

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
MESTRADO EM FÍSICA**

**CHRISTIANE FERREIRA JOAQUIM PEREIRA**

**ESTUDO SOBRE A CINÉTICA E OS MECANISMOS DE CRESCIMENTO  
“BOTTOM-UP” DE NANOPARTÍCULAS DE OURO VIA PULSOS LASER  
ALTAMENTE FOCALIZADOS**

**POÇOS DE CALDAS/ MG**

**2022**

**CHRISTIANE FERREIRA JOAQUIM PEREIRA**

**ESTUDO SOBRE A CINÉTICA E OS MECANISMOS DE CRESCIMENTO  
“BOTTOM-UP” DE NANOPARTÍCULAS DE OURO VIA PULSOS LASER  
ALTAMENTE FOCALIZADOS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria condensada  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2022**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de AlfenasBiblioteca  
Campus Poços de Caldas

Pereira, Christiane Ferreira Joaquim.

Estudo sobre a cinética e os mecanismos de crescimento  
“Bottom-up”de nanopartículas de ouro via pulsos laser altamente  
focalizados / Christiane Ferreira Joaquim Pereira. - Poços deCaldas,  
MG, 2022.

62 f. : il. -

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas,  
Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Nanopartículas. 2. Nanopartículas induzida por laser. 3. Nucleação. 4.  
Crescimento. 5. Modelo cinético. I. Vivas, Marcelo Gonçalves, orient. II.  
Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

**CHRISTIANE FERREIRA JOAQUIM PEREIRA**

**ESTUDO SOBRE A CINÉTICA E OS MECANISMOS DE CRESCIMENTO  
“BOTTOM UP” DE NANOPARTÍCULAS DE OURO VIA PULSOS LASER  
ALTAMENTE FOCALIZADOS**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Matéria Condensada.

Aprovada em: 18 de agosto de 2022

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Rafael Felipe Coelho Neves  
Instituição: Instituto Federal do Sul de Minas

Prof<sup>a</sup>. Dra. Tania Regina Giraldi  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 19/08/2022, às 08:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Vivas, Professor do Magistério Superior**, em 19/08/2022, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Felipe Coelho Neves, Usuário Externo**, em 25/08/2022, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifalmg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=verificador\\_documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifalmg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=verificador_documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código **0798141** e o código CRC **D5609F30**.

Dedico esta dissertação de mestrado:

Primeiramente a Deus pela minha vida, por conduzir o meu caminho e por me dar força nos momentos difíceis.

A minha mãe Sirley Ferreira (in memoriam) que sempre me incentivou e motivou a estudar, pois ela acreditava que a educação é a melhor herança que ela poderia me proporcionar.

## **AGRADECIMENTOS**

Não poderia ter concluído essa dissertação sem o precioso apoio de várias pessoas.

Gostaria de agradecer em primeiro lugar, o meu orientador, Professor Doutor Marcelo Gonçalves Vivas, por toda a paciência, compreensão nos momentos difíceis, por todo ensinamento e contribuição para que este trabalho fosse concluído.

Desejo também agradecer a todos os meus colegas e professores do Mestrado em Física pela ajuda mútua, apoio e amizade e a Universidade pela oportunidade e ensino de qualidade.

Agradeço a Deus por me proporcionar perseverança principalmente neste momento da minha vida.

Enfim, quero agradecer a minha mãe, à minha família, amigos, marido e filhos pelo apoio e incentivo, e por estar ao meu lado em todas as adversidades que surgiram no meio do caminho, tudo isso foi essencial para eu concluir esse mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A plasmônica é um campo da ciência que tem despertado grande interesse da comunidade científica devido a sua ampla gama de aplicações tecnológicas. Por exemplo, esta área envolve a síntese de nanopartículas (NPs) metálicas, o desenvolvimento de sensores ópticos, o uso de nanoestruturas metálicas para melhorar o desenvolvimento de técnicas experimentais como microscopia de alta resolução, dentre outros. Neste trabalho de mestrado, foi investigada a cinética e os mecanismos de crescimento de nanopartículas de ouro via laser pelo método *bottom-up* (de baixo para cima) que consistem na produção de nanoestruturas construídas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou mesmo através de aglomerados de átomos ou moléculas [1]. Embora já existam na literatura vários trabalhos reportando o uso de laser para a geração de nanopartículas metálicas, estes trabalhos são sempre conduzidos com laser de alta energia por pulso (mJ). Aqui foi proposta a síntese de NPs metálicas pelo método *bottom-up* usando pulsos laser de baixa energia ( $\mu\text{J}$ ), mas altamente focalizados. Além disso, os mecanismos para a geração de NPs metálicas via laser ainda não são completamente entendidos. Neste trabalho, foi investigado em tempo real a cinética de crescimento das NPs usando a técnica de excitação e prova. Neste caso, um laser pulsado de 532 nm com duração temporal de 1 ns e taxa de repetição do laser de 2 kHz foi empregado como laser de excitação enquanto o feixe de prova foi utilizado uma luz branca altamente estabilizada de (400-900 nm). Também foi avaliado o efeito da concentração de  $\text{HAuCl}_4$  sobre a cinética de crescimento das NPs de ouro. Os resultados mostram que as nanopartículas geradas são estáveis, não precisam de qualquer agente químico de redução ou surfactante para evitar aglomeração. Portanto, trata-se de um método ambientalmente amigável. Vale ressaltar que a síntese de nanopartículas metálicas ocorre por métodos químicos e biológicos, conhecidos por receber, em sua grande maioria, a abordagem “bottom-up”, além disso, a fase “purple” que gera grandes aglomerados de nanopartículas durante a síntese química não está presente neste método físico. Também foi utilizada a teoria de Gans para obter o tamanho e a forma das NPs. Os resultados indicam que as nanopartículas geradas possuem um formato de esferoide oblato com tamanhos do semieixo menor variando entre 3 nm e 10 nm, enquanto o semieixo maior de 5 nm à 17 nm. Finalmente, foi proposto um modelo para calcular a

concentração de NPs de ouro durante o processo de síntese e foi avaliada a cinética de crescimento e nucleação usando um modelo de dois passos.

Palavras-chave: nanopartículas; cinética; nucleação; crescimento; laser; bottom-up.

## ABSTRACT

Plasmonics is a field of science that has aroused great interest in the scientific community due to its wide range of technological applications. For example, this area involves the synthesis of metallic nanoparticles (NPs), the development of optical sensors, the use of metallic nanostructures to improve the development of experimental techniques such as high-resolution microscopy, among others. In this master's work, the kinetics and growth mechanisms of gold nanoparticles via laser was investigated by the bottom-up method that consists in the production of nanostructures built atom by atom, or molecule by molecule, or even through clusters of atoms or molecules [1]. Although there are already several works in the literature reporting the use of laser for the generation of metallic nanoparticles, these works are always conducted with high energy per pulse (mJ) laser. Here the synthesis of metallic NPs by the bottom-up method using low energy ( $\mu\text{J}$ ) but highly focused laser pulses has been proposed. Moreover, the mechanisms for the generation of metallic NPs via laser are not yet fully understood. In this work, the growth kinetics of NPs using the excitation and probe technique was investigated in real time. Here, a 532 nm pulsed laser with a time duration of 1 ns and laser repetition rate of 2 kHz was employed as the excitation laser while the probe beam was used a highly stabilized white light of (400-900 nm). The effect of  $\text{HAuCl}_4$  concentration on the growth kinetics of gold NPs was also evaluated. The results show that the generated nanoparticles are stable, do not need any chemical reducing agent or surfactant to avoid agglomeration. Therefore, this is an environmentally friendly method. It is worth noting that the synthesis of metal nanoparticles occurs by chemical and biological methods, which are known to receive mostly the "bottom-up" approach, moreover, the "purple" phase that generates large agglomerates of nanoparticles during chemical synthesis is not present in this physical method. Gans theory was also used to obtain the size and shape of the NPs. The results indicate that the generated nanoparticles have an oblate spheroid shape with sizes of the smaller half-axis ranging from 3 nm to 10 nm, while the larger half-axis from 5 nm to 17 nm. Finally, a model was proposed to calculate the concentration of gold NPs during the synthesis process and the growth and nucleation kinetics were evaluated using a two-step model.

Keywords: nanoparticles; kinetics; nucleation; growth; laser; bottom up.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1— Diagrama representativo da geração de plásmons localizados em NPs metálicas .....	16
Figura 2— Relação entre a forma das NPs e a banda de plásmon das NPs.....	17
Figura 3— Simulação do campo elétrico devido a estruturas plasmônicas .....	18
Figura 4— Diferentes aplicações de NPs metálicas. (a) Síntese de NPs metálicas, (b) Aplicações de NPs metálicas em sensores ópticos, (c) Aplicações de NPs em espectroscopia óptica. (d) Aplicações de NPs metálicas em terapia fototérmica.....	20
Figura 5— Ilustração da interação entre elétrons e íons no modelo de Drude .....	22
Figura 6— Abordagens de cima para baixo (Top- down) e de baixo para cima (Bottom-up) para a produção de nanomateriais controlados .....	29
Figura 7— Diagrama representativo do processo de síntese química de nanopartículas metálicas via rota química .....	30
Figura 8— Diagrama representativo do processo de síntese física de nanopartículas metálicas via ablação a laser (top-down) .....	31
Figura 9— Diagrama representativo do processo de síntese física de nanopartículas via ablação a laser (bottom-up).....	32
Figura 10— Curva de Lamer para NPs metálicas .....	34
Figura 11— Diagrama representativo explicando os eventos e mecanismos que ocorrem durante a síntese química de nanopartículas metálicas de ouro .....	35
Figura 12— Fotografias digitais e Espectros de extinção UV-VIS registrados para o AuCl <sub>4</sub> (aq)- solução e suspensões aquosas contendo AuNPs.....	37
Figura 13— Caracterização de AuNPs sintetizados com pulsos de 532 nm e 8 ns (a e c – e) e pulsos de 800 nm e 30 fs (b e f – h). .....	38
Figura 14- Aparato experimental de excitação e prova desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas .....	40
Figura 15— Espectros de absorção em função do tempo para a geração de NPs de ouro .....	44
Figura 16— Diferentes cores das soluções de ouro coloidal em função da concentração.....	45
Figura 17— Cinética de crescimento das NPs de Au para diferentes concentrações de HAuCl <sub>4</sub> .....	47
Figura 18— Ajuste teórico das curvas de extinção para a concentração de 0.633 mM. Pontos em vermelho são os dados experimentais enquanto a curva sólida em preto é o modelo teórico baseado na teoria de Gans.....	48
Figura 19— Evolução do semieixo maior e menor das NPs de Au durante o processo de síntese física usando laser de acordo com o tempo para diferentes concentrações de HAuCl <sub>4</sub> .....	49

Figura 20— Concentração de átomos de ouro neutro gerados (gráficos à esquerda), consumo da concentração  $\text{AuCl}_4^-$  (gráficos do centro) e geração de NPs de ouro (gráficos à direita).....53

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1— Espectro de absorção de NPs metálicas de ouro em forma de esferas com diferentes tamanhos.....	17
Gráfico 2— Efeito do diâmetro e da largura da parede de NPs de ouro ocas sobre a banda de plásmon.....	19
Gráfico 3— dados experimentais da parte real e imaginária da constante dielétrica do ouro relacionado ao Bulk e a nanopartículas .....	25
Gráfico 4— Curva de extinção óptica características de nanopartículas metálicas esféricas.....	33
Gráfico 5— Absorbância em energias de pulso selecionadas de 450 nm para fs e ns e o efeito do tempo de saturação da cinética de crescimento em função da energia do pulso laser .....	39
Gráfico 6— Apresenta resultados para o gráfico de um espectro de absorção e para a relação linear da absorbância máxima com a concentração.....	42
Gráfico 7— A relação da absorção das NPs de ouro em função na concentração de $\text{HAuCl}_4$ e em função absorção do $\text{HAuCl}_4$ .....	46
Gráfico 8— Taxas da cinética de nucleação e crescimento de NPs de ouro em função da concentração de $\text{HAuCl}_4$ .....	54

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1— Diferentes cores das soluções de ouro coloidal em função da concentração. ....	45
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AuNPs	Nanopartículas de ouro
HAuCl <sub>4</sub>	Ácido cloroáurico
LAL	Ablação a laser em líquidos
LSPR	Ressonância de plasmons de superfície localizados
NPs	Nanopartículas
UV-Vis	Região do Ultravioleta e Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	22
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	29
3.1	MÉTODOS DE SÍNTESE DE NP METÁLICAS .....	29
3.2	PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADOS.....	32
3.3	NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NPs METÁLICAS .....	33
3.4	SÍNTESE DE NPs METÁLICAS.....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	40
4.1	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO.....	40
4.2	APARATO EXPERIMENTAL .....	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	42
5.1	DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR $\text{HAuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ....	42
5.2	GERAÇÃO DE NPs DE AU VIA LASER.....	43
5.3	RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE $\text{HAuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ E A GERAÇÃO DE NPs METÁLICAS .....	45
5.4	DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO E FORMA DAS NPs.....	46
5.5	MODELO CINÉTICO DE GERAÇÃO DE NPs DE AU.....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	55
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

A nanociência é o estudo da natureza em escala nanométrica, surgindo então os nanomateriais. A nanotecnologia está relacionada a aplicação do conhecimento para a geração de dispositivos, produtos em geral e na prestação de serviços. Um exemplo de nanomateriais são as nanopartículas metálicas, na qual foi estudada neste trabalho, em especial as nanopartículas de ouro (AuNPs).

Nanopartículas são materiais que dispõem de dimensões nanométricas (1 a 100 nm) e que possuem propriedades bem distintas daquelas do material bulk (volumétrico, 3D). Suas propriedades estão intrinsecamente associadas com o seu tamanho, distribuição, morfologia, fase e composição. [2] [1]

Diversas pessoas acreditam que a nanotecnologia teve seu marco inicial em 29 de dezembro de 1959 com o físico americano Richard Feynman, ao proferir uma palestra no Instituto de Tecnologia Caltech, na Califórnia, para a Sociedade Americana de Física. Nesta ocasião, ele afirmou que *“logo os cientistas poderiam manipular átomos, construir estruturas nanométricas e aplicá-las onde quisessem desde que as leis naturais fossem mantidas, ideia considerada avançada para aquela época”*. Porém essa afirmação define a nanotecnologia, que é a capacidade de manipular, explorar átomos e moléculas para construir novos materiais em escala nanométrica. [3]

Já a palavra nanotecnologia foi criada, em 1974, pelo pesquisador e engenheiro japonês Norio Taniguchi. Eric Drexler, engenheiro norte americano e o primeiro doutor em nanotecnologia no mundo em 1991 é considerado o “Pai da nanotecnologia”, pois popularizou essa nova área da ciência em 1986 através de seu livro *Engines of creation: the coming era of nanotechnology (Engenhos da criação: o advento da era da nanotecnologia)*.

Em 1990, a descoberta da nova forma alotrópica do carbono (C60- fulerenos), e a invenção dos microscópios de varredura por tunelamento (STM – *scanning tunneling microscopy*), e o microscópio de força atômica, na qual permitiu a visualização das imagens dos átomos e de como eles se organizam, ou seja, a manipulação do átomo passou a ser de fato possível e com isso abriu as portas para essa nova era. [4]

Com o surgimento da nanotecnologia, voltou-se os olhos para a dimensão dos materiais utilizados. Uma vez que essa nova tecnologia tem como base a relação da escala de tamanho e as propriedades da matéria. [5, 6]

Além dessa nanotecnologia 'moderna', existiria também uma nanotecnologia 'antiga', na qual realizava aplicações de partículas coloidais (são partículas muito pequenas e não podem ser vistas a olho nu, numa solução coloidal o tamanho médio compreendido dessas partículas são entre 1 e 100 nanômetros (nm) de ouro e prata nos vitrais produzidos na Roma antiga e estes apresentavam diversas colorações. Contudo, estas foram estudadas sistematicamente pelo físico inglês Michael Faraday (1791-1867), em meados do século XIX. [4]

No início do século XIX, Michael Faraday, um dos maiores físicos experimentais de todos os tempos, investigou vidros coloridos das catedrais europeias. [7] [8] Neste estudo, Faraday chegou à conclusão que as diferentes cores presentes nos vidros eram devido às nanopartículas (NPs) metálicas coloidais. No entanto, apenas no início do século 20 após o advento da Teoria Eletromagnética de James Clark Maxwell é que foi introduzido o formalismo para a interação de ondas eletromagnéticas (EM) com NPs esféricas metálicas por Gustav Mie [9] [10]. Para este modelo, Mie descreveu a absorção e o espalhamento de luz por NPs metálicas considerando três pontos principais:

- (i) A distância entre as partículas deve ser da ordem do comprimento de onda da luz para não gerar efeitos de partículas interagentes;
- (ii) O tamanho das partículas deve ser menor que o comprimento de onda da luz incidente;
- (iii) É necessário conhecer a constante dielétrica das nanopartículas e do meio hospedeiro.

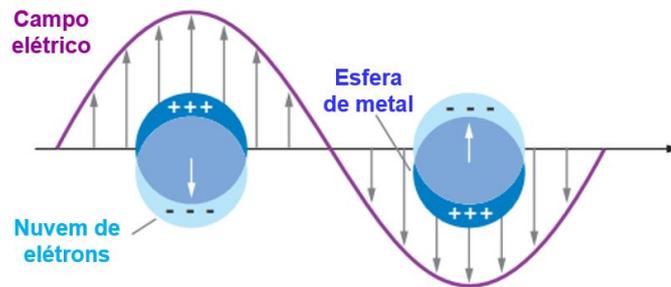
Através dessa teoria com algumas modificações é possível descrever com precisão o espectro de absorção e de espalhamento de NPs metálicas com formas esféricas.

