

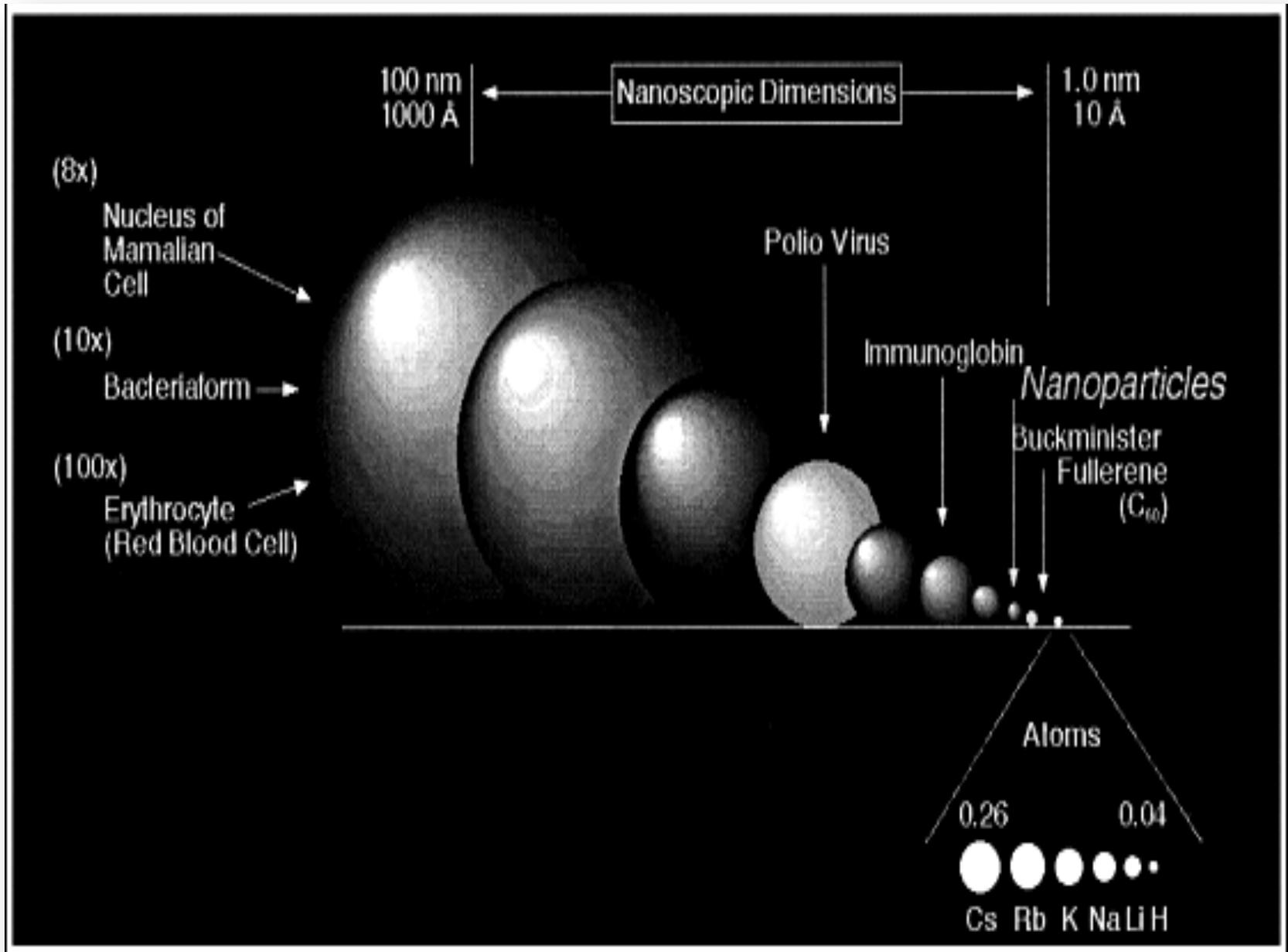
Three glass vials with white caps are arranged in a row. The leftmost vial contains a yellow liquid, the middle vial contains a red liquid, and the rightmost vial contains a colorless liquid. The background is dark, and the vials are illuminated from above, creating highlights on the liquid surfaces and the caps.

QFL – 2129

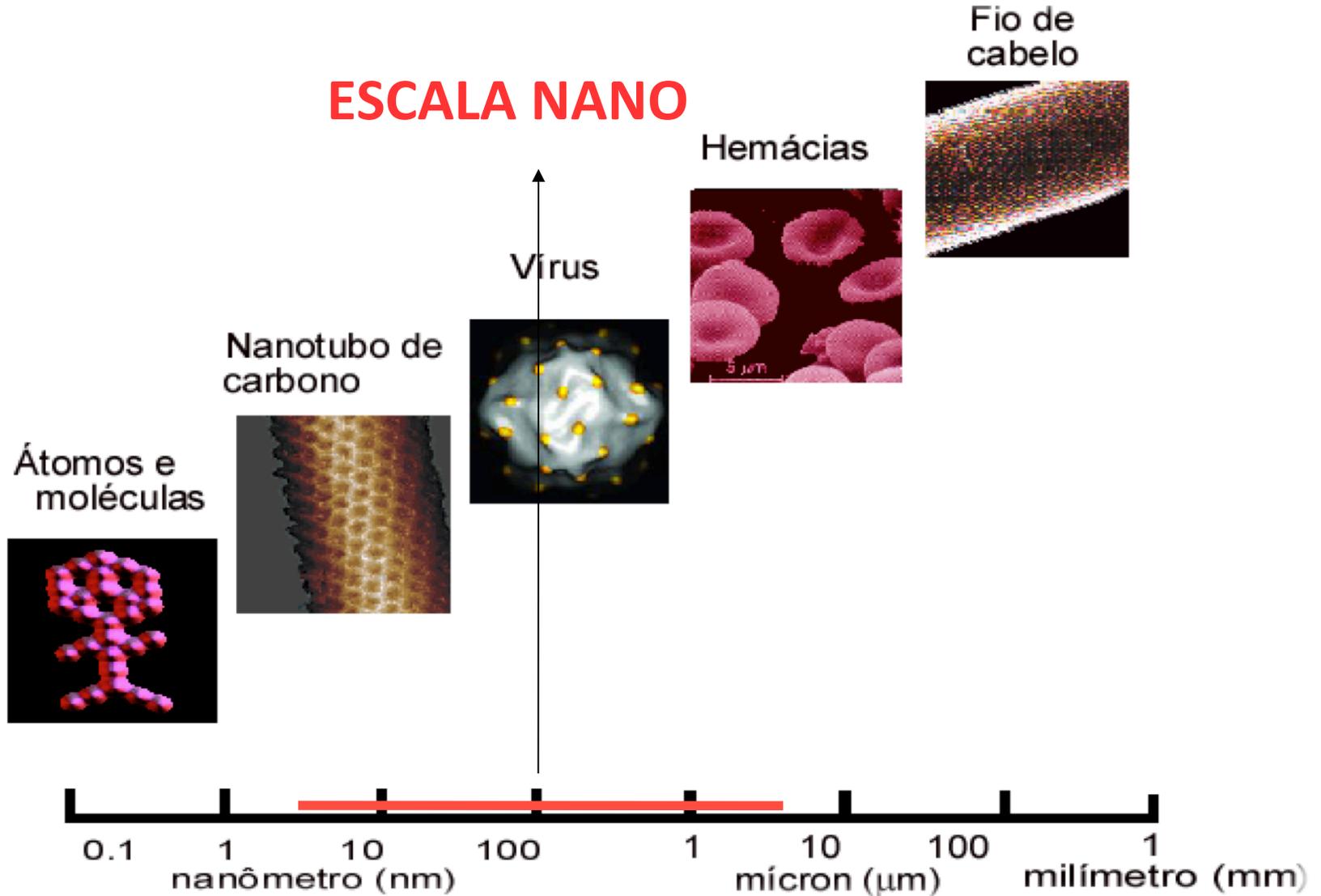
Exp. 9 – Nanopartículas: Síntese de
Nanopartículas de ouro e de magnetita

