPs, em clorofórmio, foram separadas do solvente orgânico inicial por evaporação. As AuNPs foram redispersas nos solventes: álcool benzílico, DMSO e etanol. A redispersão das AuNPs no solvente álcool benzílico foi mais efetiva comparada aos outros solventes avaliados. Em álcool benzílico, na análise de UV-Vis, foi verificado a presença de Abs_{RPSL} . Em DMSO ocorreu Abs_{RPSL} e também agregação da AuNPs. Em etanol as AuNPs também apresentaram agregação, indicada, visualmente, pela coloração roxa. Por fim,

foi percebido que parâmetros como: índice de refração e constante dielétrica dos solventes interferem no deslocamento da banda de absorção.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- i. Estudar a estabilidade de AuNPs de diferentes morfologias, tais como: bastão, triângulo e estrela, nos solventes orgânicos analisados neste trabalho.
- ii. Estudar a deposição de AuNPs em membranas, comparando em qual tipo de membrana as AuNPs serão mais eficazes para aplicação no desenvolvimento de sensores colorimétricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABSALAN, G. *et al.* Two-approach study for preparing stable colloidal gold nanoparticles in organic solvents by using 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide as an efficient capping and phase transfer agent. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 486, p. 192-202, Dec 2015.

ALKILANY, A. M. *et al.* Phase transfer of citrate stabilized gold nanoparticles using nonspecifically adsorbed polymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 39-44, Jan 2016.

ALKILANY, A. M. *et al.* Facile phase transfer of gold nanoparticles from aqueous solution to organic solvents with thiolated poly(ethylene glycol). **Rsc Advances**, v. 4, n. 95, p. 52676-52679, 2014.

ALVAREZ-PUEBLA, R. A. *et al.* Gold nanorods 3D-supercrystals as surface enhanced Raman scattering spectroscopy substrates for the rapid detection of scrambled prions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 20, p. 8157-8161, May 2011.

ANKER, J. N. *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors. **Nature Materials**, v. 7, n. 6, p. 442-453, Jun 2008. ISSN 1476-1122.

BALASUBRAMANIAN, R. *et al.* Dispersion and stability studies of resorcinarene-encapsulated gold nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 9, p. 3676-3681, Apr 2002.

BALASUBRAMANIAN, R. *et al.* Extraction and dispersion of large gold nanoparticles in nonpolar solvents. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 22, n. 5, p. 485-489, 2001.

BARBERIO, M.; ANTICI, P. In situ study of nucleation and aggregation phases for nanoparticles grown by laser-driven methods. **Scientific Reports**, v. 7, p. 8, Feb 2017.

BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**, v. 424, n. 6950, p. 824-830, Aug 2003.

BASTUS, N. G.; COMENGE, J.; PUNTES, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size

Focusing versus Ostwald Ripening. **Langmuir**, v. 27, n. 17, p. 11098-11105, Sep 2011.

BLABER, M. G.; ARNOLD, M. D.; FORD, M. J. A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics. **Journal of Physics;Condensed Matter**, v. 22, n. 14, p. 15, Apr 2010.

BOISSELIER, E.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 6, p. 1759-1782, 2009.

BOULAIS, E. *et al.* Plasmonics for pulsed - laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C;Photochemistry Reviews**, v. 17, p. 26-49, Dec 2013.

BROWN, L. O.; HUTCHISON, J. E. Formation and electron diffraction studies of ordered 2-D and 3-D superlattices of amine - stabilized gold nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 37, p. 8911-8916, Sep 2001.

BROWN, S. D. *et al.* Gold Nanoparticles for the Improved Anticancer Drug Delivery of the Active Component of Oxaliplatin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 13, p. 4678-4684, Apr 2010.

BRUST, M. *et al.* SYNTHESIS OF THIOL;DERIVATIZED GOLD NANOPARTICLES IN A 2;PHASE LIQUID-LIQUID SYSTEM. **Journal of the Chemical Society;Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, Apr 1994.

BURTT, C. M.; SENANAYAKE, G. Effect of reductants and stabilizers on ageing of gold nanoparticles at pH 2-12 and application of nano-gold to study non-cyanide leaching in sodium hypochlorite/chloride solutions using UV-Visible spectroscopy. **Hydrometallurgy**, v. 164, p. 166-176, Sep 2016.