Hoje em dia, com a era da nanotecnologia, NPs metálicas tem sido empregada como meio ativo para várias aplicações tecnológicas que vão da biologia à física. Em grande parte, NPs metálicas tem sido usadas por vários motivos tais como: possuem grande área superficial para aplicações em catálise, biocompatibilidade e, em especial, porque é possível gerar plásmons localizados em um amplo intervalo do

espectro EM. [11] Plásmon é uma quase partícula associada com o *quantum* da oscilação do plasma de elétrons em um metal. O plásmon é responsável pela oscilação síncrona e coletiva de bilhões de elétrons em um metal. Plásmos podem ser gerados em filmes finos de metais ou NPs metálicas.

A Figura 1 ilustra um diagrama representativo do que ocorre quando um campo elétrico oscilante da luz interage com NPs metálicas. Como o campo da luz oscila periodicamente, ele induz uma separação de carga (elétrons) na NP de tal forma que se induz um momento de dipolo oscilante na região do visível e infravermelho próximo.

Figura 1— Diagrama representativo da geração de plásmos localizados em NPs metálicas

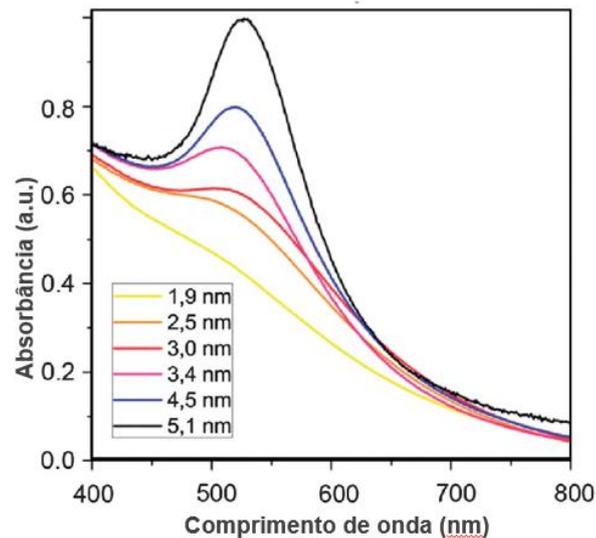


Fonte: WILLETS; VAN DUYNE (2007, p. 3). [12]

No Gráfico 1 ilustra espectros de absorção para NPs de ouro esféricas de diferentes tamanhos. Como pode ser observado, o espectro de extinção (absorção mais espalhamento) apresenta uma banda de absorção centrada em aproximadamente em 520 nm, denominada banda de plásmos. Dependendo do tamanho das NPs, a formada estrutura da banda de plásmon é modificada em amplitude e também em sua largura de linha, como pode ser facilmente verificado na Gráfico 1. A banda de plásmon é facilmente modificada devido a forma geométrica das NPs, e também devido a constante dielétrica do meio hospedeiro. Figura 2 ilustra a relação existente entre o formato das nanopartículas metálicas e a absorção plasmônica observada.

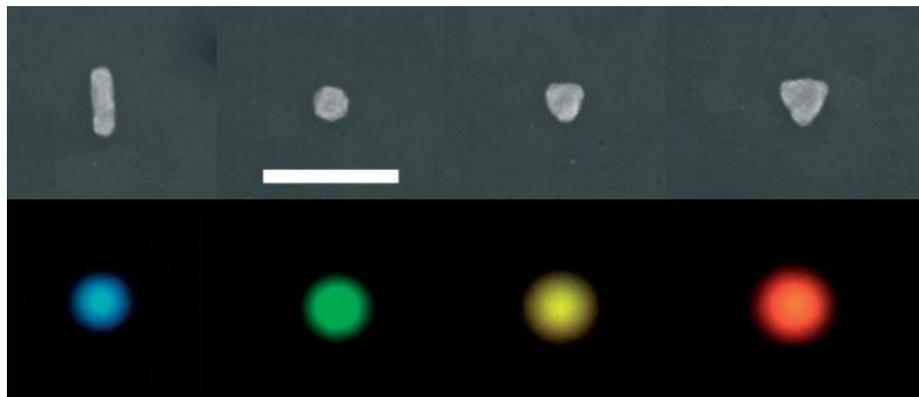
Essas colorações se dão devido a alteração das condições de superfície da nanopartícula. O que acontece é que a partícula metálica possui elétrons livres e na superfície das nanopartículas esses elétrons formam uma nuvem eletrônica que se move por meio da interação de uma onda eletromagnética.

Gráfico 1— Espectro de absorção de NPs metálicas de ouro em forma de esferas com diferentes tamanhos



Fonte: NEALON *et al.* (2012, p. 5252). [13]

Figura 2— Relação entre a forma da NPs e a banda de plásmon das NPs



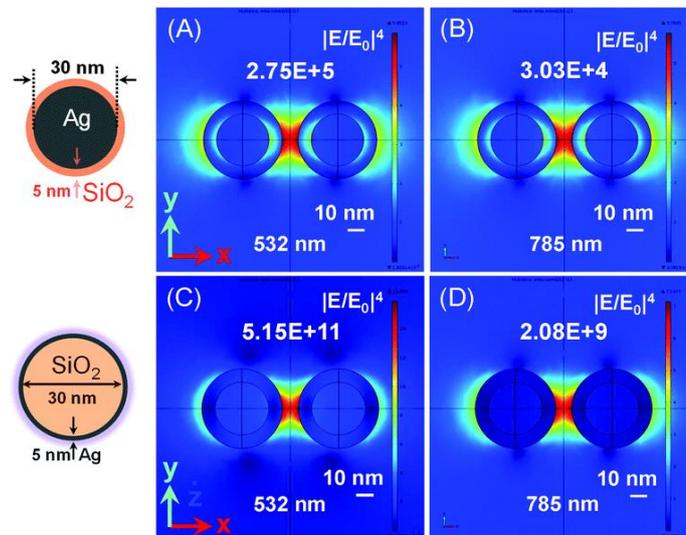
Fonte: MURRAY; BARNES (2007, p. 3773). [14]

Com o aumento das nanopartículas, essa superfície modifica e conseqüentemente o modo em que essa nuvem eletrônica interage com a luz, por isso ela sofre uma mudança de coloração dependendo do tamanho e forma das nanopartículas.

Outra característica de NPs metálicas é que a separação de carga induzidas pela luz gera um campo elétrico próximo à superfície que é somado ao campo da própria luz. Dessa forma, é possível gerar estruturas plasmônicas em que o campo elétrico nas proximidades das estruturas é aumentado até cerca de seis ordens de grandeza. [14] A Figura 3 mostra em (a) e (b) duas nanopartículas de prata de diâmetro de 30 nm

com uma fina camada de sílica 5 nm e excitações em 532 nm e 785 nm, respectivamente.

Figura 3— Simulação do campo elétrico devido a estruturas plasmônicas



Fonte: RADZIUK; MOEHWALD (2015, p. 21081). [15]

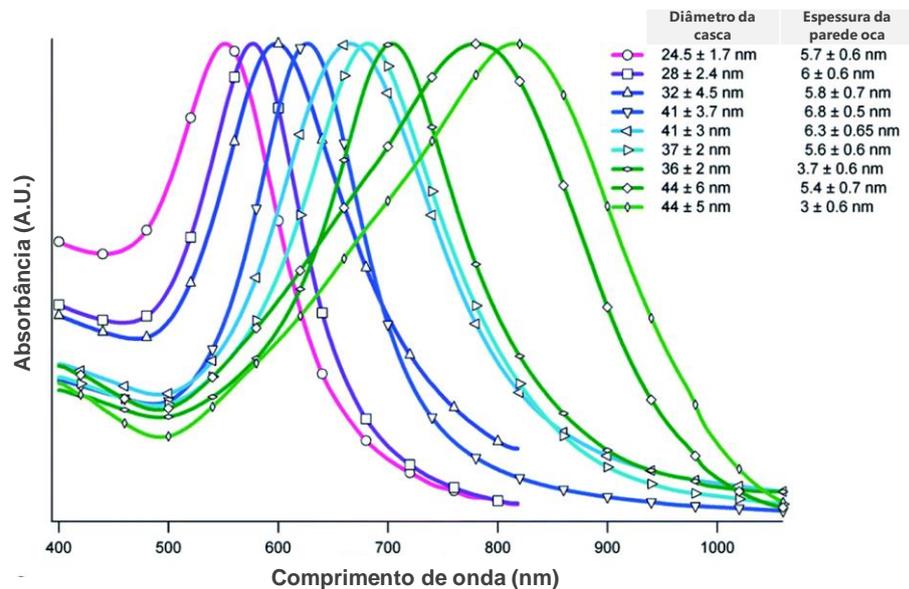
As Figuras acima mostram que a excitação destas estruturas plasmônicas comete a um aumento relevante (em relação à radiação incidente) do campo elétrico ao redor das nanopartículas, principalmente na região interpartículas, onde esse aumento varia a duas ordens de grandeza. [16] Como pode ser observado, a razão entre o campo elétrico localizado e o campo elétrico incidente elevado a quarta potência, o resultado é da ordem de  $10^5$ . Por outro lado, nas Figuras 3 (c) e (d), é o inverso, temos uma nano-esfera de sílica de 30 nm de diâmetro com uma fina camada de prata 5 nm e para as mesmas condições anteriores a razão dos campos elevado a quarta potência, o resultado agora é da ordem de  $10^{11}$  vezes.

Estes resultados ilustram como os plásmons são altamente dependentes da constante dielétrica dos meios e do comprimento de onda da excitação. Por exemplo, é possível sintonizar a banda de plásmom do visível ao infravermelho para NPs esféricas apenas controlando a razão entre os diâmetros da estrutura núcleo/casca.

Para ilustrar tal aspecto, o Gráfico 2 apresenta a banda de plásmom para NPs ocas de ouro. O diâmetro da NPs e a espessura da parede da estrutura oca foram controlados e verificou-se que, quanto maior esta razão, maior foi o deslocamento

para a região do vermelho do espectro EM (700 nm). No Gráfico 2 um deslocamento de 300 nm é observado.

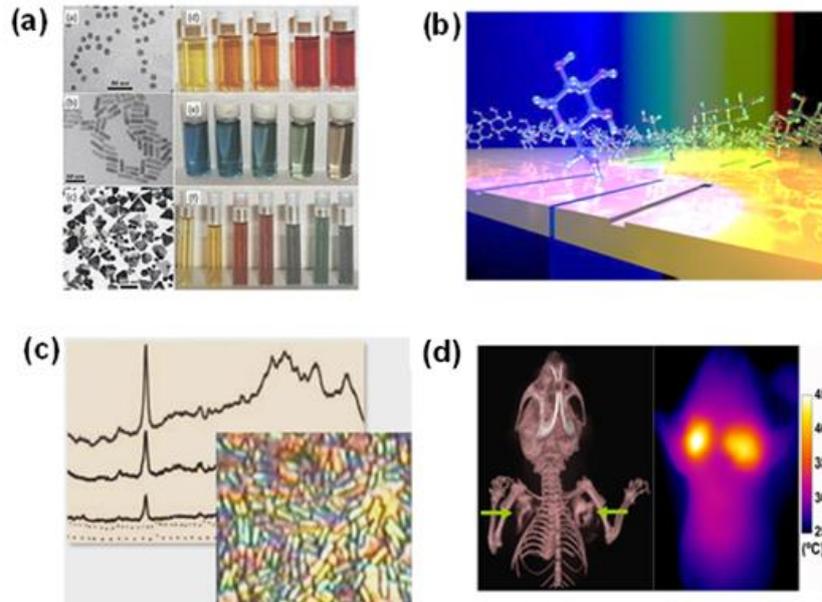
Gráfico 2— Efeito do diâmetro e da largura da parede de NPs de ouro ocas sobre a banda de plásmon



Fonte: SCHWARTZBERG *et al.* (2006, p. 19941). [17]

A Figura 4 apresenta, diferentes ilustrações de NPs metálicas. Por exemplo, na figura 4 (a) são ilustrados os produtos das sínteses de NPs de diferentes formas o que confere bandas de plásmons em diferentes regiões do espectro EM. Na Fig. 4 (b), ilustra uma simulação de aplicações de NPs metálicas em sensores ópticos uma vez que a banda de absorção (banda LSPR) para as NPs metálicas é sensível a mudança no índice de refração do meio na qual elas estão inseridas. Essa mudança no meio externo ocasiona a um deslocamento na banda de absorção banda LSPR das NPs metálicas e este pode ser analisado e medido através de um espectro de absorção na região UV-Vis. Através desse efeito torna-se possível a criação de sensores ópticos por índice de refração as quais chama -se atenção pela sua eficiência. As nanopartículas de ouro, a qual é normalmente empregadas em sensores baseados em LSPR, possibilita produção de dispositivos de alta sensibilidade às mudanças no índice de refração. [18]. Variações da ordem de  $10^{-6}$  unidades de índice de refração podem ser detectadas com sensores ópticos baseados em plásmons.

Figura 4— Diferentes aplicações de NPs metálicas



Fonte: (a) LIZ-MARZÁN (2004, p. 7). [19];

(b) LA INFORMACIÓN (2014). [20];

(c) SLIDEPLAYER (2022). [21];

(d) NANOPARTZ INC. [22].

Legenda: (a) Síntese de NPs metálicas;

(b) Aplicações de NPs metálicas em sensores ópticos;

(c) Aplicações de NPs em espectroscopia óptica;

(d) Aplicações de NPs metálicas em terapia fototérmica.

A Fig. 4 (c) ilustra a utilização de NPs metálicas em espectroscopias que dependem da intensidade da luz. Uma vez que no entorno das NPs há um aumento exponencial do campo elétrico, medidas como espectroscopia de fotoluminescência e Raman que dependem da intensidade da luz (proporcional ao quadrado do campo elétrico), NPs tem sido usadas para medir sinal de materiais que seriam impossíveis de serem medidos por espectroscopia convencional. Finalmente, na Fig. 4 (d) é mostrado o uso de NPs metálicas para aplicações em terapia fototérmica. Como plásmons são oscilações coletivas de elétrons, esta oscilação permite aumentar a temperatura localmente de tal forma que a variação de temperatura causada pode ser suficiente para inativar células cancerosas. Basicamente, inicialmente há a fotoexcitação de plásmons de superfície localizados devido a absorção de luz no visível. Dentre uma escala de tempo de 100 fs pares elétrons-buracos são criados e

sua energia é distribuída não termicamente na rede. Logo após, entre 100 fs e 1 ps ocorre um efeito de redistribuição da energia dos portadores “quentes” devido ao espalhamento elétron-elétron. Como consequência, temos um efeito de dissipação térmica. Entre 100 ps e 10 ns ocorre colisões elétron-fônon e, portanto, a energia dos portadores de carga são redistribuídas na rede metálica sendo liberada na forma de calor. Este feito gera um aumento de temperatura da ordem de dezenas de Kelvin.

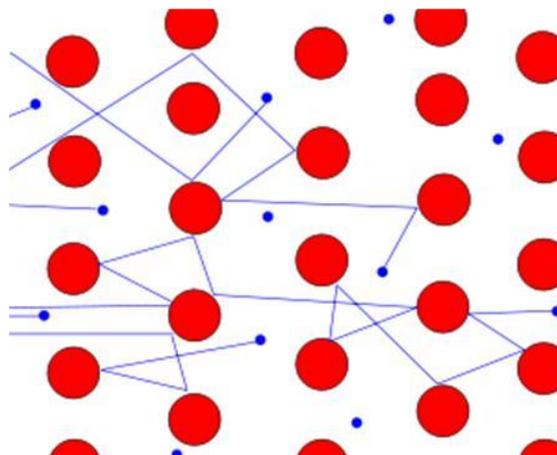
A partir dessa introdução fica claro que NPs metálicas são de grande interesse tecnológico. A técnica de ablação a laser em meio líquido (LAL) é um método físico para produção de nanopartículas (NPs) e oferece menos impacto ao meio ambiente, pois através dela permite a produção de NPs sem o uso de reagentes tóxicos e sem geração de resíduos, utilizando apenas um feixe de laser para ablacionar um alvo imerso num meio líquido, resultando em NPs de alta pureza, ou seja, síntese verde de NPs. [2] Neste contexto, a presente dissertação aborda a síntese “verde” de NPs metálicas de ouro via laser pulsado. Em geral, a síntese de NPs via rota química é necessário o uso de redutores que são nocivos à saúde humana. O uso do laser pulsado remove a necessidade do uso de redutores químicos e, além disso, é possível controlar a morfologia e o tamanho apenas modificando os parâmetros do laser como taxa de repetição, potência do laser e duração temporal. Ao mesmo tempo buscou-se entender a cinética e os mecanismos subjacentes de crescimento de NPs metálicas via laser pulsado. Embora haja vários trabalhos na literatura propondo modelos [9] [23] [24], somente em 2019 que o trabalho descreveu de forma minuciosa a cinética e os mecanismos de crescimentos de NPs metálicas esféricas via rota química. [25] Contudo, os processos via laser são diferentes das rotas químicas, e, portanto, é um tema ainda em aberto. Para tanto, neste trabalho usou-se a espectroscopia de excitação e prova bem como um modelo teórico descrito ao longo do projeto para monitorar a cinética de crescimento em tempo real. A partir dos resultados um modelo para os mecanismos da geração de nanopartículas será proposto.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Uma das maneiras de se obter o raio, a concentração e a forma das NPs metálicas os quais são os parâmetros principais que dizem respeito sobre a cinética e os mecanismos de geração de NPs metálicas é por meio da espectroscopia de absorção UV-Vis. Contudo, para obter tais parâmetros a partir de dados espectroscópicos é necessário usar um modelo teórico adequado para descrever a dispersão da parte real e imaginária da constante dielétrica do metal. Assim, aqui serão apresentados alguns aspectos de um modelo recentemente desenvolvido por Andalibi, M.R., et al. [25]

Considerando que os elétrons em um metal se comportem como um conjunto de osciladores harmônicos (cada um com massa “m”, carga “e” e constante elástica “k”) sendo irradiado por uma onda eletromagnética (onda plana) monocromática dada por  $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ . Neste caso, o campo elétrico da onda plana acelera os elétrons do metal de tal forma que haverá uma colisão entre elétrons e íons. A Figura 7 mostra uma representação da interação entre elétrons e íons em um metal.