Prof. Vitor M. Zamarion

INTRODUÇÃO



Dimensões de Tamanho

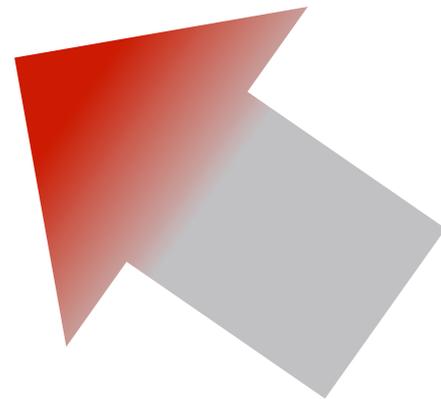


prefixo = *nano* – do grego “anão” . Sua notação é nm ou 10^{-9} m

Nanociência e Nanotecnologia

Nanociência

- É o estudo e o conhecimento das técnicas e aplicações das nanotecnologias e está relacionada a diversas áreas do conhecimento humano (engenharia, física, química, biologia, eletrônica, computação, medicina).
- Entendimento de como a natureza funciona.
- Entendimento de novas propriedades.



Nanotecnologia

Desenvolvimento graças às contribuições de várias áreas de investigação

Há 2 abordagens distintas à nanotecnologia:

- De cima para baixo que consiste na construção de dispositivos por desgaste de materiais macroscópicos – **Top Down**

- Construção de materiais átomo a átomo – **Bottom Up**

Top – Down (miniaturização)



válvula

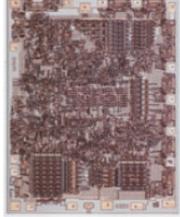


transistor



**circuits
integrados**

TOP DOWN



Intel® 8008 processor
Introduced 1972
Initial clock speed

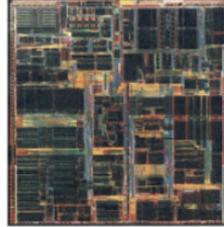
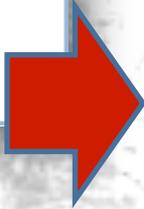
500-800 KHz

Number of transistors

3,500

Manufacturing technology

10 μ



Intel® Pentium® II processor
Intel® Pentium II Xeon® processor
Introduced 1997
Initial clock speed

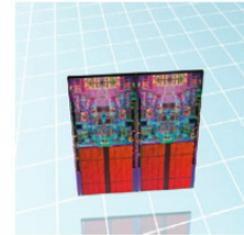
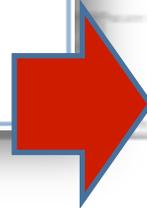
300 MHz

Number of transistors

7,500,000

Manufacturing technology

0.25 μ



Quad-Core Intel® Xeon® processor
Quad-Core Intel® Core™2 Extreme processor
Introduced 2006
Intel® Core™2 Quad processors
Introduced 2007
Initial clock speed

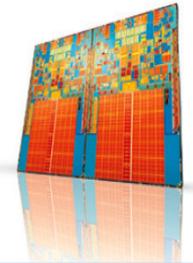
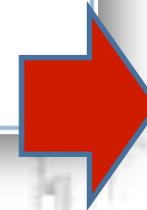
2.66 GHz

Number of transistors

582,000,000

Manufacturing technology

65nm



Quad-Core Intel® Xeon® processor (Penryn)
Dual-Core Intel® Xeon® processor (Penryn)
Quad-Core Intel® Core™2 Extreme processor (Penryn)
Introduced 2007
Initial clock speed