CHEN, D. *et al.* A 1;dodecanethiol - based phase transfer protocol for the highly efficient extraction of noble metal ions from aqueous phase. **Journal of Environmental Sciences**, v. 29, p. 146-150, Mar 2015.

CLIFFEL, D. E. *et al.* Mercaptoammonium - monolayer -protected, water-soluble gold, silver, and palladium clusters. **Langmuir**, v. 16, n. 25, p. 9699-9702, Dec 2000.

CURRIE, E. P. K.; NORDE, W.; STUART, M. A. C. Tethered polymer chains: surface chemistry and their impact on colloidal and surface properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 205-265, Feb 2003.

DAVIES, R. Particle science and technology ; a view at the millennium. **Powder Technology**, v. 119, n. 1, p. 45-57, Sep 2001.

DE ABERASTURI, D. J.; SERRANO-MONTES, A. B.; LIZ;MARZAN, L. M. Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 5, p. 602-617, May 2015.

DIAO, J. J. *et al.* Self assembled nanoparticle wires by discontinuous vertical colloidal deposition. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 10, p. 3, Sep 2005.

EDWARDS, P. P.; THOMAS, J. M. Gold in a metallic divided state - From Faraday to present;day nanoscience. **Angewandte Chemie;International Edition**, v. 46, n. 29, p. 5480-5486, 2007.

ENUSTUN, B. V.; TURKEVICH, J. COAGULATION OF COLLOIDAL GOLD. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 21, p. 3317, 1963.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, Mar 2008.

FINK, J. *et al.* Self;organization of nanosized gold particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 3, p. 922-926, Mar 1998. ISSN 0897;4756.

FREESTONE, I. *et al.* **The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology, Gold Bulletin.** Word Gold Coucil, 2007.

FRIEDLANDER, S. K.; PUI, D. Y. H. Emerging Issues in Nanoparticle Aerosol Science and Technology. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 2;3, p. 313-314, Jun 2004.

GITTINS, D. I.; CARUSO, F. Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 16, p. 3001-3004, 2001.

GOBIN, A. M. *et al.* Near-Infrared - Resonant Gold/Gold Sulfide Nanoparticles as a Photothermal Cancer Therapeutic Agent. **Small**, v. 6, n. 6, p. 745-752, Mar 2010.

GONG, J. X.; LI, G. D.; TANG, Z. Y. Self-assembly of noble metal nanocrystals: Fabrication, optical property, and application. **Nano Today**, v. 7, n. 6, p. 564-585, Dec 2012.

GRAHAM, S. S. Nanoscience and Nanotechnologies: opportunities and uncertainties. In: (Ed.). **The Royal Society e The Royal Academy of Engineering**. UK, 2004. p.25.

GRASSESCHI, D. *et al.* How relevant can the SERS effect in isolated nanoparticles be? **Rsc Advances**, v. 3, n. 46, p. 24465-24472, 2013.

GRASSESCHI, D. *et al.* Surface Enhanced Raman Scattering Spot Tests: A New Insight on Feigl's Analysis Using Gold Nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 22, p. 9146-9149, Nov 2010.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, Jun 2005.

HAISS, W. *et al.* Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 11, p. 4215-4221, Jun 2007.

HAKKINEN, H. The gold;sulfur interface at the nanoscale. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 6, p. 443-455, Jun 2012.

HARTLAND, G. V. Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3858-3887, Jun 2011.

HIRAI, H.; AIZAWA, H. PREPARATION OF STABLE DISPERSIONS OF COLLOIDAL GOLD IN HEXANES BY PHASE-TRANSFER. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 161, n. 2, p. 471-474, Dec 1993.

HUANG, X. H. *et al.* Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostic and therapy. **Nanomedicine**, v. 2, n. 5, p. 681-693, Oct 2007.

HUHN, J. *et al.* Selected Standard Protocols for the Synthesis, Phase Transfer, and Characterization of Inorganic Colloidal Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 399-461, Jan 2017.

HUTCHINGS, G. J.; BRUST, M.; SCHMIDBAUR, H. Gold - an introductory perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1759-1765, Sep 2008.

JAIN, P. K.; EL;SAYED, I. H.; EL;SAYED, M. A. Au nanoparticles target cancer. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 18-29, Feb 2007.

JAIN, P. K. *et al.* Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238-7248, Apr 2006.