Figura 5— Ilustração da interação entre elétrons e íons no modelo de Drude



Fonte: WIKIPEDIA (2020, online). [26]

As interações coletivas de Coulomb de longo alcance entre elétrons livres deslocados da sua posição de equilíbrio pelo campo externo geram uma força com o intuito de restaurar a neutralidade do plasma. Em outras palavras, os elétrons deslocados são puxados de volta para suas posições de equilíbrio e oscilam com uma

frequência característica, denominada frequência de plasma ( $\omega_p$ ) do metal. Uma solução clássica para este problema foi dada através do modelo de Drude-Lorentz. Para tanto, as seguintes considerações são necessárias:

- i. Os elétrons estão em equilíbrio térmico com o meio;
- ii. Há uma força restauradora ( $F=kr$ ),
- iii. Não há interações de longo alcance entre elétrons e íons;
- iv. Não há interações de curto alcance entre elétrons;
- v. As colisões dos elétrons com íons são consideradas instantâneas de tal forma que existe uma probabilidade fixa por unidade de tempo dada por:  $dt/\tau$ , em que  $\tau$  é o tempo de relaxação;
- vi. Os elétrons se movem com uma velocidade constante  $v$ .

Dessa forma, a equação do movimento que rege essa dinâmica pode ser escrita como:

$$\sum \vec{F} = m_e \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} \tag{1}$$

$$m_e \left( \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} + \gamma \frac{d\vec{r}(t)}{dt} + \omega_0 \vec{r}(t) \right) = e \vec{E}.$$

Em que  $m_e$  é a massa de repouso do elétron e  $\gamma = 1/\tau = v/l$ , em que  $v$  é a velocidade do elétron no metal e  $l$  é o livre caminho médio, isto é, o comprimento médio que o elétron percorre no metal antes de colidir com o íon.

Uma maneira de resolver a equação acima é supor uma solução que oscile na mesma frequência da onda EM incidente, isto é,  $r(t) = r_0 e^{-i\omega t}$ , em que  $r_0$  é o parâmetro a ser obtido. Ao resolver este sistema temos que:

$$\vec{r}(t) = \frac{-e}{m_e [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]} \vec{E}(t) \tag{2}$$

onde  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  é a frequência natural do oscilador e  $\gamma = \frac{b}{m}$  é o fator de amortecimento.

A partir dessa solução é possível mostrar que a polarização induzida no meio  $\vec{P} =$

$\eta\vec{p}$  a partir do momento de dipolo  $\vec{p} = e\vec{x}$  devido a um campo de luz monocromático, onde  $\eta$  é o número de osciladores por unidade de volume. Desta forma, temos que:

$$\vec{P}(t) = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0}{[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]} \vec{E}(t) \quad (3)$$

Em que  $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}$  é chamado de frequência de plasma do metal, ou seja, é a frequência de oscilação da densidade de elétrons do metal.  $N$  é o número de elétrons no metal. Mas sabe-se que a polarização depende da resposta do meio com  $\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t)$ , em que  $\chi$  é a susceptibilidade óptica de primeira ordem, tratada aqui como constante considerando um meio isotrópico. Portanto, podemos calcular as partes real e imaginária da função dielétrica do metal uma vez que:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi) = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \equiv \text{Re}[\epsilon] + i \text{Im}[\epsilon] = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega)} \quad (4)$$

$$\text{Re}[\epsilon] + i \text{Im}[\epsilon] = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i(\gamma\omega)} \cdot \frac{((\omega_0^2 - \omega^2) + i(\gamma\omega))}{((\omega_0^2 - \omega^2) + i(\gamma\omega))} \quad (5)$$

Assim:

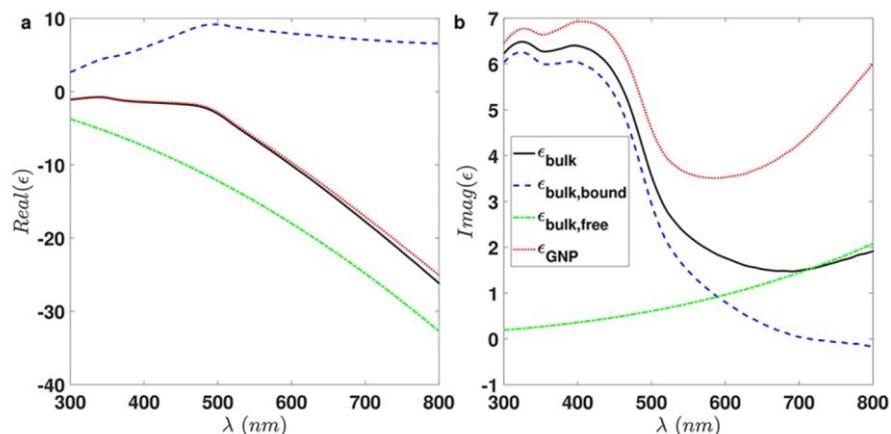
$$\text{Re}[\epsilon] = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma\omega)^2} \quad (6)$$

$$\text{Im}[\epsilon] = -\frac{\omega_p^2 (\gamma\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + (\gamma\omega)^2} \quad (7)$$

A parte real e imaginária da constante dielétrica é responsável pelas propriedades ópticas como absorção de luz, índice de refração e espalhamento e também de propriedades elétricas como condutividade. Este modelo com algumas modificações descreve razoavelmente bem a constante dielétrica para metais que possuem

frequência de plasma no ultravioleta como o caso do ouro, prata, platina, cobre, alumínio, etc. Contudo, quando tratamos de nanopartículas metálicas devido a baixa dimensionalidade devem ser incorporados ao modelo como a discretização dos níveis de energia na banda de condução, o gás de elétrons livres deve ser restringido por barreiras de potencial nas bordas das nanopartículas, e as transições interbandas devem ser levadas em consideração. [11] Dentro deste contexto, recentemente vários pesquisadores tem proposto modelos para descrever corretamente a função dielétrica de nanopartículas metálicas. No Gráfico 3 mostra a comparação da parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência para o ouro em bulk (linha preta) e em forma de nanopartículas (vermelho) medidas experimentalmente. Embora a parte real haja uma boa concordância para o material macro (bulk) (3D) e nanopartículas (0D), a parte imaginária que está associada com a absorção da luz é completamente diferente.

Gráfico 3— dados experimentais da parte real e imaginária da constante dielétrica do ouro relacionado ao Bulk e a nanopartículas



Fonte: Andalibi et al. (2019, p. 11511). [25]

Para modelar a função dielétrica para as NPs, [27] a seguinte expressão foi recentemente empregada:

$$\varepsilon(\omega, r, T) = \varepsilon_{IB} + \left[ 1 - \frac{\omega_p(T)^2}{\omega(\omega - i\gamma(r, T))} \right] \quad (8)$$

Em que  $\varepsilon_{IB}$  representa a contribuição das transições inter-bandas pelos elétrons ligados, enquanto o outro termo é o modelo de Drude-Lorentz. Neste modelo a

dependência com a temperatura e o tamanho das NPs é levado em consideração. O efeito da temperatura sobre a frequência de plasma pode ser inserido levando em consideração a expansão térmica do ouro, isto é:

$$\omega_p(T) = \frac{\omega_p(T_0)}{\sqrt{1 + \alpha_V(T - T_0)}} \quad (9)$$

Em que  $T_0$  é a temperatura ambiente e  $\alpha_V$  é o coeficiente de expansão térmica volumétrica ( $4,17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) e  $\omega_p(T_0) = 1,37 \times 10^{16} \text{ rad/s}$ . Por outro lado, os processos de relaxação dos elétrons livres surgem devido a vários processos como interação com fótons, elétron-elétron, defeitos da rede, contornos de grão, impurezas, interfaces, etc. A dependência da temperatura devido as interações elétron-elétron, elétron-fônon e sobre o efeito do caminho livre são dadas por:

$$\Gamma_{e-ph}(T) = \Gamma_{e-ph}(T_0) \left[ \frac{2}{5} + 4 \left( \frac{T}{\theta} \right)^5 \int_0^{\theta/T} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right] \quad (10)$$

$$\Gamma_{e-e}(\omega, T) = \frac{\pi^3 \Sigma \Delta}{12 \hbar E_F} \left[ (k_B T)^2 + \left( \frac{\hbar \omega}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (11)$$

$$\Gamma_{FPE}(r) = A_{eff} \frac{v_f}{L_{eff}} \quad (12)$$

Em que  $\omega_{e-ph}(T_0) = 7,09 \times 10^{13} \text{ rad/s}$ ,  $\Gamma_{bulk}(T_0) = 1,2686 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ ,  $\theta(T_0) = 170 \text{ K}$  é a temperatura de Debye do ouro,  $\Sigma = 0.55$  é o valor médio do espalhamento da superfície de Fermi,  $\Delta = 0.77$  é o parâmetro de espalhamento Umklapp,  $E_F = 5.51 \text{ eV}$  é a energia de Fermi,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A eq. (11) é uma equação fenomenológica em que  $L_{eff} = (4/3)r$  (para esferas),  $A_{eff} = (4/3)n$ , em que  $n$  é fator que leva em consideração a forma das NPs, sendo  $n=1$  para esferas perfeitas. Dessa forma,  $\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{FPE}$  e podemos obter o espectro de absorção e espalhamento para modificações da forma e também

devido ao efeito da temperatura. Neste modelo, a parte da constante dielétrica devido a transições interbandas é dado por:

$$\varepsilon_{IB}(\omega) = \varepsilon_{exp} - \left[ 1 - \frac{\omega_p(T)^2}{\omega(\omega - i\gamma(r, T))} \right] \quad (13)$$

Neste caso o que se faz é remover dos dados experimentais a contribuição do modelo de Drude.

Finalmente, foi usado este modelo como parâmetros de entrada na Teoria Mie para calcular o espectro de extinção de NPs metálicas. De acordo com a Teoria de Mie, o coeficiente de extinção e de espalhamento pode ser dada por (dentro da expansão multipolar de campos eletromagnéticos. [28].

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{\alpha_L + \beta_L\} \quad (14)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) \left\{ |\alpha_L|^2 + |\beta_L|^2 \right\} \quad (15)$$

Com:

$$\alpha_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(mx) - \psi'_L(mx)\psi_L(mx)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(mx) - \psi'_L(mx)\eta_L(mx)} \quad (16)$$

$$\beta_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(mx) - m\psi'_L(mx)\psi_L(mx)}{\psi_L(mx)\eta'_L(mx) - m\psi'_L(mx)\eta_L(mx)} \quad (17)$$

em que  $m = n/n_m$ , em que  $n$  denota o índice de refração complexo da nanopartícula e  $n_m$  o índice de refração real do meio circundante.  $\mathbf{K} = 2\pi\mathbf{n}_m/\lambda$  é o vetor de onda e  $x = |k|R$  o parâmetro de tamanho.  $\psi$  e  $\eta$  são as funções cilíndricas de Bessel-Riccati e Riccati-Henkel, respectivamente. O símbolo ' indica diferenciação com respeito ao argumento em parêntesis.

O coeficiente de extinção para um conjunto de nanopartículas não interagentes pode ser descrito usando a teoria de Mie (no caso de partículas esféricas) ou o formalismo de Gans no regime quase estático (nanopartículas esferoidais com

diâmetro  $< \approx 30$  nm). Em geral, as nanopartículas geradas tanto por métodos físicos e químicos são descritas mais apropriadamente por esferoides prolato. [29]. Dessa forma, o coeficiente de extinção pode ser descrito por:

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_{j=a,b,c} \frac{\frac{1}{P_j} \text{Im}[\epsilon(\omega, R)]}{\left( \text{Re}[\epsilon(\omega, R)] + \frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m \right)^2 + (\text{Im}[\epsilon(\omega, R)])^2} \quad (18)$$

em que  $V = (4\pi/3).ab^2$  é o volume do esferoide prolato,  $\epsilon$  é a constante dielétrica das nanopartículas e  $\epsilon_m$  é a constante dielétrica do meio circundante.. Além disso, o fator de depolarização longitudinal ( $P_a$ ), transversais ( $P_b$  e  $P_c$ ) e a excentricidade ( $e$ ) das nanopartículas podem ser dados, respectivamente, por:

$$P_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left[ \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (19)$$

$$P_b = P_c = \frac{1-P_a}{2} \quad (20)$$

$$e = \sqrt{1 - \left( \frac{b}{a} \right)^2} \quad (21)$$

Uma vez que durante o experimento de excitação e prova o processo de geração dos átomos de ouro, auto-nucleação, formação da semente (cluster) e a etapa de crescimento poderão ser discriminados em tempo real, a simulação numérica irá nos auxiliar na interpretação desses resultados. Por exemplo, a concentração de NPs, o tamanho, a forma poderão ser obtidos através de um procedimento numérico iterativo. A partir destes dados, tanto a cinética como os mecanismos poderão ser elucidados.

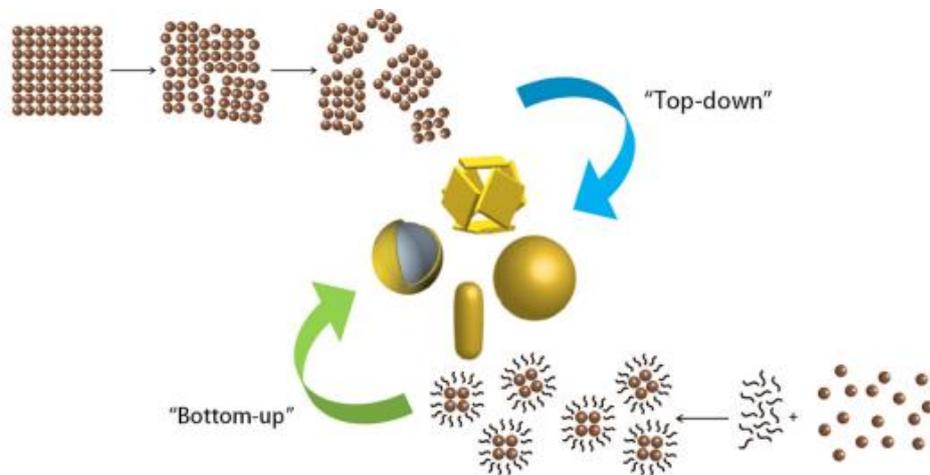
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DE NP METÁLICAS

Existem duas abordagens básicas principais empregadas na síntese de nanopartículas de metais, conforme mostrado na Figura 6. A primeira é a abordagem Top-down, em que estruturas macroscópicas sofisticadas e técnicas caras são empregados para diminuir sucessivamente as dimensões de um material a granel ou incorporar neles recursos em nanoescala. O segundo método baseia-se em bottom-up, o que implica que as nanoestruturas são obtidas a partir de átomos como blocos de construção. [30]

Abordagens ascendentes têm recebido enorme atenção porque geralmente são menos caras, podem ser controladas pela manipulação de muitos parâmetros experimentais.