> 3 GHz

Number of transistors

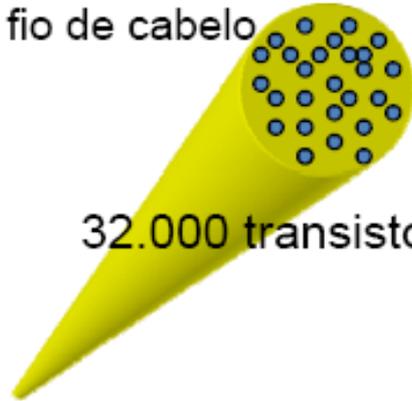
820,000,000

Manufacturing technology

45nm

ELETRÔNICA HOJE

fio de cabelo

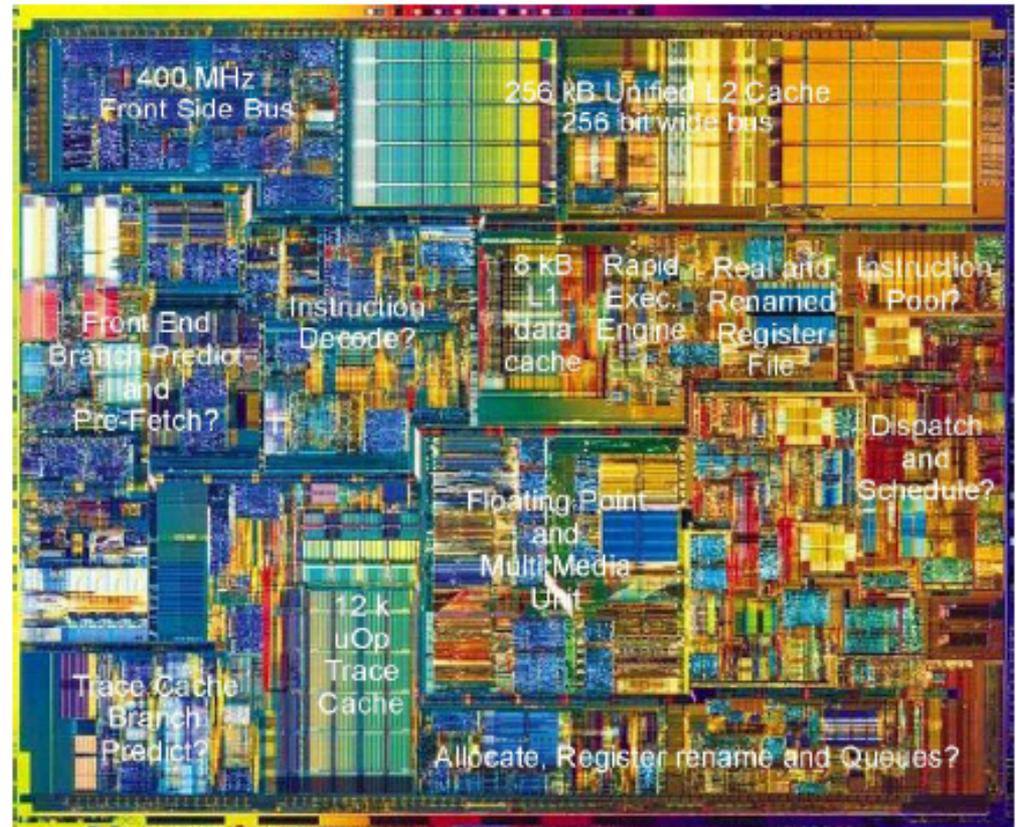
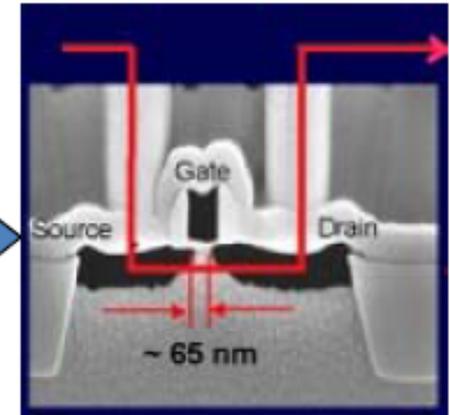


32.000 transistores

parece muito?
mas veja:
para gravar 1 bit
de informação
ainda usamos
cerca de 8 bilhões
de átomos!

pentium IV = 40 milhões
de transistores

X box one = 5 bilhões!!!