KARG, M. *et al.* Versatile Phase Transfer of Gold Nanoparticles from Aqueous Media to Different Organic Media. **Chemistry European Journal**, v. 17, n. 16, p. 4648-4654, Apr 2011.

KHANNA, P. K. *et al.* Synthesis and characterization of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 25, p. 4711-4714, Oct 2007.

KLABUNDE, K. J. *et al.* Review of Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications. **Nanoscale Materials in Chemistry : Environmental Applications**, v. 1045, p. 1-13, 2010.

KOROTCENKOV, G.; TOLSTOY, V.; SCHWANK, J. Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology: synthesis and modification of metal oxides. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 7, p. 1861-1869, Jul 2006.

KUMAR, A. *et al.* Phase transfer of silver nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 396-401, Aug 2003.

LAURENT, S. *et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, Jun 2008.

LI, L. X. Y.; LEOPOLD, K.; SCHUSTER, M. Comparative study of alkylthiols and alkylamines for the phase transfer of gold nanoparticles from an aqueous

phase to n-hexane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 199-205, May 2013.

LINK, S.; EL;SAYED, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 409-453, Jul;Sep 2000.

LISTA, M.; LIU, D. Z.; MULVANEY, P. Phase Transfer of Noble Metal Nanoparticles to Organic Solvents. **Langmuir**, v. 30, n. 8, p. 1932-1938, Mar 2014.

LIU, M. X. *et al.* Exploring the amphiphilicity of PEGylated gold nanorods: mechanical phase transfer and self-assembly. **Chemical Communications**, v. 49, n. 81, p. 9350;9352, 2013.

LIU, Y. D. *et al.* Thermoresponsive Assembly of Charged Gold Nanoparticles and Their Reversible Tuning of Plasmon Coupling. **Angewandte Chemie;International Edition**, v. 51, n. 26, p. 6373-6377, 2012.

LOVE, S. A.; MARQUIS, B. J.; HAYNES, C. L. Recent Advances in Nanomaterial Plasmonics: Fundamental Studies and Applications. **Applied Spectroscopy**, v. 62, n. 12, p. 346A-362A, Dec 2008.

MULVANEY, P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. **Langmuir**, v. 12, n. 3, p. 788-800, Feb 1996.

NIKOOBAKHT, B.; EL;SAYED, M. A. Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods. **Langmuir**, v. 17, n. 20, p. 6368-6374, Oct 2001.

NOVO, C. *et al.* Influence of the medium refractive index on the optical properties of single gold triangular prisms on a substrate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 1, p. 3;7, Jan 2008.

PACK, A.; HIETSCHOLD, M.; WANNEMACHER, R. Failure of local Mie theory: optical spectra of colloidal aggregates. **Optics Communications**, v. 194, n. 4;6, p. 277;287, Jul 2001.

PECORA, R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 2, n. 2, p. 123-131, Jun 2000.

PENSA, E. *et al.* The Chemistry of the Sulfur;Gold Interface: In Search of a Unified Model. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 8, p. 1183-1192, Aug 2012.

ROTHER, J. *et al.* X ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy of a rhodium colloid. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 355, n. 3;4, p. 372-374, Jun 1996.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. **Reduced Transition Metal Colloids: Chemistry Review**. 102: 3727-3778 p. 2002.

SARATHY, K. V. *et al.* Thiol;derivatized nanocrystalline arrays of gold, silver, and platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 48, p. 9876-9880, Nov 1997.

SASTRY, M. Phase transfer protocols in nanoparticle synthesis. **Current Science**, v. 85, n. 12, p. 1735-1745, Dec 2003.

SAU, T. K. *et al.* Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 22, n. 16, p. 1805-1825, Apr 2010.

SERRANO-MONTES, A. B. *et al.* A General Method for Solvent Exchange of Plasmonic Nanoparticles and Self-Assembly into SERS - Active Monolayers. **Langmuir**, v. 31, n. 33, p. 9205-9213, Aug 2015.

SI, S.; DINDA, E.; MANDAL, T. K. In situ synthesis of gold and silver nanoparticles by using redox-active amphiphiles and their phase transfer to organic solvents. **Chemistry - a European Journal**, v. 13, n. 35, p. 9850-9861, 2007.

SPERLING, R. A. *et al.* Biological applications of gold nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1896-1908, Sep 2008.