Figura 6— Abordagens de cima para baixo (Top-down) e de baixo para cima (Bottom-up) para a produção de nanomateriais controlados

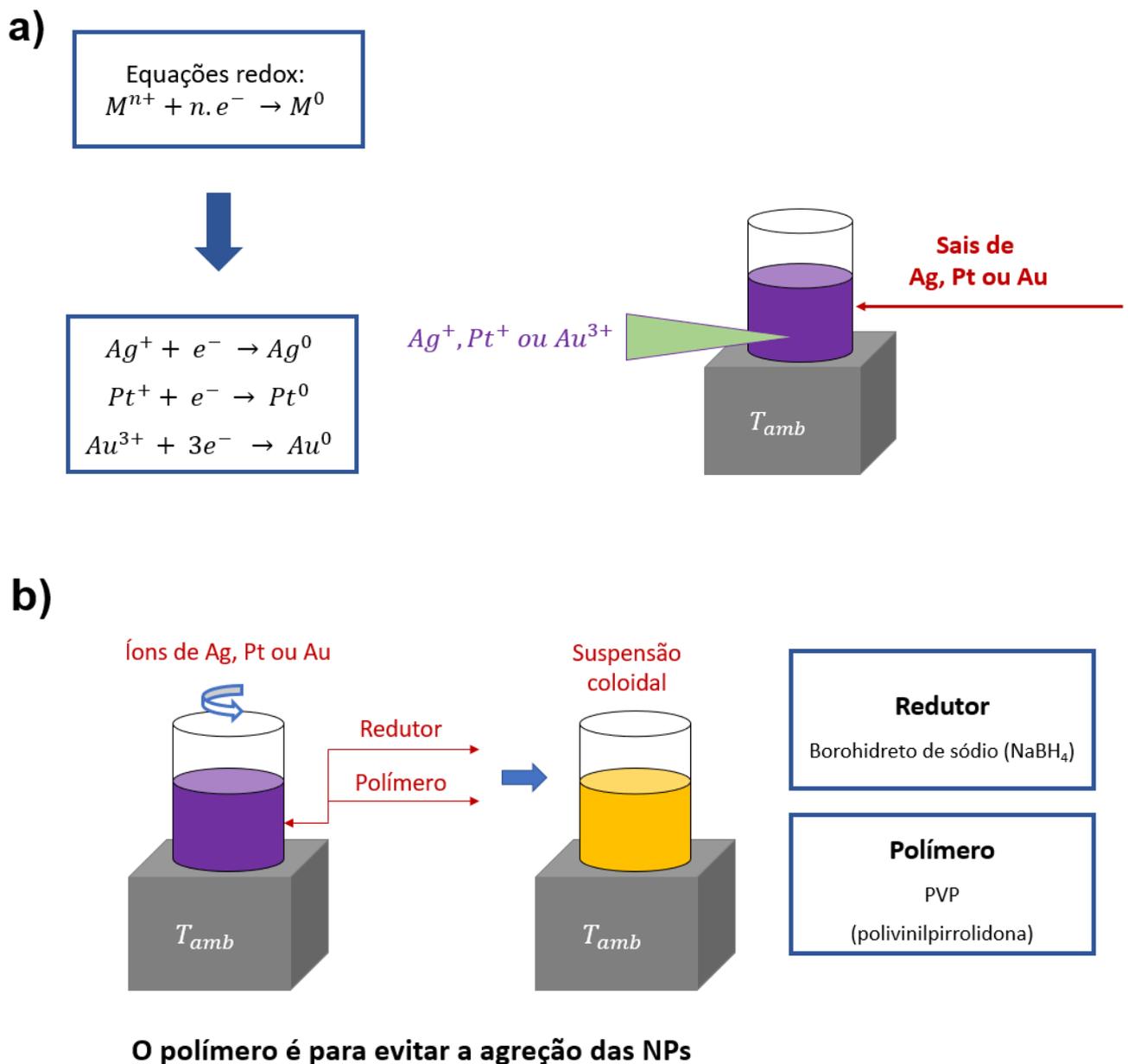


Fonte: GEONMONOND; SILVA; CAMARGO (2018, p. 723). [30]

Podemos sintetizar NPs metálicas via rota química usando agente redutor e rota física via laser em um bloco de ouro e via laser em  $\text{HAuCl}_4$ . Os métodos via rota química são mais utilizados, pois através deles conseguimos um controle mais eficaz com relação a forma e tamanho das NPs. Neste tipo de síntese, como mostra a Figura 7 uma fonte de íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  e  $\text{Au}^{3+}$ ), é utilizada para gerar clusters dessas substâncias metálicas após redução induzida por um agente redutor [31]. A redução

química é usada na maioria das técnicas de síntese de nanopartículas metálicas, e com isso, nesse processo de produção, utiliza-se muito reagentes químicos, redutores, estabilizadores e etc, produtos estes que podem provocar toxicidade no material e causar danos posteriormente a nossa saúde e ambiente.

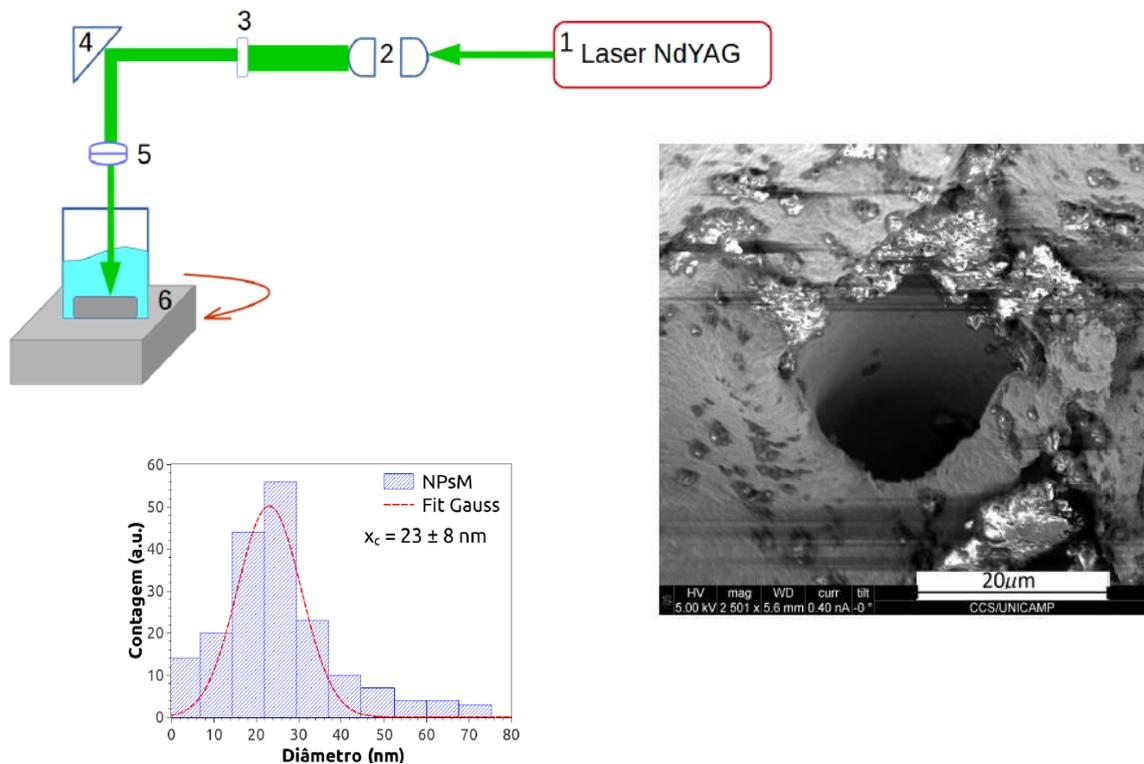
Figura 7— Diagrama representativo do processo de síntese química de nanopartículas metálicas via rota química



Fonte: De autoria própria.

A ablação a laser em meio líquido é um método físico (top-down) que possibilita a produção de nanopartículas livres de reagentes químicos. Essa técnica consiste em arrancar material ao focalizar um feixe de laser pulsado de alta intensidade na superfície de um alvo sólido imerso num líquido, esse material em contato com o líquido se solidifica na forma de nanopartículas (ver Figura 8).

Figura 8— diagrama representativo do processo de síntese física de nanopartículas metálicas via ablação a laser (top-down)

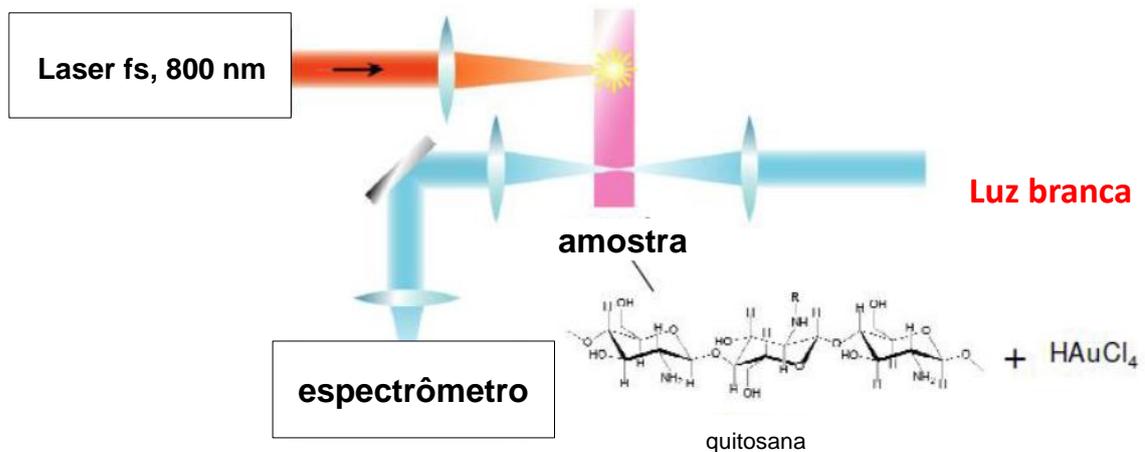


Fonte: BORRERO (2015, p. 47 e 48). [27]

Como resultado, obtém-se nanopartículas sem geração de subprodutos tóxicos, ou seja, produziu uma síntese verde de nanopartículas.

O outro método físico é o Bottom-up que é o objeto de estudo deste trabalho, uma vez que a luz do laser incide sobre a cubeta, a intensidade do laser é suficiente para gerar elétrons livres que reagem com o tetracloreto de ouro para neutralizar os íons e obter a redução do átomo de ouro, formando átomos de  $Au^0$ . Esses átomos de ouro ( $Au^0$ ) se aglomeram dando início a nucleação e posteriormente ao crescimento e formação de nanopartículas.

Figura 9— Diagrama representativo do processo de síntese física de nanopartículas via ablação a laser (bottom-up)

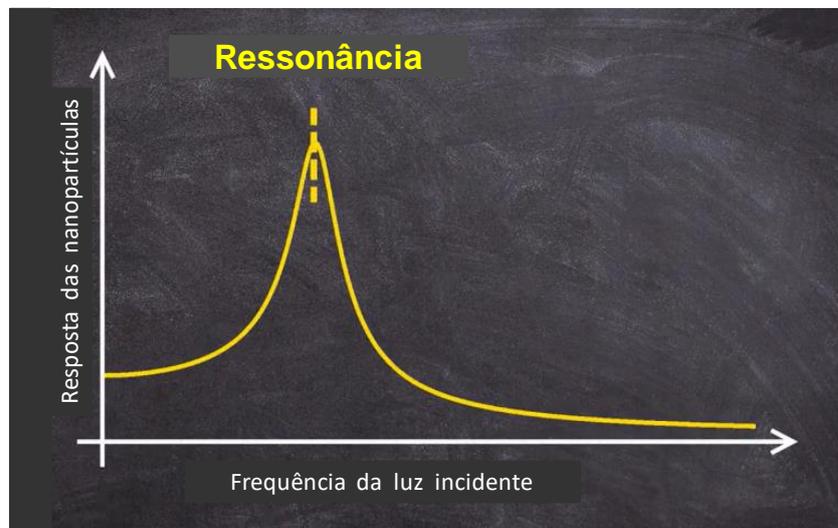


Fonte: FERREIRA *et al.* (2011, p. 3). [32]

### 3.2 PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADOS

A Ressonância de Plasmon de Superfície Localizados (LSPR) é uma das propriedades ópticas relevante das nanopartículas metálicas pois é responsável pelas diversas colorações das suspensões coloidais de metal. Esse fenômeno acontece quando a nanopartícula metálica é irradiada por uma luz (onda eletromagnética), com isso haverá uma oscilação síncrona e coletiva dos elétrons na superfície da nanopartícula, vale ressaltar que para tal fenômeno acontecer o comprimento de onda da luz tem que ser maior que o tamanho da nanopartícula. [33]. A frequência de oscilação dos elétrons livres nas nanopartículas de ouro ocorre na região visível do espectro eletromagnético e da origem a intensa absorção observada através de um espectrômetro UV-vis numa faixa de comprimento de onda igual a 520nm-800nm, dependendo da forma e tamanho das nanopartículas de ouro. A banda de absorção para as AuNPs esféricas sofre alteração com relação ao diâmetro das mesmas, quanto maior o diâmetro, maior o comprimento de onda apresentado para a banda de absorção das AuNPs esféricas . [17] Um pico de absorção em 520 nm, é apresentado para partículas com diâmetro < 30 nm, e na faixa de 680-700 nm, para partículas com cerca de 100 nm [2].

Gráfico 4— Curva de extinção óptica características de nanopartículas metálicas esféricas



Fonte: TOURS... (2020). [34]

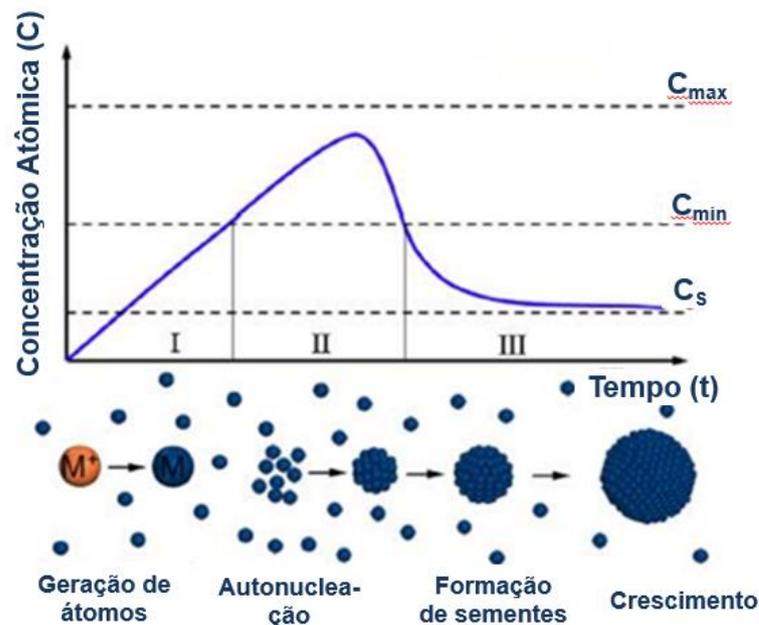
### 3.3 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NPs METÁLICAS

Antes de mostrar alguns resultados reportados na literatura sobre a produção de NPs metálicas via laser é importante entender o conceito sobre a nucleação e o crescimento de NPs. O processo de nucleação e crescimento de NPs metálicas coloidais podem ser descritas pela curva de LaMer e pode ser dividido em três estágios principais: i) redução dos íons em átomos de Au, ii) nucleação a partir da agregação de átomos e iii) crescimento do nanocristais por adição atômica.

A Figura 10 mostra o gráfico de Lamer, que mostra a mudança na concentração atômica do soluto (espécies em crescimento) durante os processos de nucleação e crescimento em função do tempo.

Inicialmente os átomos metálicos são formados a partir da redução de íons metálicos (primeiro passo). Em seguida, uma vez que a concentração atômica excede o ponto de saturação mínimo ( $C_{min}$ ), inicia-se o segundo estágio, no qual os átomos começam a se agregar para formar pequenos aglomerados estáveis (isto é, núcleos) via auto-nucleação (ou nucleação homogênea). Este evento atinge um máximo denominado  $C_{max}$ . Logo após, a concentração de átomos cai rapidamente abaixo do nível mínimo de supersaturação ( $C_{min}$ ) e nenhum evento de nucleação adicional ocorrerá.

Figura 10— Curva de Lamer para NPs metálicas



Fonte: YOU; FANG (2016). [35]

No terceiro estágio, uma vez que um cluster ultrapassa um determinado tamanho crítico, a energia de ativação se torna tão alta que o cluster eventualmente fica bloqueado em uma estrutura bem definida. Este ponto crítico marca o nascimento de uma semente. Esta semente cresce ainda mais para formar o nanomaterial final através da adição de átomos de metal até que a concentração diminua para  $C_s$  (concentração de solubilidade dos nanocristais). [35]

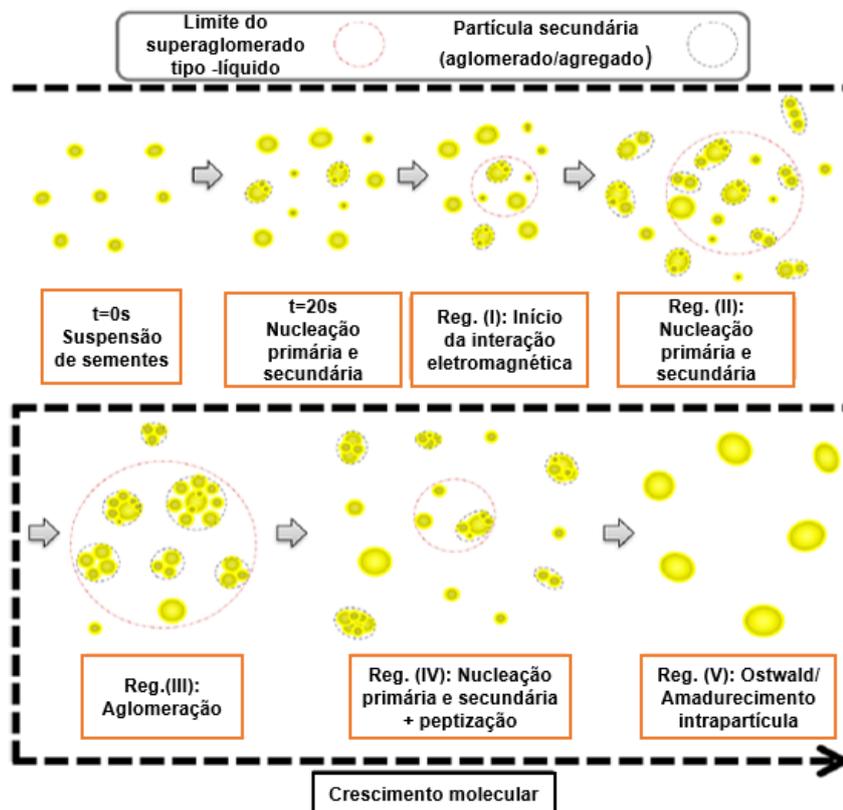
### 3.4 SÍNTESE DE NPs METÁLICAS

A cristalização possui duas etapas, a nucleação e o crescimento. Ela inicia a partir de uma mistura líquida (solução ou sólido fundido), onde cria-se dentro desta, condições necessárias para que as moléculas de um de seus elementos se organizam para formar estruturas de cristais. O menor fragmento da estrutura de cristal é chamado de célula unitária (núcleo), onde moléculas ao se juntarem com este núcleo dão início ao crescimento para a formação dos cristais.