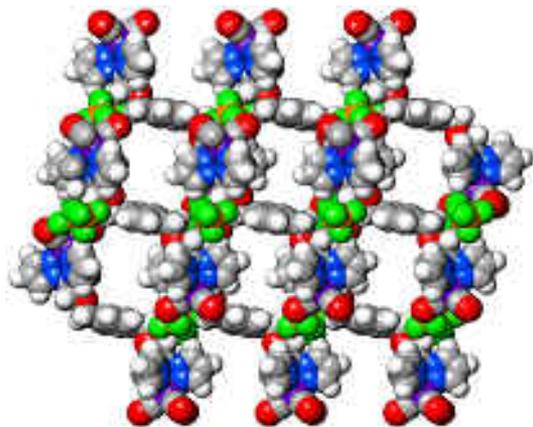
Bottom - Up

átomos
e
moléculas

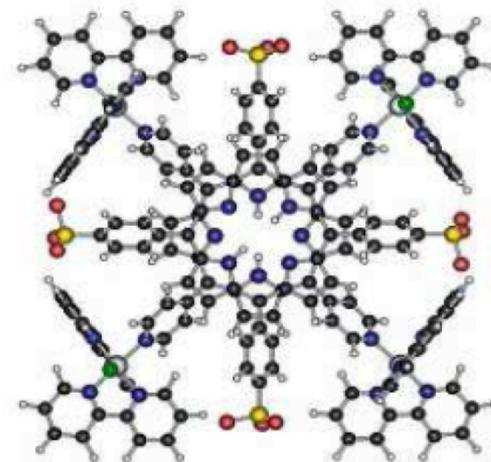
auto-organização

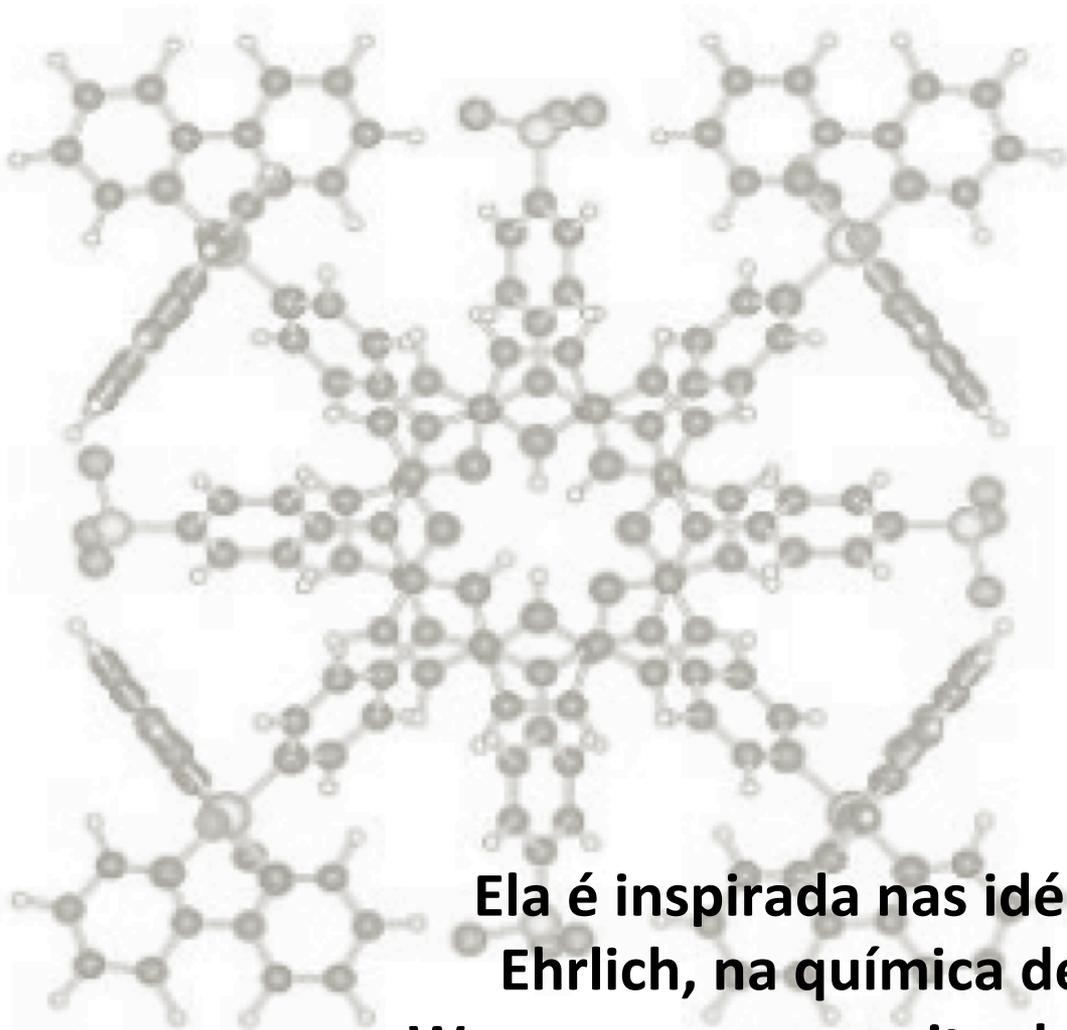


nanoestruturas



Química
Supramolecular





Ela é inspirada nas idéias de receptores de Paul Ehrlich, na química de coordenação de Alfred Werner e no conceito de chave-fechadura proposto por Emil Fisher.



Cálice de Licurgo – 30 a.C. – Fabricado pelos Romanos



Vitrais coloridos (500 - 1450)



Louças Deruta (1450 – 1600)



“Ouro Potável”

- Doenças venereas;
- Problemas cardíacos;
- Disenteria;
- Epilepsia;
- Tumores....

- Artrite
- Diagnóstico



ouro

METAL INERTE??

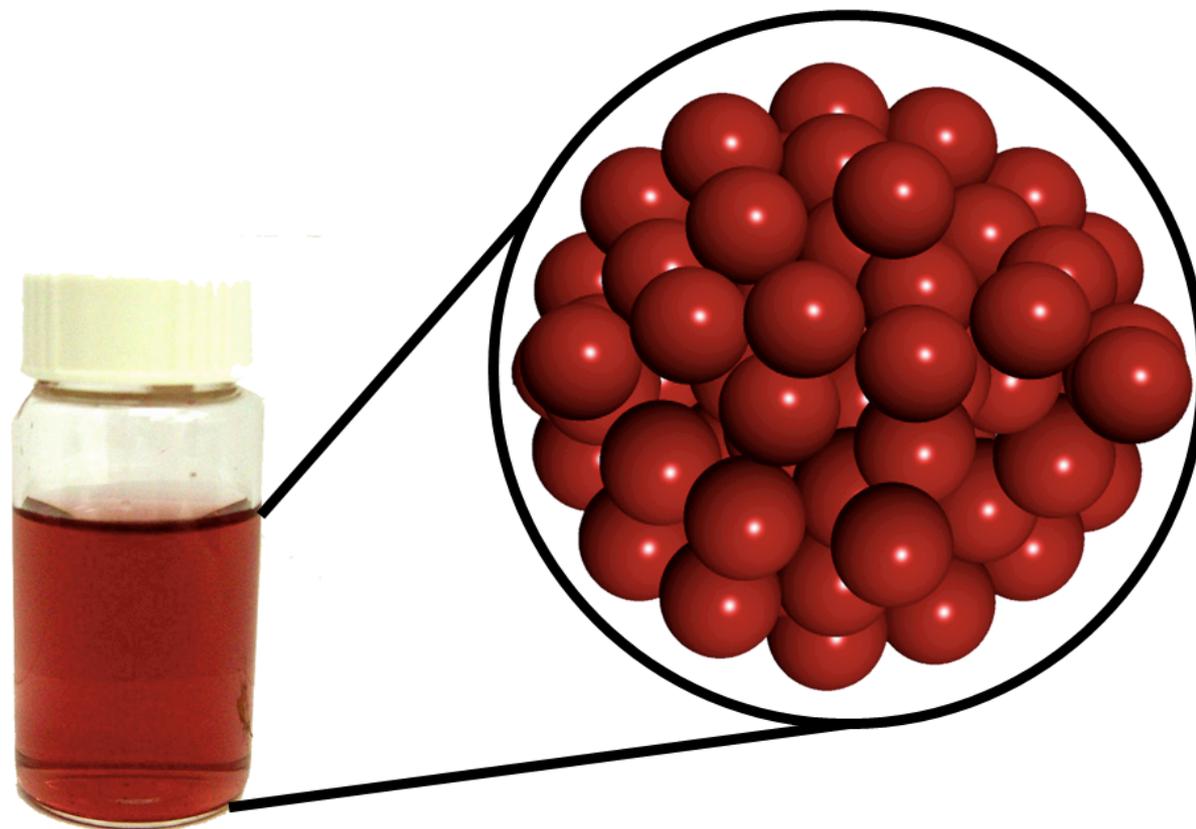
advento da nanotecnologia



novo olhar foi lançado sobre os sistemas previamente conhecidos

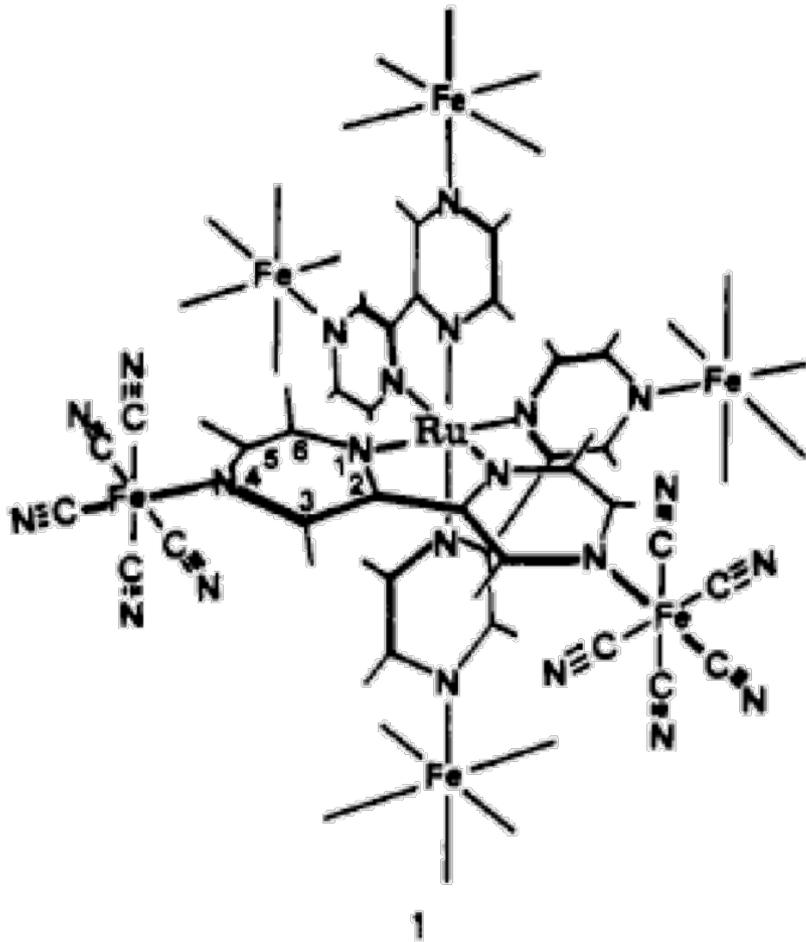
DIMENSIONALIDADE

Nanopartículas ou clusters possuem entre 3 a 10^7 átomos que se mantêm estáveis por repulsão eletrostática ou por impedimento estérico das moléculas que a estabilizam.