SRIRAM, I. *et al.* Stability and phase transfer of catalytically active platinum nanoparticle suspensions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 17, n. 5, p. 11, May 2015.

TANG, Q. *et al.* Comparative study of thiol-free amphiphilic hyperbranched and linear polymers for the stabilization of large gold nanoparticles in organic solvent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 485-491, Sep 2009.

TAVARES, J.; COULOMBE, S. Dual plasma synthesis and characterization of a stable copperethylene glycol nanofluid. **Powder Technology**, v. 210, n. 2, p. 132-142, Jun 2011.

TEMPLETON, A. C. *et al.* Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer - protected gold clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 564-570, Jan 2000.

TOMA, H. E. *et al.* The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1158-1176, 2010.

UNDERWOOD, S.; MULVANEY, P. EFFECT OF THE SOLUTION REFRACTIVE INDEX ON THE COLOR OF GOLD COLLOIDS. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3427;-3430, Oct 1994.

UNG, T.; LIZ;MARZAN, L. M.; MULVANEY, P. Gold nanoparticle thin films. **Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 2;3, p. 119-126, Apr 2002.

UNSER, S. *et al.* Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches. **Sensors**, v. 15, n. 7, p. 15684-15716, Jul 2015.

VIDONI, O. *et al.* Novel, spongelike ruthenium particles of controllable size stabilized only by organic solvents. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 38, n. 24, p. 3736-3738, 1999.

WALTERS, G.; PARKIN, I. P. The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 574-590, 2009.

WANG, P. L. *et al.* Application of Au based nanomaterials in analytical science. **Nano Today**, v. 12, p. 64-97, Feb 2017.

WEI, A. *et al.* Resorcinarene-encapsulated nanoparticles: Building blocks for self-assembled nanostructures. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 41, n. 1;4, p. 83-86, Dec 2001.

WEI, G. T. *et al.* Aqueous-organic phase transfer of gold nanoparticles and gold nanorods using an ionic liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 16, p. 5036-5037, Apr 2004.

WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 11, p. 1162-1194, 2006.

WILSON, R. The use of gold nanoparticles in diagnostics and detection. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 2028-2045, Sep 2008.

YANG, J. *et al.* Phase transfer identification of core-shell structures in Ag;Au bimetallic nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 7, p. 1095;1100, Jul 2005.

YANG, J. *et al.* A highly efficient phase transfer method for preparing alkylamine-stabilized Ru, Pt, and Au nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 95-99, Sep 2004.

YANG, J.; LEE, J. Y.; TOO, H. P. A general phase transfer protocol for synthesizing alkylamine-stabilized nanoparticles of noble metals. **Analytica Chimica Acta**, v. 588, n. 1, p. 34-41, Apr 2007.

YANG, J.; LEE, J. Y.; YING, J. Y. Phase transfer and its applications in nanotechnology. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 3, p. 1672-;1696, 2011.

YU, D. G. *et al.* An in situ reduction method for preparing silver/poly (vinyl alcohol) nanocomposite as surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 1, p. 93-98, Jan 2007.

ZHANG, S. S. *et al.* Rationally designed ligands that inhibit the aggregation of large gold nanoparticles in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 1, p. 113-120, Jan 2008.

ZHAO, S. Y. *et al.* Preparation, phase transfer, and self-assembled monolayers of cubic Pt nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 8, p. 3315;3318, Apr 2002.

ZHOU, J. *et al.* Adjusting the inter-particle spacing of a nanoparticle array at the sub-nanometre scale by thermal annealing. **Chemical Communications**, v. 50, n. 93, p. 14547-14549, 2014.

ZHOU, J. F. *et al.* Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 251-262, Mar 2009.

ANEXOS

A1 - Tabela para a determinação do tamanho do diâmetro médio da AuNPs em solução aquosa, através do espectro eletrônico do UV-Vis (Haiss *et al.*, 2007).

Tabela A-1. Dados para a determinação do tamanho do diâmetro médio da AuNPs em solução aquosa, através do espectro eletrônico do UV;Vis.

A_{spr}/A_{450}	d / nm	A_{spr}/A_{450}	d / nm	A_{spr}/A_{450}	d / nm
1.10	3	1.56	12	1.96	40
1.19	4	1.61	14	2.00	45
1.27	5	1.65	16	2.03	50
1.33	6	1.69	18	2.07	55
1.38	7	1.73	20	2.10	60
1.42	8	1.80	25	2.12	65
1.46	9	1.86	30	2.15	70
1.50	10	1.92	35	2.17	75

Fonte: Haiss *et al.*, 2007.