Na síntese química de nanopartículas metálicas é muito comum o método de precipitação para obter nanocristais a partir de soluções. E com isso as nanopartículas podem ser geradas fazendo o uso de sais metálicos solúveis por meio de reação de oxirredução. [36]

A Figura 11 retrata a sequência de processos encontrados durante o crescimento semeado de nanopartículas de ouro via rota química. No  $t=0s$  a solução concentrada de  $\text{HAuCl}_4$  é injetada na suspensão de sementes. Isso implica a ocorrência de um evento de nucleação. No tempo  $t=20s$  as novas partículas são geradas por nucleação primária e secundária (ou seja, nucleação independente ou induzida pela presença de nanopartículas de ouro já formadas). Após o evento de nucleação no início da região (I), resultando na estabilidade coloidal reduzida (devido a absorção de Au na superfície) e o aumento da concentração de partículas, há um período de quiescência durante o qual as partículas começam aproximar-se gradualmente, isso dá origem aos efeitos de interação eletromagnéticos e o aparecimento de superaglomerados. Na região (II) acontece a nucleação em vez do crescimento molecular (nucleação secundária catalítica), enquanto na região (III) ocorre uma queda vertiginosa da concentração de nanopartículas de ouro pois elas se juntam e produzem partículas secundárias maiores, ao redor de 9 nm de raio.

Figura 11— Diagrama representativo explicando os eventos e mecanismos que ocorrem durante a síntese química de nanopartículas metálicas de ouro



Prevê-se que essas partículas secundárias tenham uma forma bastante esférica. Na região IV acontece um outro evento de nucleação. A redispersão de partículas aglomeradas de volta a partículas primárias coloidais estáveis formadas na região (III). A formação de ligações químicas entre partículas primárias dentro desses aglomerados dá origem a partículas secundárias mais densas. Finalmente na região V a concentração de  $Au^0$  não aumenta mais, implicando um esgotamento quase complexo da supersaturação. Assim esse período é denominado por um evento de Ostwald.

Hoje em dia os mecanismos sobre a rota química já são bem conhecidos como descrito pelo artigo *Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis*. Contudo, ainda não se conhece completamente os mecanismos via rota com laser. Aqui descrevi alguns trabalhos publicados na literatura via rota com laser.

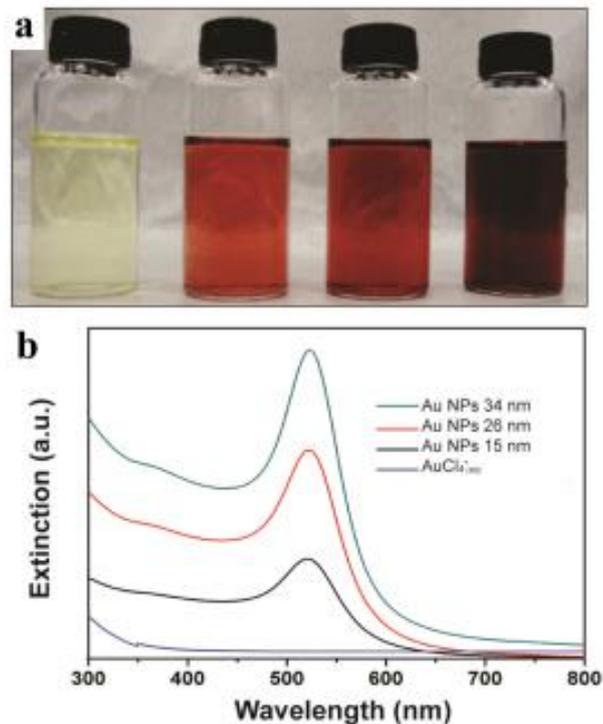
As belas e intensas cores das nanopartículas de Au com tamanhos diferentes, conforme mostrado na Figura 12, são formadas pelo fenômeno SPR. [37]. A excitação SPR ocorre como resultado da oscilação coletiva dos elétrons no metal em resposta a um componente de campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética de entrada [12]. Isso acontece na faixa visível ou infravermelho próximo do espectro para metais como Cu, Ag, Au [38], [12] [39].

Esta interação única luz-matéria dá origem a vários efeitos, incluindo absorção e espalhamento da onda eletromagnética de entrada, a geração de campos elétricos locais intensos perto da superfície de nanopartículas de metal, a formação de elétrons quentes (produzidos pelos fótons de alta energia) e buracos que podem ser usados para aumentar ou conduzir transformações químicas e aquecimento localizado como resultado da decomposição do plásmon [40] [41]. Essas propriedades ópticas exclusivas permitiram aplicações em muitas áreas que abrangem detecção de espalhamento Raman aprimorado por superfície (SERS), terapia fototérmica, imagem, catálise plasmônica, células solares plasmônicas e fotossíntese artificial, por exemplo [30] [42].

A síntese de nanopartículas assistidas por laser tem atraído muita atenção nos últimos anos, pois um dos objetivos fundamentais é que não haja a necessidade de utilizar produtos químicos tóxicos e agentes surfactantes para controlar a forma e tamanho das nanopartículas. Dessa forma, teríamos o que chamamos de “química

verde”, que tem como objetivo buscar e desenvolver metodologias que reduzem ou eliminam o uso e geração de substâncias nocivas.

Figura 12— Fotografias digitais e Espectros de extinção UV-VIS registrados para o  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) solução e suspensões aquosas contendo AuNPs



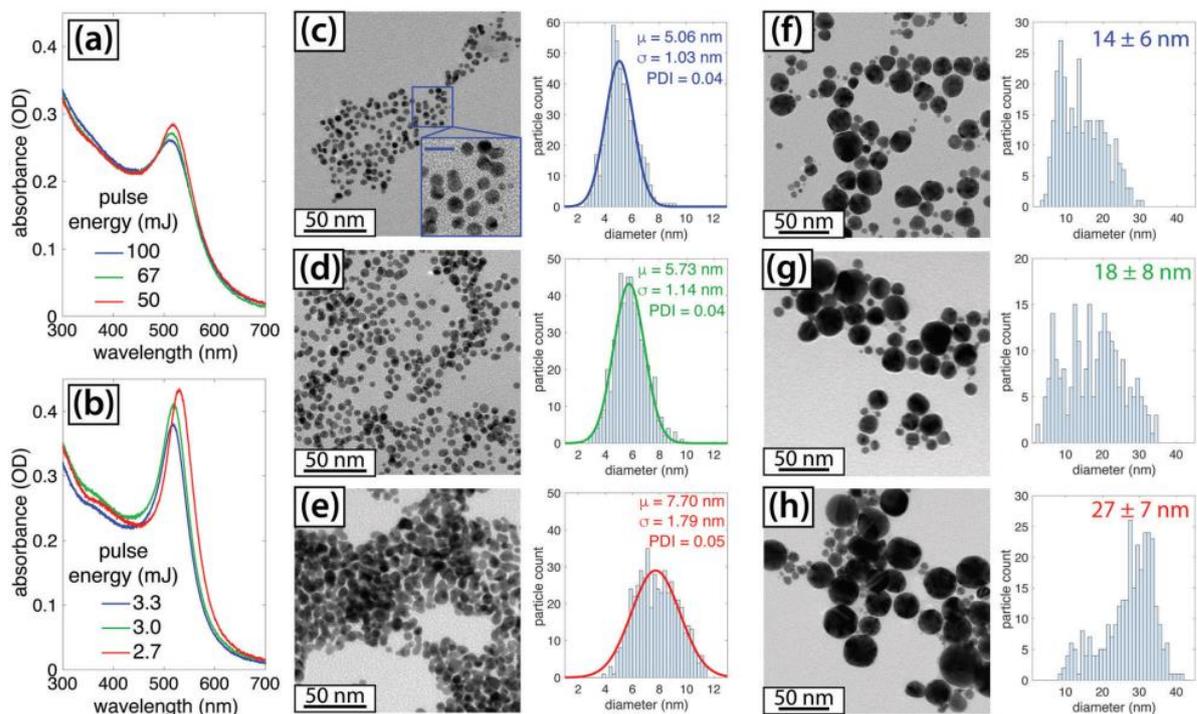
Fonte: GEONMONOND, SILVA e CAMARGO (2018, p. 720). [30]

Legenda: a) Fotografias digitais do  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) solução e suspensões aquosas contendo AuNPs  $15 \pm 2.2$ ,  $26 \pm 2.4$  e  $34 \pm 3.0$  nm de diâmetro (mostrado da esquerda para a direita, respectivamente);  
 b) Espectros de extinção UV-VIS registrados para o  $\text{AuCl}_4^-$  (aq) solução e suspensões aquosas contendo AuNPs  $15 \pm 2.2$ ;  $26 \pm 2.4$  e  $34 \pm 3.0$  nm de diâmetro (traços azuis, pretos, vermelhos e verdes, respectivamente).

Neste contexto, vários estudos têm sido conduzidos para a geração de NPs metálicas via laser pulsado. Aqui foquei apenas em um trabalho recente que reporta a cinética de crescimento de NPs de ouro via laser de nanossegundos e femtossegundos. [42] Neste trabalho os autores irradiaram uma solução aquosa de  $[\text{AuCl}_4]^-$  com pulsos de ns e fs variando a energia do pulso laser da ordem de mJ. A Fig. 13 (a) e (b) mostra os espectros de UV-Vis obtidos após a irradiação de  $[\text{AuCl}_4]^-$

em diferente energia por pulso com os lasers ns (a) e fs (b). O primeiro aspecto a destacar é a formação da banda de plásmon em torno de 520 nm indicando a formação de AuNPs. Outro aspecto é que para ambos os lasers, ao aumentar a energia do pulso houve uma diminuição no tamanho das AuNPs, caracterizado como uma diminuição da absorbância nas Figuras 13 (a) e (b). Ao mesmo tempo, pulsos laser de ns produzem AuNPs menores e com uma menor distribuição de tamanho (Fig. 13 (c) - (h)). Ou seja, o laser de ns produz AuNPs com tamanhos mais uniformes (Fig. 13 (c), (d), (e)), enquanto o laser de fs possui AuNPs com tamanhos mais variados ( Fig. 13 (f), (g), (h)) .

Figura 13— Caracterização de AuNPs sintetizados com pulsos de 532 nm e 8 ns (a e c – e) e pulsos de 800 nm e 30 fs (b e f – h).



Fonte: RODRIGUES *et al.* (2018, p. 3). [42]

Legenda: a) Os gráficos (a) e (b) apresentam espectros de UV-Vis de produtos finais AuNP sintetizados com diferentes energias de pulso;

b) As figuras de (c) - (h) apresentam imagens TEM e distribuições de tamanho: (c) ns, 100 mJ; (d) ns, 67 mJ; (e) ns, 50 mJ; (f) fs, 3,3 mJ; (g) fs, 3,0 mJ; (h) fs, 2,7 mJ;

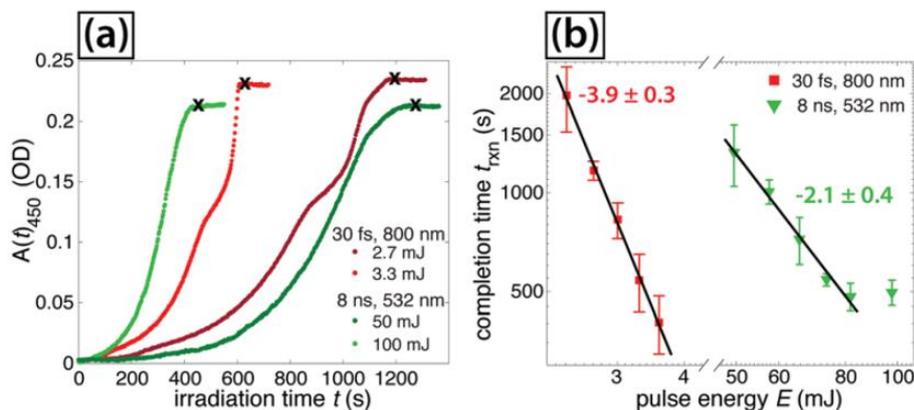
c) A barra de escala da inserção em (c) é de 10 nm

Para analisar a cinética de crescimento de AuNPs, os autores monitoraram a absorbância em 450 nm em função do tempo de irradiação,  $A_{450}(t)$ . Este é um parâmetro que indica a concentração de Au (0) dependente do tempo, e é mostrado

no Gráfico 5 (a). A conversão completa para AuNPs ocorre quando  $A_{450}(t)$  tende a saturar e é indicado por um X no Gráfico 5 (a). Uma forte correlação pode ser observada entre a energia de pulso e o tempo de saturação para ambos os pulsos laser de fs e ns (Gráfico 5 (a)). No Gráfico 5 (b) é mostrado o tempo de saturação da cinética de crescimento de AuNPs em função da potência do laser.

Como pode ser observado, a cinética de crescimento é muito mais rápida para laser de fs do que para ns. Isso se deve ao fato de que embora a energia do pulso seja menor a duração temporal do pulso do laser de fs é da ordem de  $10^6$  vezes menor, o que implica em uma intensidade de pico do laser muito maior.

Gráfico 5— Absorbância em energias de pulso selecionadas de 450 nm para fs e ns e o efeito do tempo de saturação da cinética de crescimento em função da energia do pulso laser



Fonte: RODRIGUES *et al.* (2018, p. 5). [42]

Legenda: O gráfico da figura 5 (a) relaciona absorbância em energias de pulso selecionadas de 450 nm para fs (vermelho escuro e vermelho claro) e lasers ns (verde escuro e verde claro);

O gráfico da figura 5 (b) relaciona o efeito do tempo de saturação da cinética de crescimento em função da energia do pulso laser.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

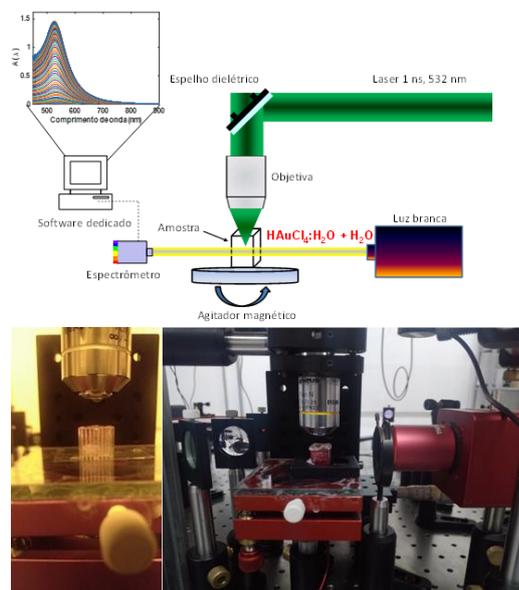
### 4.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO

Inicialmente foi preparado soluções aquosa de  $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$  com diferentes concentrações de  $[\text{HAuCl}_4]^-$  (0.079 mM, 0.158 mM, 0.237 mM, 0.316 mM, 0.474 mM e 0.630 mM) e água milli-Q (Resistividade 18,2 Mohm.cm a 25°C). O volume total para todas as medidas foi mantido em 800 $\mu\text{l}$ .

### 4.2 APARATO EXPERIMENTAL

Para acompanhar em tempo real a formação das NPs metálicas, será usado o aparato experimental baseado na técnica de excitação e prova (Figura 14).

Figura 14— Aparato experimental de excitação e prova desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica da UNIFAL/Poços de Caldas



Fonte: De autoria própria

Como mostrado, um laser de estado sólido pulsado tipo Qswitch ativo, com emissão em 1064 nm, e duração temporal de 1,2 ns com taxa de repetição de 2 kHz será usado como fonte de excitação. O laser pulsado de 1064 nm será direcionado através de espelhos dielétricos (1064 nm) para um conjunto de lentes divergentes que

formam um telescópio para colimar o feixe no cristal de geração de segundo harmônico (Cristal SHG). O feixe laser (1064 nm) ao passar pelo cristal de geração de segundo harmônico, origina-se um feixe laser com as mesmas características do feixe laser incidente, porém, com o comprimento de onda em 532 nm e uma redução na sua largura temporal para 0.9 ns devido ao efeito não linear de segunda ordem. Em seguida, o feixe passa por uma íris para filtrar componentes indesejáveis e, por uma lâmina de meia onda e um polarizador de calcita para controlar a potência incidente na amostra sem alterar a polarização. Uma vez que a luz laser incide sobre a cubeta, a intensidade do laser é suficiente para gerar NPs metálicas.