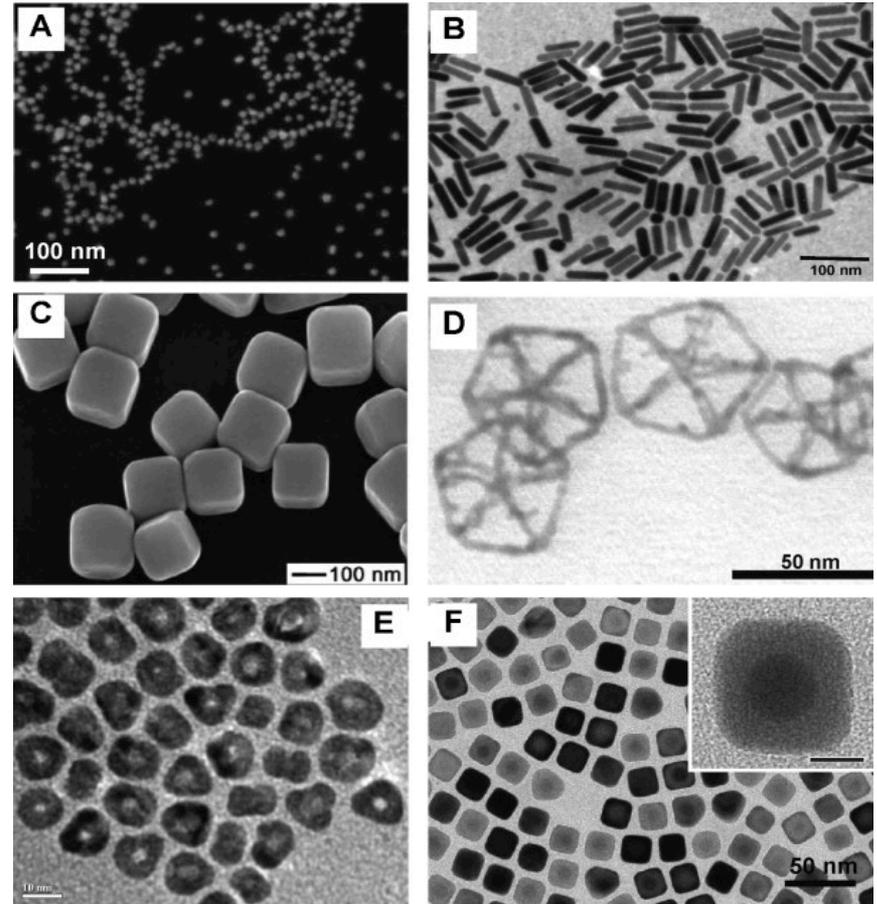
Individualidade das nanopartículas  **Nanociência**

Diferenças entre compostos de coordenação do ponto de vista clássico e compostos de coordenação envolvendo nanopartículas.



- Geometria definida
- Possui um tamanho finito
- As ligações químicas são direcionais.
- As cores são devido às transferências de carga M-L ou L-M, intervalência, d-d.
- Quando se trata de propriedades, depende de inúmeros fatores atrelados à natureza apenas do metal, apenas do ligante ou da interação M-L.

- Tamanho e formas controlados.
- Pode existir uma geometria local em superfície.
- Faces mais reativas que favoreçam mais de um modo de coordenação.
- As ligações químicas ocorrem com átomos da superfície.