A2 - Tabela para a determinação do tamanho do diâmetro médio da AuNPs em solução aquosa, para diâmetros acima de 30 nm, através do espectro eletrônico do UV-Vis (Haiss *et al.*, 2007).

Tabela A-2. Tabela do máximo da Absorbância do Plásmon da Superfície Localizada

λ_{RPSL} (nm)	d (nm)	λ_{RPSL} (nm)	d (nm)	λ_{RPSL} (nm)	d (nm)
525,0	32	534,9	58	552,1	84
525,6	34	535,9	60	553,8	86
526,2	36	536,9	62	555,7	88
526,8	38	538,0	64	557,6	90
527,5	40	539,2	66	559,6	92
528,2	42	540,4	68	561,7	94
528,9	44	541,6	70	563,9	96
529,6	46	542,9	72	566,2	98
530,4	48	544,3	74	568,6	100
531,2	50	545,7	76	571,1	102
532,1	52	547,2	78	573,7	104
533,0	54	548,8	80	576,5	106
533,9	56	550,4	82	579,3	108

Fonte: Haiss *et al.*, 2007.

A3 - Tabela com os dados de ϵ_{450} de acordo com o diâmetro médio (d) para serem usados para calcular a concentração de partículas c em mol.L⁻¹ da absorção no $\lambda = 450$ nm para um comprimento padrão l de 1 cm de acordo com (Haiss *et al.*, 2007):

$$c = A_{450} / \epsilon_{450}$$

Tabela A-3. Dados de ϵ_{450} de acordo com o diâmetro médio (d) para serem usados para calcular a concentração de partículas

d/ nm	$\epsilon_{450} /$ M ⁻¹ cm ⁻¹	d/ nm	$\epsilon_{450} /$ M ⁻¹ cm ⁻¹	d/ nm	$\epsilon_{450} /$ M ⁻¹ cm ⁻¹
2	4.25E+05	35	3.21E+09	68	2.50E+10
3	1.49E+06	36	3.52E+09	69	2.61E+10
4	3.62E+06	37	3.84E+09	70	2.71E+10
5	7.20E+06	38	4.18E+09	71	2.82E+10
6	1.26E+07	39	4.54E+09	72	2.93E+10
7	2.03E+07	40	4.92E+09	73	3.05E+10
8	3.07E+07	41	5.32E+09	74	3.16E+10
9	4.43E+07	42	5.74E+09	75	3.28E+10
10	6.15E+07	43	6.18E+09	76	3.40E+10
11	8.27E+07	44	6.65E+09	77	3.52E+10
12	1.09E+08	45	7.13E+09	78	3.64E+10
13	1.39E+08	46	7.65E+09	79	3.77E+10
14	1.76E+08	47	8.18E+09	80	3.89E+10
15	2.18E+08	48	8.74E+09	81	4.02E+10
16	2.67E+08	49	9.32E+09	82	4.14E+10
17	3.24E+08	50	9.92E+09	83	4.27E+10
18	3.87E+08	51	1.06E+10	84	4.40E+10
19	4.60E+08	52	1.12E+10	85	4.53E+10
20	5.41E+08	53	1.19E+10	86	4.65E+10
21	6.31E+08	54	1.26E+10	87	4.78E+10
22	7.31E+08	55	1.33E+10	88	4.91E+10
23	8.42E+08	56	1.41E+10	89	5.04E+10
24	9.64E+08	57	1.48E+10	90	5.17E+10
25	1.10E+09	58	1.57E+10	91	5.30E+10
26	1.24E+09	59	1.65E+10	92	5.43E+10
27	1.40E+09	60	1.73E+10	93	5.56E+10
28	1.58E+09	61	1.82E+10	94	5.69E+10
29	1.76E+09	62	1.91E+10	95	5.82E+10
30	1.96E+09	63	2.00E+10	96	5.94E+10
31	2.18E+09	64	2.10E+10	97	6.07E+10
32	2.41E+09	65	2.19E+10	98	6.19E+10
33	2.66E+09	66	2.29E+10	99	6.31E+10
34	2.93E+09	67	2.40E+10	100	6.44E+10

Fonte: Haiss *et al.*, 2007.