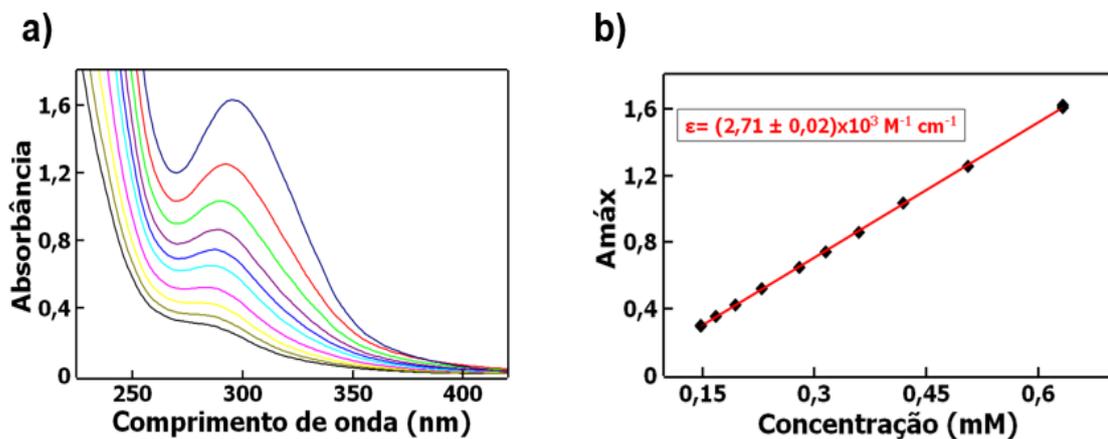
Pra monitorar a cinética de crescimento, foi usado uma lâmpada de tungstênio altamente estabilizada como feixe de prova. Este feixe incide sobre a cubeta de acrílico formando um ângulo de 90 graus em relação ao feixe de excitação. Uma fibra óptica acoplada ao porta-amostra será usada para coletar a luz branca (feixe de prova) para um espectrômetro, que é conectado ao computador e o espectro de extinção será gerado no software Python. É importante salientar que a cada coleta do espectro de absorção (intervalos de 30 segundos) é usado uma *shutter* para bloquear o feixe de excitação. Assim, o feixe de excitação não influencia no espectro de absorção. Através do software Python, foi gerado em tempo real a cinética de crescimento das NPs como, por exemplo, a absorbância da banda de plásmon e largura a meia altura da banda em função do tempo. Estes parâmetros são essenciais para inferir sobre o tamanho e forma das NPs formadas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR $\text{HAuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Antes de começar a síntese de NPs metálicas via laser, foi optado determinar a absorvidade molar do  $\text{HAuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , uma vez que este valor não é encontrado na literatura e é muito importante para determinar a concentração molar durante o processo de síntese. A espectroscopia UV-vis é um método utilizado para medir o quanto a luz é absorvida por uma substância, medindo a intensidade quando um feixe de luz passa através dela. Quanto mais concentrada for a solução, maior será a absorção de luz. [43] Por outro lado, a cor da solução é determinada pelo espectro de absorção do material, dada pela lei de Beer,  $A = \epsilon \ell c$ , em que  $\ell$  (cm) é o comprimento da amostra (cubeta),  $C$  é a concentração (mol/l) e  $\epsilon$  é a absorvidade molar ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). O Gráfico (a) mostra as curvas de absorção do  $\text{HAuCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em água milli-Q (Resistividade 18,2 Mohm.cm a 25°C) com diferentes concentrações.

Gráfico 6— Apresenta resultados para o gráfico de um espectro de absorção e para a relação linear da absorbância máxima com a concentração



Fonte: De autoria própria

Legenda: O Gráfico 6 (a) relaciona a absorbância com o comprimento de onda;

O Gráfico 6 (b) o gráfico relaciona a absorbância máxima com a concentração. Neste gráfico o ajuste linear aos pontos experimentais nesse tipo de gráfico nos dá diretamente o valor da absorvidade molar  $\epsilon$ , ela é uma característica da substância na qual nos indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda.

Como pode ser observado, o  $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$  possui uma banda de absorção máxima em torno de 290 nm e está absorção se estende até em torno de 400 nm. Portanto, o  $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$  é totalmente transparente na região do visível. Na figura 20 (b) é mostrado a absorção máxima ( $A_{\text{max}}$ ) em função da concentração. A partir dos dados do Gráfico 6 (b) e considerando o comprimento óptico  $l$  igual a 1cm (comprimento da cubeta), ao aplicar a Lei de Lambert-Beer ( $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ ), onde  $A$  é a absorbância,  $\epsilon$  é absorvidade molar,  $l$  é o comprimento óptico e  $c$  a concentração, determinei a absorvidade molar do  $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$  em água milli-Q como sendo  $\epsilon = (2,71 \pm 0.02) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em torno de 290 nm.

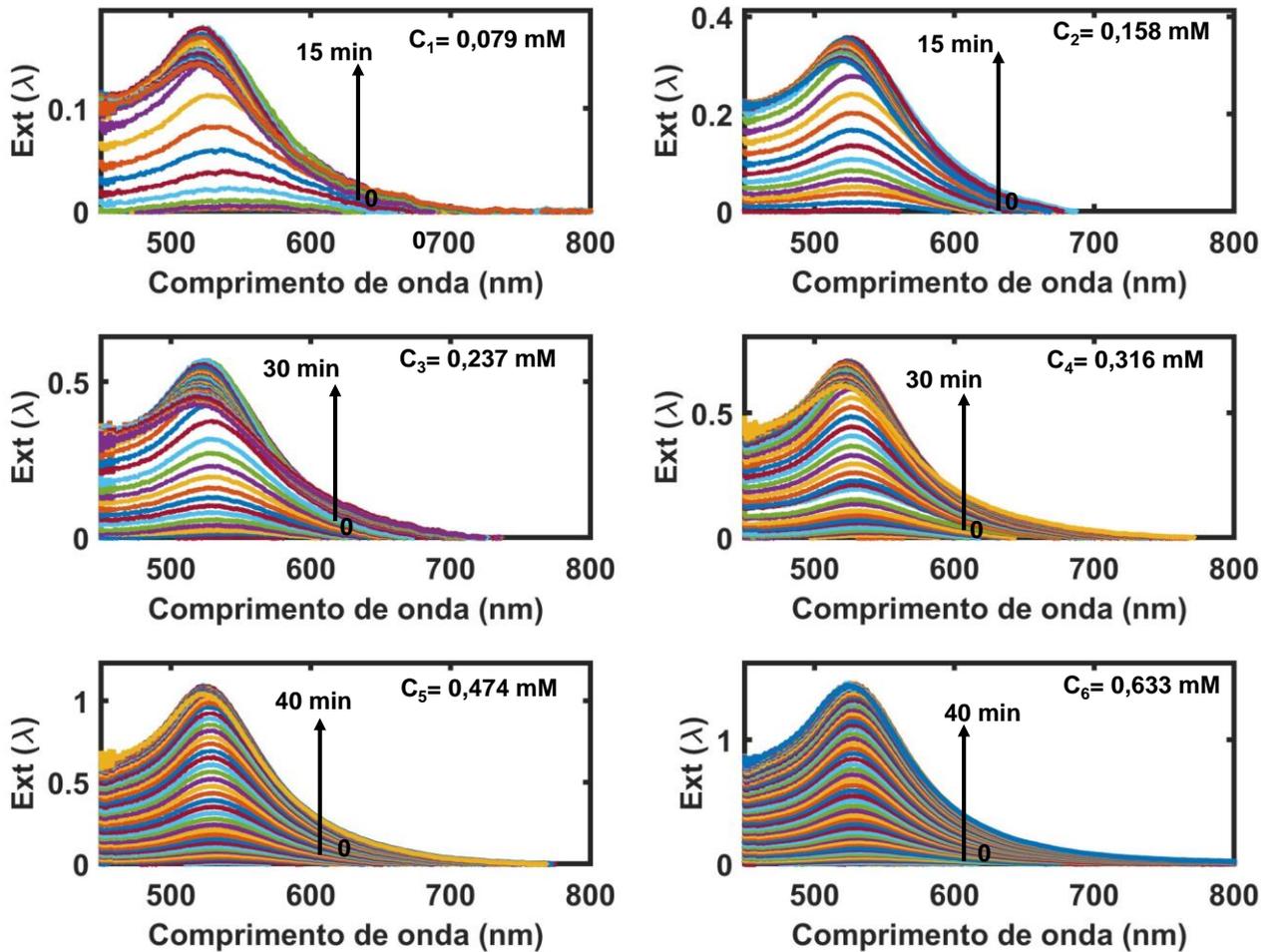
## 5.2 GERAÇÃO DE NPs DE AU VIA LASER

Ao determinar a absorvidade molar do  $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ , comecei então a sintetizar NPs de Au via laser. Um dos grandes desafios desse trabalho é gerar NPs metálicas através de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  usando baixa energia por pulso de luz laser ( $\mu\text{J}$ ). Em geral esse processo é realizado usando energia por pulso da ordem de dezenas de mJ tanto com pulsos laser de femtossegundos como de nanossegundos. Isso se deve ao fato de que o nosso sistema laser gera pulsos de luz laser de  $\sim 1$  ns de duração temporal e no máximo 2 mJ de energia por pulso em 1064 nm. Contudo, ao usar o cristal para dobrar a frequência do laser, temos energia da ordem de 100  $\mu\text{J}$  por pulso em 532 nm. Para contornar esses problemas, a nossa ideia foi usar um sistema de microfabricação a laser para a geração de NPs. Neste sistema o laser é focalizado através de uma lente objetiva de 10x o que gera um diâmetro do feixe laser na focalização da ordem de  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  (focalização ideal). Assim, a intensidade de pico do laser que consegui com esse sistema é extremamente elevada mesmo para energias por pulso pequenas.

A Figura 15 mostra gráficos da cinética de crescimento de NPs de ouro usando o sistema de microfabricação. Percebe-se que quanto maior a concentração  $\text{HAuCl}_4$ , maior é a altura do pico da banda de plásmon no decorrer do tempo, ou seja, maior é a absorção ( $C_1 = 0,18 \text{ mM}$ ;  $C_2 = 0,38 \text{ mM}$ ;  $C_3 = 0,59 \text{ mM}$ ;  $C_4 = 0,73 \text{ mM}$ ;  $C_5 = 1,12 \text{ mM}$ ;  $C_6 = 1,47 \text{ mM}$ ). O pico dessa banda de plásmon aparece em torno de 520-540 nm, nesse ponto é onde acontece a absorção máxima e essa absorção se estende até em torno de 700 nm. Nota-se também que quanto maior a concentração da solução, maior é o tempo de saturação da absorção, uma vez que há mais íons de ouro dissolvidos na

solução. Além disso, não foi observado a fase “purple” presente em sínteses químicas que está associado a grandes aglomerados de partículas que absorvem em torno de 700 nm para nenhuma concentração investigada.

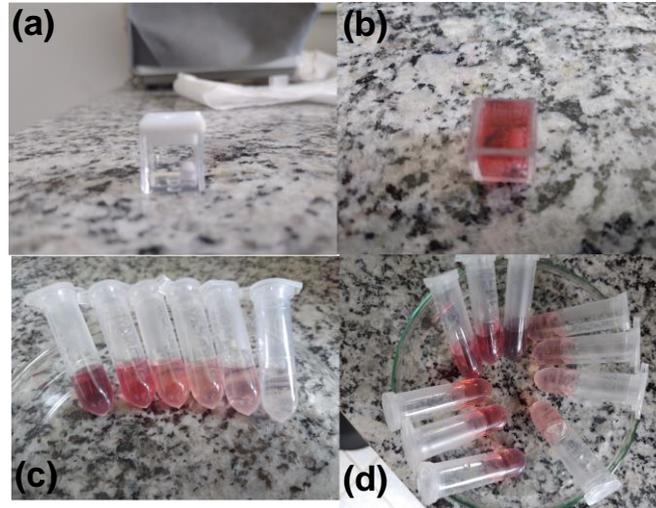
Figura 15— Espectros de absorção em função do tempo para a geração de NPs de ouro



Fonte: De autoria própria

Na Figura 16 (a), mostra foto digital da solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  e a figura 16 (b) ilustra a solução após o processo de irradiação a laser. Como observado há uma clara modificação na coloração da solução indicando a formação de nanopartículas de ouro.

Fotografia 1— Diferentes cores das soluções de ouro coloidal em função da concentração.



Fonte: De autoria própria

Legenda: (a) Foto da solução de  $\text{HAuCl}_4$ .

(b) Foto da solução de  $\text{HAuCl}_4$  após o processo de irradiação do laser.

(c) e (d) é possível observar as nanopartículas de Au geradas para as diferentes concentrações ilustradas através das mudanças de coloração das soluções. Quanto maior a concentração mais forte é a coloração avermelhada

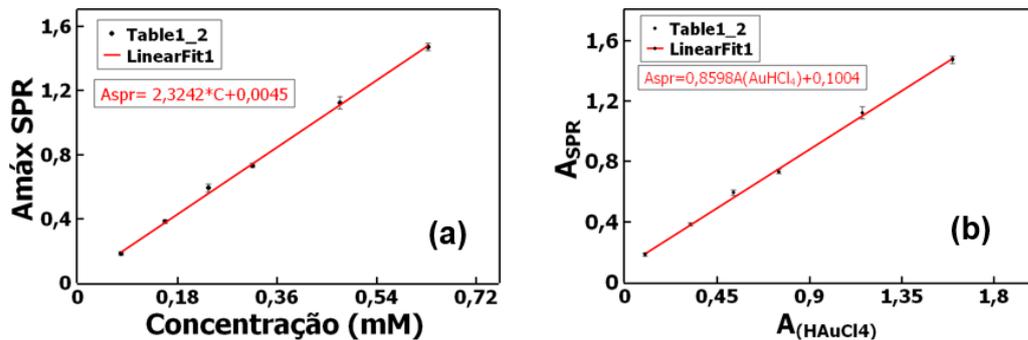
### 5.3 RELAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ E A GERAÇÃO DE NPs METÁLICAS

Como mencionado, há uma mudança na coloração da solução de NPs de ouro devido ao aumento da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ . Neste sentido, procuramos entender como se relaciona essas duas variáveis, isto é, a absorção da banda de plásmon em função da concentração  $\text{HAuCl}_4$ . Pode-se observar no Gráfico 7 (a) que há um aumento linear da relação entre a absorbância máxima das NPs de ouro e a concentração de  $\text{HAuCl}_4$ .

A equação da reta no Gráfico 7 (a) demonstra semelhanças entre a variável absorbância e a concentração, uma vez que, o valor de coeficiente de determinação é próximo de 1 ( $R^2 = 0,9988$ ). A equação da reta obtida é:  $y = 2,3242x + 0,0045$ , onde  $y$  é a absorbância e  $x$  é a concentração das soluções. O Gráfico 7 (b) mostra

quantitativamente como o  $[\text{AuCl}_4]^-$  reage com os íons para gerar as NPs, então percebe-se que a absorção do  $\text{HAuCl}_4$  é proporcional a absorção das NPs de ouro, quanto maior a concentração, maior é o número de íons de Au na solução e mais NPs são geradas.

Gráfico 7— A relação da absorção das NPs de ouro em função na concentração de  $\text{HAuCl}_4$  e em função absorção do  $\text{HAuCl}_4$



Fonte: De autoria própria

Legenda: O Gráfico (a) mostra a relação da absorção das NPs de ouro em função na concentração de  $\text{HAuCl}_4$ ;

O Gráfico (b) mostra a relação da absorção das NPs de ouro em função absorção do  $\text{HAuCl}_4$ .

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO E FORMA DAS NPs

Como descrito por, Collin J. Rodrigues , Julian A. Bobb , Mallory G. John , et al [42], o diâmetro das NPs de ouro pode ser descrito a partir de uma equação empírica dada por:

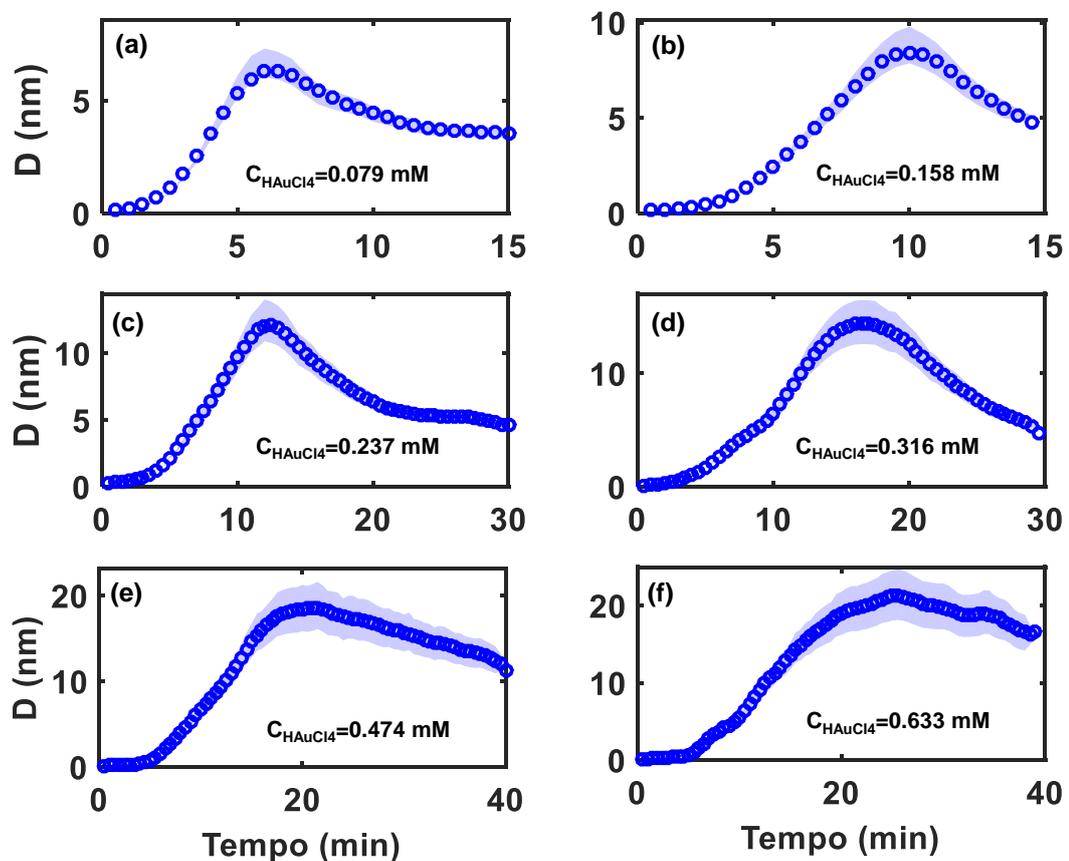
$$D(nm) = e^{[3(A_{SPR}/A_{450})-2,2]} \quad (22)$$

em que  $A_{SPR}$  é a absorção da banda de plásmo e  $A_{450}$  é a absorção em 450 nm que está associada a absorção do ouro em bulk. Esta equação não leva em consideração a forma das nanopartículas, assumindo a premissa que todas as partículas são perfeitamente esféricas. Usando esta equação, foi determinado o diâmetro das NPs em função do tempo para cada uma das concentrações descritas na seção IV.1. A

Figura 24 mostra o resultado da cinética de crescimento das NPs para cada concentração.