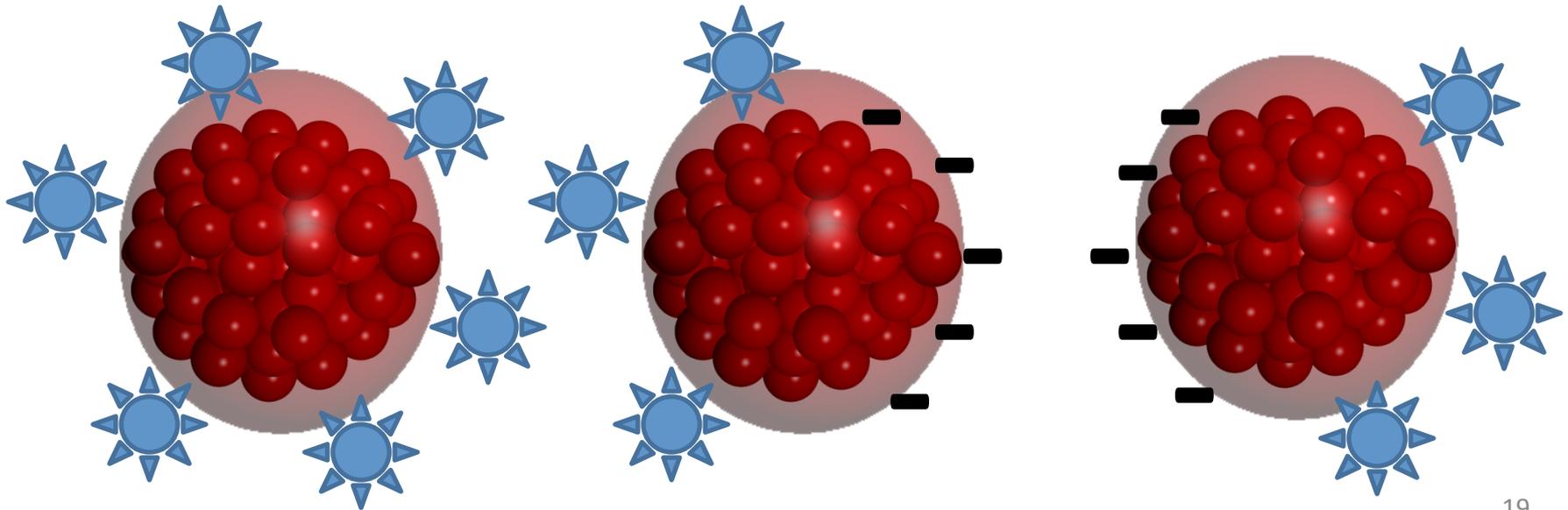


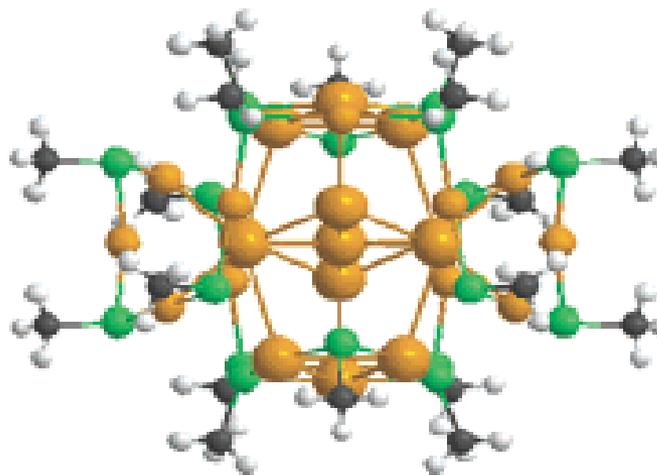
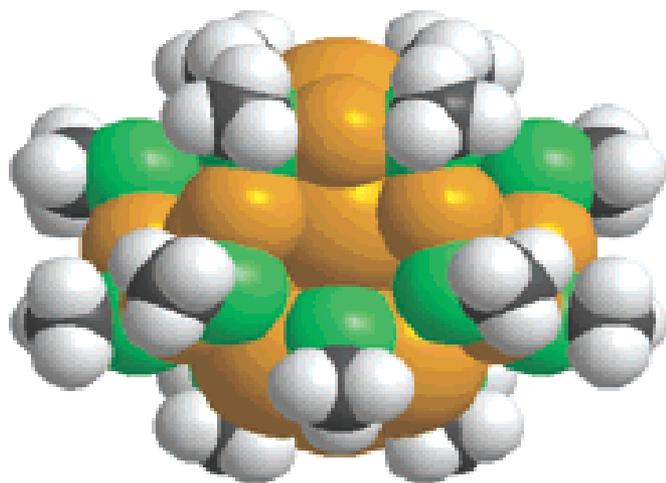
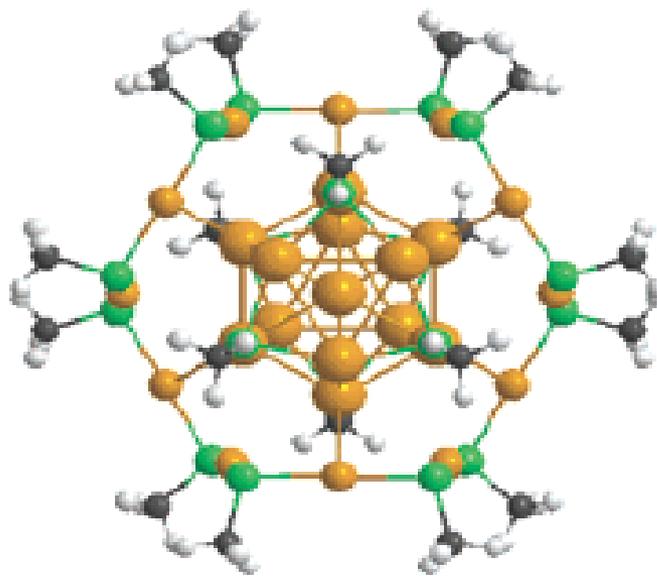
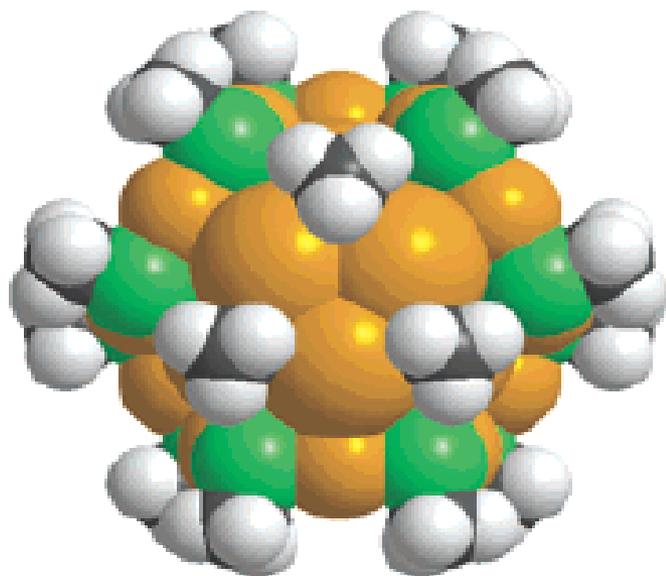
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

☐ Redução de Au^{3+} para Au^0 na presença de um agente estabilizante.



☐ Manter individualidade dos cluster metálicos. Impedir aglomeração.





Nanopartículas de ouro (AuNp)

✓ Michael Faraday

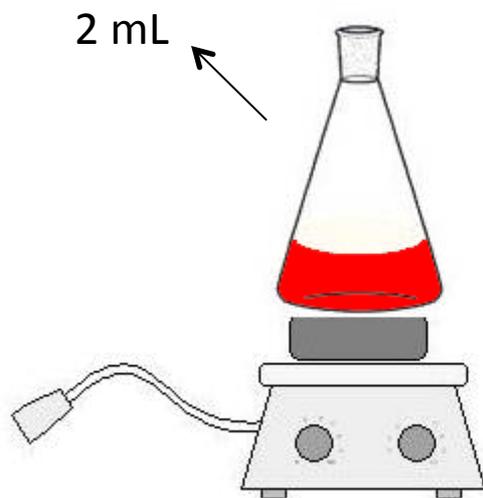
✓ Redução do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) com fósforo, usando dissulfeto de carbono como solvente.

✓ Vários métodos podem ser utilizados, variando o agente redutor e o meio.

✓ Uma das partículas mais utilizadas.