Na Figura 16, podemos analisar como os diâmetros das NPs evoluem ao longo do tempo para as diferentes concentrações. O diâmetro máximo obtido foi de aproximadamente (a) 6 nm e (b) 8 nm para a amostra obtida em 15 min, (c) 12 nm e (d) 15 nm para a amostra obtida em 30 min, (e) 18 nm e (f) 22 nm para a amostra obtida em 40 min. Outro aspecto importante é que para todas as soluções há uma redução no tamanho das partículas após atingir um valor máximo. Muito provavelmente que isto está associado com a redução do tamanho das partículas causado pelo laser, uma vez que as partículas geradas absorvem fótons do laser em 532 nm que está muito próximo da banda de plásmon das NPs, gerando calor, e este induz defeitos na superfície das partículas causando uma redução do tamanho das mesmas.

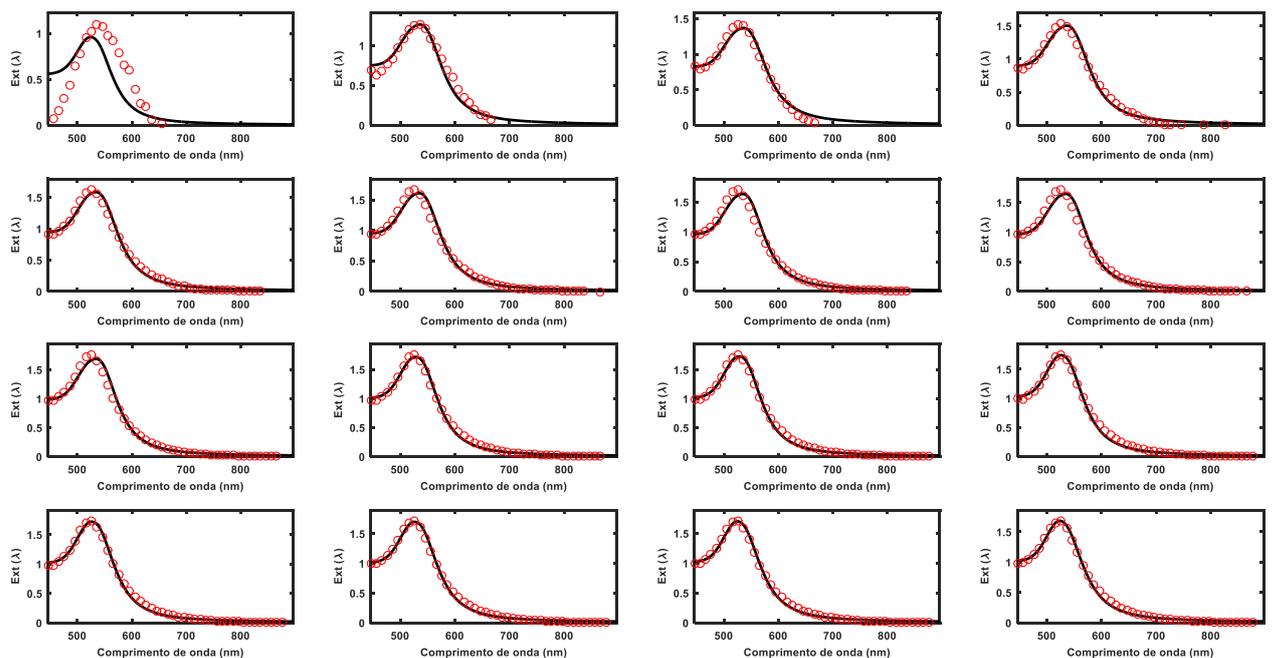
Figura 16— Cinética de crescimento das NPs de Au para diferentes concentrações de  $\text{HAuCl}_4$



Fonte: De autoria própria

Para realizar uma abordagem mais realística e descrever com mais acurácia nossos resultados experimentais, decidi implementar o modelo teórico descrito na seção II (modelo de Gans). A Figura 17 ilustra o ajuste teórico usando as Equações (9) e (18-21) a partir de um procedimento iterativo utilizando o método dos mínimos quadrados. Os pontos em vermelho são os dados experimentais enquanto a curva sólida em preto é o modelo teórico baseado na teoria de Gans. Neste modelo, os parâmetros  $a$  e  $b$  são inicializados com os mesmos valores do diâmetro obtido a partir da equação empírica (22) descrita acima. Os espectros foram normalizados pelo fator  $A_{SPR}/A_{450}$  para o ajuste teórico uma vez que os dados teóricos são dados em seção de choque.

Figura 17— Ajuste teórico das curvas de extinção para a concentração de 0.633 mM. Pontos em vermelho são os dados experimentais enquanto a curva sólida em preto é o modelo teórico baseado na teoria de Gans



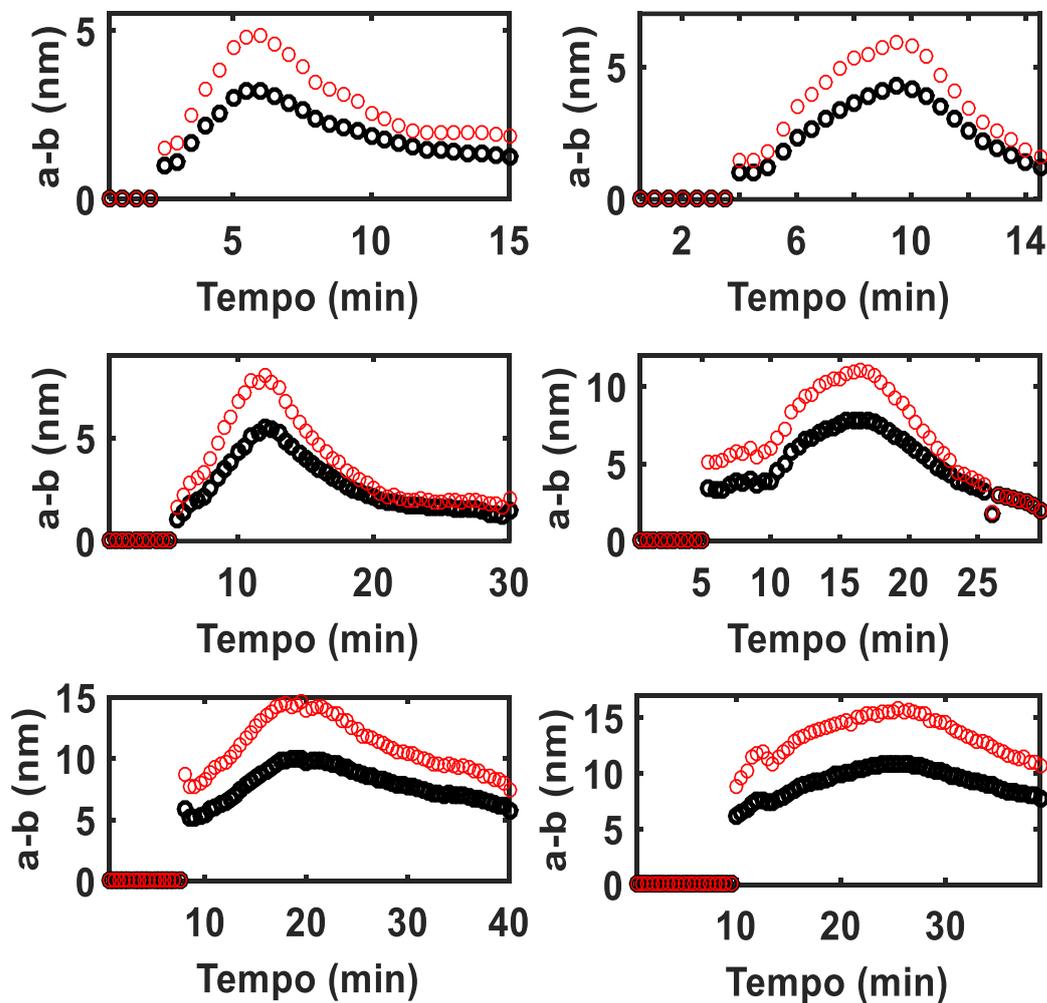
Fonte: De autoria própria

A partir deste método, determinamos os semieixos maior ( $b$ ) e menor ( $a$ ) dos esferoides oblato descrevendo de forma mais adequada os resultados experimentais.

Ao comparar estes resultados com os dados da Figura 16, foi observado que o modelo de Gans retorna valores menores tanto para o semieixo maior e menor que

aquele baseado na equação empírica. Contudo, a equação empírica é fonte de muitos erros uma vez que descreve uma relação exponencial entre o diâmetro e a absorção. Portanto, qualquer pequeno erro na absorção ele propaga fortemente para o diâmetro. Contudo, observa-se que os comportamentos são semelhantes em especial para o semieixo maior que se aproxima dos valores da equação empírica.

Figura 18— Evolução do semieixo maior e menor das NPs de Au durante o processo de síntese física usando laser de acordo com o tempo para diferentes concentrações de  $\text{HAuCl}_4$



Fonte: De autoria própria

## 5.5 MODELO CINÉTICO DE GERAÇÃO DE NPs DE AU

Aqui irei apresentar um modelo cinético para a geração de NPs de Au via laser. Inicialmente, a solução aquosa gera elétrons aquosos que servirão de semente para a geração de átomos neutros de Au via o plasma induzido pelo laser pulsado (Eq. (18)). A interação de campos eletromagnéticos com altas intensidades com elétrons em um meio condensado com um *bandgap* maior do que a energia do fóton pode levar à geração de elétrons quase livres na banda de condução através de processos não lineares como a ionização multifotônica ou o efeito túnel. Estes elétrons podem subsequentemente ganhar energia cinética do campo elétrico por absorção *bremsstrahlung*<sup>1</sup> inverso para produzir mais portadores livres através da ionização por impacto [44]. A ionização do meio leva à formação de plasma e a um aumento drástico do coeficiente de absorção, que por sua vez dá origem a uma rápida transferência de energia do campo de radiação para o meio. Este processo é chamado de *optical breakdown* e ocorre quando a densidade de elétrons livres excede um valor crítico de  $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^3$  [44]. Neste momento o plasma é denso o suficiente para absorver uma fração da luz do laser.



Em que  $hv$  é a energia do fóton. Uma vez que o tetracloroáurico está em uma solução aquosa há sua dissociação em  $AuCl_4^-$  o qual interage com os íons gerados pelo laser, gerando como produto átomos de ouro neutro, processo chamado de geração de átomos. A equação (19) mostra a reação química:

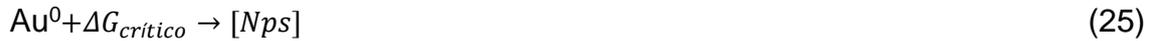


Em seguida, segundo a teoria de nucleação e crescimento clássica [45], uma vez gerado os átomos neutros o processo de nucleação é iniciado para dar início ao processo de cristalização em solução. Esse mecanismo das NPs depende de vários fatores como a temperatura, o raio, a energia de superfície, a supersaturação da

---

<sup>1</sup> Bremsstrahlung: é a radiação produzida quando cargas elétricas sofrem desaceleração.

solução, do volume molar. Dessa forma, a energia livre total do sistema ( $\Delta G$ ), que engloba os parâmetros mencionados, deve atingir um valor crítico tal que seja possível gerar partículas estáveis dentro da solução com um raio crítico acima do qual não ele não é redissolvido. A equação (20) ilustra este processo:



Neste contexto, aqui iremos usar o modelo de dois passos de Finke-Watzky, o qual descreve a nucleação e o crescimento de NPs para modelar os resultados cinéticos experimentais obtidos a partir do laser. Neste modelo, há nucleação contínua lenta, enquanto o segundo passo é um crescimento de superfície autocatalítico, o qual não é controlado pela difusão. Neste caso, temos:



Neste modelo, a seguinte equação para a cinética da reação é dada:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][B] = k_1[A] + k_2[A]\{[A]_0 - [A]\} \quad (28)$$

Em que  $[B] = [A]_0 - [A]$ , devido ao balanço de massa. Ao resolver a equação acima, obtemos a equação que descreve o consumo do precursor, dado por:

$$[A]_t = \frac{[A]_0 + \frac{k_1}{k_2}}{1 + \frac{k_1}{k_2[A]_0} e^{[k_1 + k_2[A]_0]t}} \quad (29)$$

De forma análoga, temos a equação que descreve a geração do produto:

$$[B]_t = [A]_0 - \frac{[A]_0 + \frac{k_1}{k_2}}{1 + \frac{k_1}{k_2[A]_0} e^{[k_1 + k_2[A]_0]t}} \quad (30)$$

A partir desse modelo, pode-se construir um modelo próprio para a geração de átomos de ouro ( $Au^0$ ), consumo do  $[AuCl_4]^-$  e geração de nanopartículas de ouro (AuNPs). Inicialmente, foi mapeado a geração de átomos de ouro a partir das medidas de absorção.

$$[Au^0]_t = N_A \left\{ \frac{[AuCl_4]^- \times A_{SPR}(t_i)}{\max[A_{SPR}(t_i:t_f)]} \right\} \quad (31)$$

Em que vol é o volume da solução,  $A_{SPR}$  é a absorbância correspondendo ao pico da banda de plásmon e  $N_A$  é a constante de advogadro. Esta equação fornece o número de átomos de  $Au^0$  gerados a cada instante. É importante salientar, que como mostrado anteriormente o consumo de  $[AuCl_4]^-$  é linear com a geração da banda de plásmon, validando esta equação. Dessa forma, descreve-se o consumo do precursor  $[AuCl_4]^-$  como:

$$[AuCl_4]_t^- = \{[AuCl_4]_0^- - [Au^0]_t/N_A\} \quad (32)$$

A concentração é dada em mol.L<sup>-1</sup>. Finalmente, foi obtido a concentração de NPs metálicas através da relação:

$$[NPs]_t^{Au} = \{[Au^0]_t/N\} \quad (33)$$

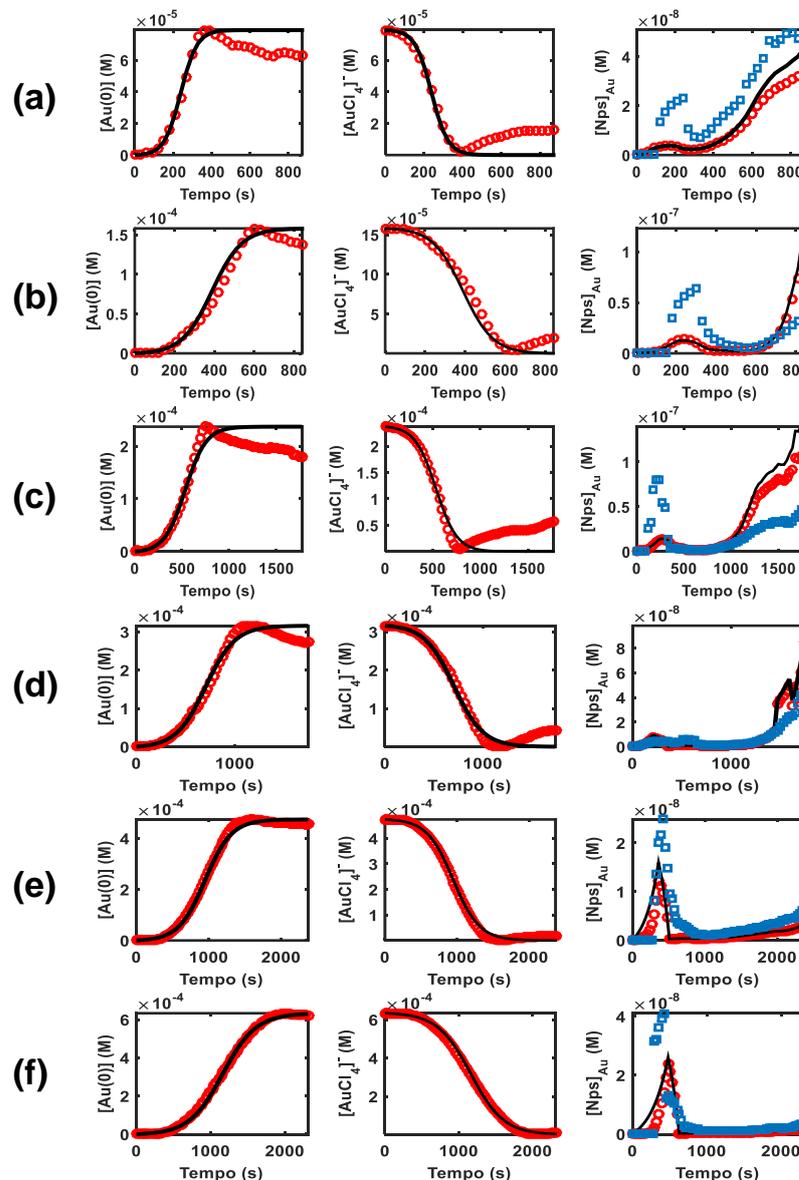
Em que N é o número de átomos de ouro necessário para gerar uma nanopartícula com um volume (V) específico, dado por (para um esferoide oblato):

$$N = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{19.3 \text{ g/cm}^3}{197 \text{ g/mol}} \right) ab^2 \quad (34)$$

em que o numerador é a densidade do ouro com estrutura cúbica de face centrada e o denominador é a massa atômica do ouro. Dessa forma, irei recorrer a Eq. (33) e (30) do modelo de dois passos para obter a equação que descreve a geração de NPs de ouro via laser como:

$$[NPs]_t^{Au} = \frac{[AuCl_4]_0^-}{N} - \frac{1}{N} \left\{ \frac{[AuCl_4]_0^- + \frac{k_1}{k_2}}{1 + \frac{k_1}{k_2 [AuCl_4]_0^-} e^{[k_1 + k_2 [AuCl_4]_0^-] t}} \right\} \quad (35)$$

Figura 19— Concentração de átomos de ouro neutro gerados (gráficos à esquerda), consumo da concentração  $AuCl_4^-$  (gráficos do centro) e geração de NPs de ouro (gráficos à direita).



Fonte: De autoria própria

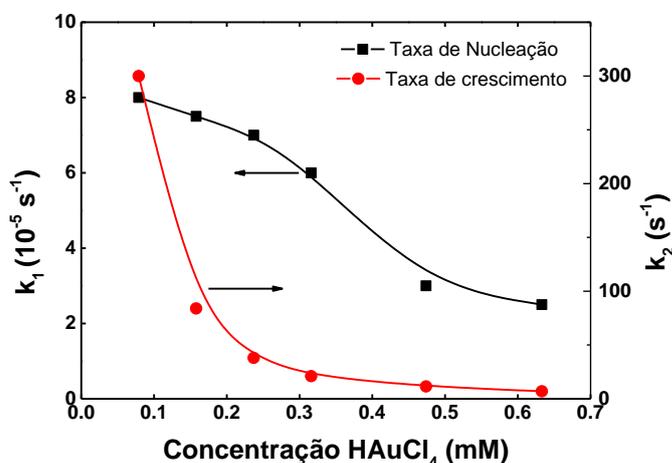
Legenda: Nos Gráficos (a) – (f) as curvas de cor preto representa os dados teóricos no modelo cinético proposto (Eq. (33-35)). Os círculos de cor vermelho representa os dados experimentais deste trabalho. Os círculos de cor azul representam os dados da equação empírica.

A Figura 19 mostra os valores experimentais (círculos vermelhos) para a concentração de átomos de ouro gerado, concentração de  $AuCl_4^-$  consumido na reação e a concentração das NPs de ouro geradas. As curvas em preto mostram os resultados teóricos baseado no modelo cinético proposto (Eq. (33-35)).

A partir dos resultados previamente descritos, quantificamos as taxas da cinética de crescimento de NPs de ouro, que são mostradas no Gráfico 8. Como pode ser observada, a taxa de nucleação é muito mais elevada do que a taxa de crescimento (da ordem de  $10^7$  vezes maior), conforme descrito pelo modelo de Finke-Watzky. Além disso, a variação de ambas as taxas exibe um comportamento de decaimento exponencial em função da concentração de  $HAuCl_4$ . De fato, com o aumento da concentração de  $HAuCl_4$ , temos em solução com muito mais íons de Au para serem reduzidos para  $Au^0$  fazendo com que o tempo necessário para o consumo total do  $[AuCl_4]^-$  aumente, diminuindo as taxas de crescimento e nucleação. No entanto, a taxa de crescimento possui um comportamento de decaimento mais acentuado sugerindo que a concentração desempenhe um papel fundamental no diâmetro das NPs como mostrado nas Figuras 16 e 18.

Com relação ao cálculo da concentração de NPs de ouro, na parte à direita da Figura 19, a curva representada por quadrados azuis reportam as concentrações de NPs a partir de uma equação empírica. Quando comparamos o nosso modelo com a equação empírica (34), observa-se claramente que para tempos mais longos há uma proximidade entre os valores.

Gráfico 8— Taxas da cinética de nucleação e crescimento de NPs de ouro em função da concentração de  $HAuCl_4$



Fonte: De autoria própria

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, fez-se o estudo da cinética de crescimento de NPs de ouro usando laser altamente focalizado via o método *bottom-up*. Os resultados mostram que as partículas geradas através desse método não necessitam de um agente químico redutor e nem surfactante para evitar aglomerados como em rotas puramente químicas. Portanto, trata-se de um método de síntese “verde”. Vale ressaltar também que durante o experimento de excitação e prova o processo de geração dos átomos de ouro, auto-nucleação, formação da semente (cluster) e a etapa de crescimento foram discriminados em tempo real e a simulação numérica nos auxiliou na interpretação dos resultados. Os resultados mostram que a concentração de  $\text{HAuCl}_4$  possui um papel primordial para o diâmetro e a forma das Nps geradas. Por exemplo, variando a concentração de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.079 mM até 0.630 mM, obtive nanopartículas com formato de esferoide oblato com tamanhos do semieixo menor variando entre 3 nm e 10 nm, enquanto o semieixo maior de 5 nm à 17 nm. Estes dados foram obtidos a partir do ajuste de curva dos espectros de extinção usando o modelo de Gans. A partir destes dados, foi proposto um modelo para calcular a concentração de NPs de ouro durante o processo de síntese e foi avaliado a cinética de crescimento e nucleação usando um modelo de dois passos. Os resultados mostram que a concentração também possui um papel importante na cinética em especial para a taxa de crescimento das nanopartículas. Por fim, foi observado que o modelo aqui proposto parece descrever de forma mais fidedigna os resultados experimentais quando comparados a uma equação empírica amplamente utilizada na literatura. Esta afirmação se baseia no fato que nosso modelo leva em consideração a forma de cada partícula.

## REFERÊNCIAS

- [1] SANFELICE, Rafaela C.. **NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS**. São Paulo: Blucher Open Access, 2022. 616 p. Disponível em: <file:///C:/Users/Dell/Downloads/OpenAccess-Sanfelice-9786555502527.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2023.
- [2] BORTOLI, Letícia Silva de. **Síntese Verde de Nanopartículas de Ouro Livres de Ligantes por Ablação a Laser em Meio Aquoso e seu Potencial de Aplicação em Sensores Eletroquímicos**. 2022. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, M Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/231263/PCEM0586-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Acesso em: 09 mar. 2023.
- [3] SCHULZ, Peter A.. Há mais história lá embaixo - um convite para rever uma palestra. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 40, n. 4, p. 42100-42105, 2 jul. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2017-0375>.
- [4] SCHULZ, Peter. **Nanotecnologia: Uma história um pouco diferente**. 2013. Disponível em: <https://cienciahoje.org.br/artigo/nanotecnologia-uma-historia-um-pouco-diferente/>. Acesso em: 21 jan. 2022.
- [5] SANTOS, Naiara Teodosio dos. **Nanopartículas de ouro como sistema de liberação de droga associada a Berberina : síntese e caracterização**. 2013. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Farmácia, Universidade de Brasília - Unb Faculdade de Ceilândia, Ceilândia, 2013. Disponível em: [https://bdm.unb.br/bitstream/10483/13865/1/2013\\_NaiaraTeodosiodosSantos.pdf](https://bdm.unb.br/bitstream/10483/13865/1/2013_NaiaraTeodosiodosSantos.pdf). Acesso em: 09 fev. 2022.
- [6] ALENCAR, Maria Simone de Menezes; BOCHNER, Rosany; DIAS, Miriam Ferreira Freire. Nanotecnologia em Ciências da Saúde no Brasil: um olhar informétrico com base nos grupos de pesquisa ? nanotechnology in health sciences in brazil. **Liinc em Revista**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 47-65, 28 maio 2013. Liinc em Revista. <http://dx.doi.org/10.18617/liinc.v9i1.546>. Disponível em: <https://revista.ibict.br/liinc/article/view/3419/2995>. Acesso em: 20 jan. 2022.
- [7] SAVAGE, Neil. Photonics: trick of the light. **Nature**, [S.L.], v. 495, n. 7440, p. 8-9, mar. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/495s8a>.

- [8] THOMPSON, David. Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. **Gold Bulletin**, [S.L.], v. 40, n. 4, p. 267-269, dez. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03215598>.
- [9] JAIN, Prashant K. *et al.* Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: ? applications in biological imaging and biomedicine. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 110, n. 14, p. 7238-7248, 18 mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp057170o>.
- [10] LINK, Stephan; EL-SAYED, Mostafa A.. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. **International Reviews In Physical Chemistry**, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 409-453, jul. 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01442350050034180>.
- [11] SCHOLL, Jonathan A.; KOH, Ai Leen; DIONNE, Jennifer A.. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. **Nature**, [S.L.], v. 483, n. 7390, p. 421-427, 21 mar. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature10904>.
- [12] WILLETS, Katherine A.; VAN DUYN, Richard P.. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 58, n. 1, p. 267-297, 1 maio 2007. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.
- [13] NEALON, Gareth L. *et al.* Magnetism in gold nanoparticles. **Nanoscale**, [S.L.], v. 4, n. 17, p. 5244, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr30640a>.
- [14] MURRAY, W. A.; BARNES, W. L.. Plasmonic Materials. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 19, n. 22, p. 3771-3782, 19 nov. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700678>.
- [15] RADZIUK, Darya; MOEHWALD, Helmuth. Prospects for plasmonic hot spots in single molecule SERS towards the chemical imaging of live cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 17, n. 33, p. 21072-21093, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp04946b>.
- [16] GRASSESCHIA, Daniel. Nanomateriais plasmônicos: parte i. fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito sers. **Química Nova**, Campinas, v. 43, n. 10, p. 1463-1481, 27 ago. 2020.
- [17] SCHWARTZBERG, Adam M. *et al.* Synthesis, Characterization, and Tunable Optical Properties of Hollow Gold Nanospheres. **The Journal Of Physical**

**Chemistry B**, [S.L.], v. 110, n. 40, p. 19935-19944, 29 jun. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp062136a>.

- [18] LEE, S-M *et al.* Effects of feeding frequency and dietary energy level on growth and body composition of juvenile flounder, *Paralichthys olivaceus* (Temminck & Schlegel). **Aquaculture Research**, [S.L.], v. 31, n. 12, p. 917-921, dez. 2000. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2109.2000.00505.x>.
- [19] LIZ-MARZÁN, Luis M. Nanometals. **Materials Today**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 26-31, fev. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021\(04\)00080-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1369-7021(04)00080-x).
- [20] **DISEÑAN UN SENSOR DE BIOCHIP EN LA UNIVERSIDAD DE BROWN, EN EE.UU, CAPAZ DE MEDIR LOS NIVELES DE GLUCOSA EN LA SALIVA.** Espanha, 05 jun. 2014. Disponível em: [https://www.lainformacion.com/asuntos-sociales/disenan-un-sensor-de-biochip-en-la-universidad-de-brown-en-ee-uu-capaz-de-medir-los-niveles-de-glucosa-en-la-saliva\\_zMa9sOXj2UnPpZvkMqVRt1/](https://www.lainformacion.com/asuntos-sociales/disenan-un-sensor-de-biochip-en-la-universidad-de-brown-en-ee-uu-capaz-de-medir-los-niveles-de-glucosa-en-la-saliva_zMa9sOXj2UnPpZvkMqVRt1/). Acesso em: 09 fev. 2022.
- [21] BORISKINA, Svetlana V.. **Fundamentos & applications of plasmonics.** Cambridge: Slide Player, 2022. Color. Disponível em: <https://slideplayer.com/slide/1402985/>. Acesso em: 19 dez. 2022.
- [22] NANOPARTZ. **Nanopartz Application Selection.**2022. Disponível em: <https://www.nanopartz.com/applications.asp>. Acesso em: 27 mar. 2022.
- [23] ITINA, Tatiana E.. On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 12, p. 5044-5048, 30 nov. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp1090944>.
- [24] MAFUNÉ, Fumitaka *et al.* Formation of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution of Surfactant. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 105, n. 22, p. 5114-5120, 11 maio 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0037091>.
- [25] ANDALIBI, M. Reza *et al.* Kinetics and Mechanism of Metal Nanoparticle Growth via Optical Extinction Spectroscopy and Computational Modeling: the curious case of colloidal gold. **Acs Nano**, [S.L.], v. 13, n. 10, p. 11510-11521, 4 set. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.9b04981>.
- [26] WIKIPEDIA. **Drude model.** 2020. Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Drude\\_model](https://en.wikipedia.org/wiki/Drude_model). Acesso em: 13 ago. 2022.
- [27] BORRERO, Nelson Fabian Villegas. **Nanopartículas de Prata Produzidas por Ablação à Laser em Água Deionizada.** 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Unicamp, Campinas, 2015. Disponível em:

file:///C:/Users/Dell/Downloads/VillegasBorrero\_NelsonFabian\_M%20(6).pdf.  
Acesso em: 13 ago. 2021.

- [28] HAISS, Wolfgang *et al.* Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 79, n. 11, p. 4215-4221, 26 abr. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac0702084>.
- [29] AMENDOLA, Vincenzo; MENEGHETTI, Moreno. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 113, n. 11, p. 4277-4285, 24 fev. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp8082425>.
- [30] GEONMONOND, Rafael S.; SILVA, Anderson G.M. da; CAMARGO, Pedro H.C.. Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [S.L.], v. 90, n. 11, p. 719-744, 16 abr. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201820170561>.
- [31] ALMEIDA, Alex-Sandra Farias de; BENTES, Jânia Lília da Silva; CORREA JUNIOR, Ary. Síntese de nanopartículas – revisão de literatura. **Revista Agraria Academica**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 53-69, 1 mar. 2021. Revista Agraria Academica. <http://dx.doi.org/10.32406/v4n2/2021/53-69/agrariacad>.
- [32] FERREIRA, P. H. D. *et al.* Femtosecond laser induced synthesis of Au nanoparticles mediated by chitosan. **Optics Express**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 518, 21 dez. 2011. The Optical Society. <http://dx.doi.org/10.1364/oe.20.000518>.
- [33] CAO, Juntao. Laser Pulse Duration Optimization for Photothermal Therapy with Gold Nanostars. **International Journal Of Medical Physics, Clinical Engineering And Radiation Oncology**, [S.L.], v. 07, n. 03, p. 391-402, 2018. Scientific Research Publishing, Inc.. <http://dx.doi.org/10.4236/ijmpcero.2018.73032>.
- [34] TOURS Through Physics: Nanoplasmonics (Part 3). Áustria: Atoms And Sporks, 2020. 1 vídeo (9 min.), P&B. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=s7iYjwYQmjM>. Acesso em: 15 maio 2021.
- [35] YOU, Hongjun; FANG, Jixiang. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: a new story beyond the lamer curve. **Nano Today**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 145-167, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2016.04.003>.

- [36] TEIXEIRA, Wanderson S. R. *et al.* Nanomateriais Plasmônicos: parte iii. **SciELO Preprints**, [S.L.], p. 1-33, 10 dez. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/scielopreprints.3329>.
- [37] EUSTIS, Susie; EL-SAYED, Mostafa A.. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 209-217, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b514191e>.
- [38] KLAR, T.; PERNER, M.; GROSSE, S.; VON PLESSEN, G.; SPIRKL, W.; FELDMANN, J.. Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. **Physical Review Letters**, [S.L.], v. 80, n. 19, p. 4249-4252, 11 maio 1998. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.80.4249>.
- [39] LU, Xianmao *et al.* Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. **Annual Review Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 60, n. 1, p. 167-192, 1 maio 2009. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.040808.090434>.
- [40] KALE, Matthew J.; AVANESIAN, Talin; CHRISTOPHER, Phillip. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 116-128, 10 dez. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cs400993w>.
- [41] LINIC, Suljo *et al.* Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. **Nature Materials**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 567-576, 20 maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4281>.
- [42] RODRIGUES, Collin J. *et al.* Nucleation and growth of gold nanoparticles initiated by nanosecond and femtosecond laser irradiation of aqueous  $[\text{AuCl}_4]^-$ . **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 20, n. 45, p. 28465-28475, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp05774e>.
- [43] ALMEIDA, Joseane Maria de. **Espectrofotometria UV-Vis**: química analítica v. Juiz de Fora: Ufjf, 2018. Color. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2010/10/Aula-2-UV-Vis-1o-Sem-2018-parte-1.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2023.
- [44] NOACK, J.; VOGEL, A.. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. **Ieee Journal Of Quantum Electronics**, [S.L.], v. 35, n. 8, p.

1156-1167, 1999. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).  
<http://dx.doi.org/10.1109/3.777215>.

- [45] THANH, Nguyen T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S.. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 8 jul. 2014. American Chemical Society (ACS).  
<http://dx.doi.org/10.1021/cr400544s>.