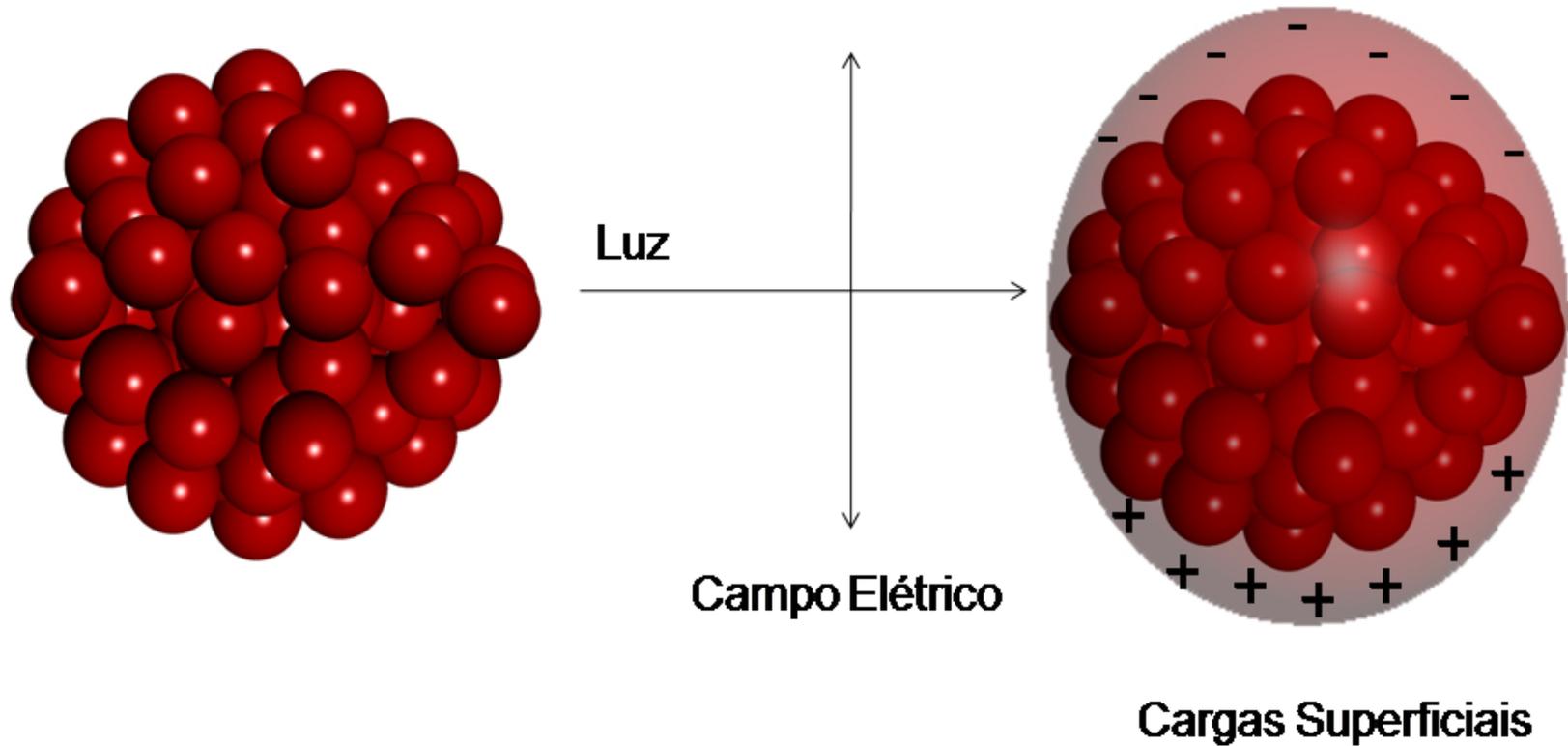


✓ Síntese de AuNps pelo método de Turkevitch*.



- ✓ 50 mL de água ultra-pura;
- ✓ Ácido Tetracloroáurico 99,9 % (HAuCl_4) – Sigma – Aldrich;
- ✓ Agitação vigorosa;
- ✓ Aquecimento até ebulição;
- Adição de 2,0 mL de solução 1% de Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – Carlo Erba.

Ressonância Plasmônica superficial



Um campo eletromagnético incidente de frequência ν é capaz de induzir uma oscilação coletiva dos elétrons, de maneira que todos os elétrons ficam submetidos ao mesmo campo em um dado intervalo de tempo.

FORMALISMO TEÓRICO

Teoria de *Mie*

Resolveu as equações de Maxwell para sistemas esféricos **individuais** com dimensões da ordem ou menores do que o comprimento de onda da radiação incidente.

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{esp} \quad \text{Eq.1}$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L + 1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad \text{Eq.2}$$

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum (2L + 1)(a_L^2 + b_L^2) \quad \text{Eq.3}$$

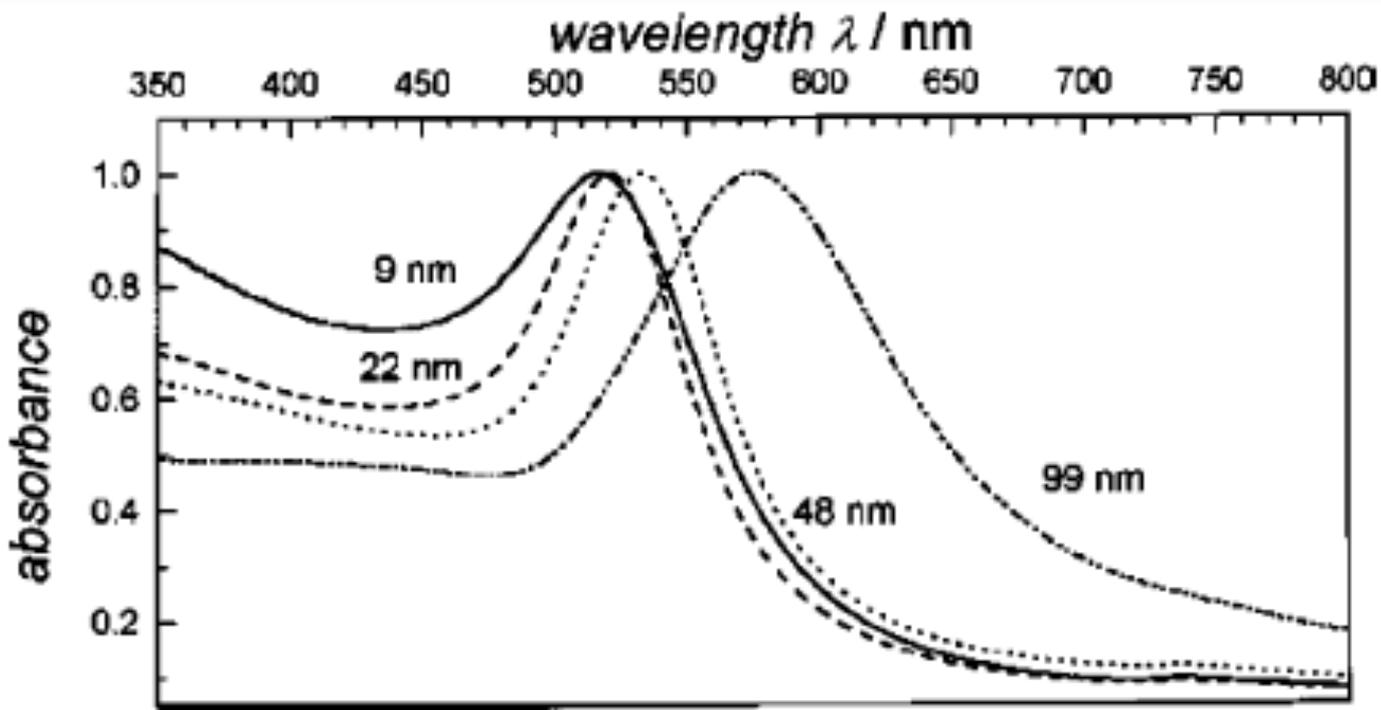
k é um parâmetro diretamente proporcional à dimensão da partícula, L refere-se à ordem de excitação ($L=1$, excitação dipolar) e a_L e b_L são parâmetros expressos por funções do tipo Ricatti-Bessel empregadas na resolução das equações de Maxwell (Re indica que a parte real dos parâmetros é empregada).

A intensidade de extinção da luz está relacionada ao coeficiente de extinção.

$$A = \log \frac{I_i}{I_T} = 0,43.N.d.C_{ext.} \quad \text{Eq.4}$$

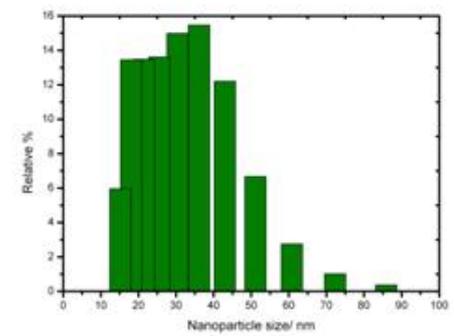
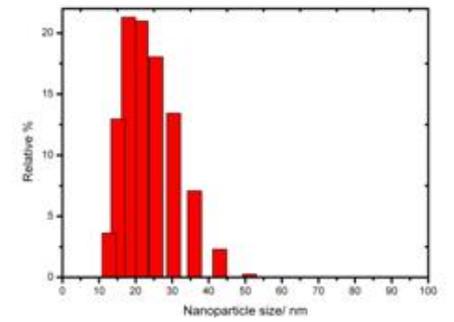
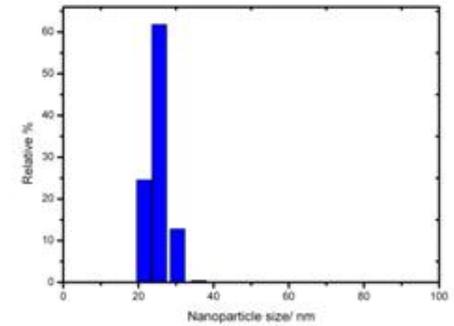
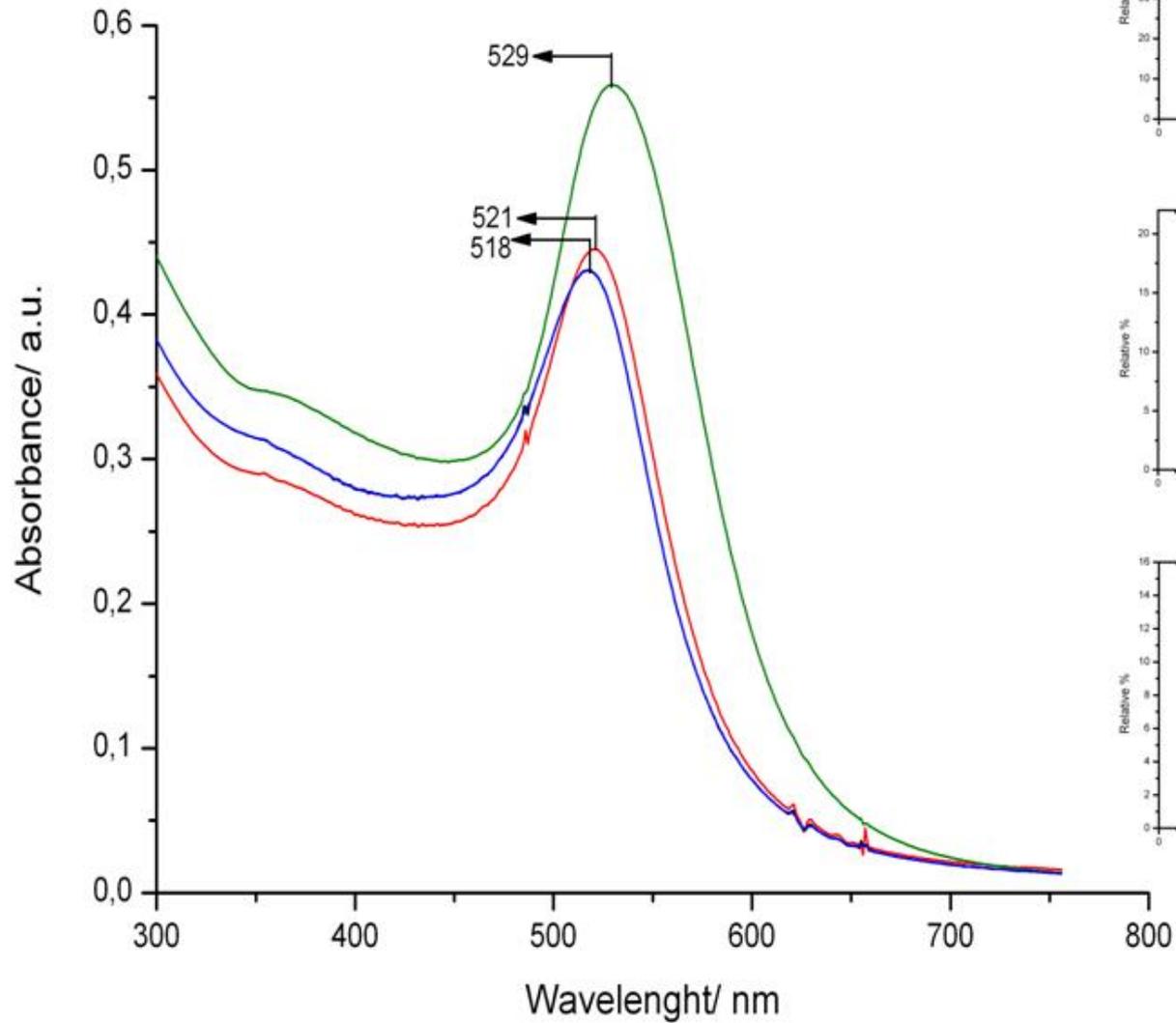
Onde I_i e I_T são as intensidades incidentes e transmitidas, N é a densidade de partículas e d é o caminho óptico.

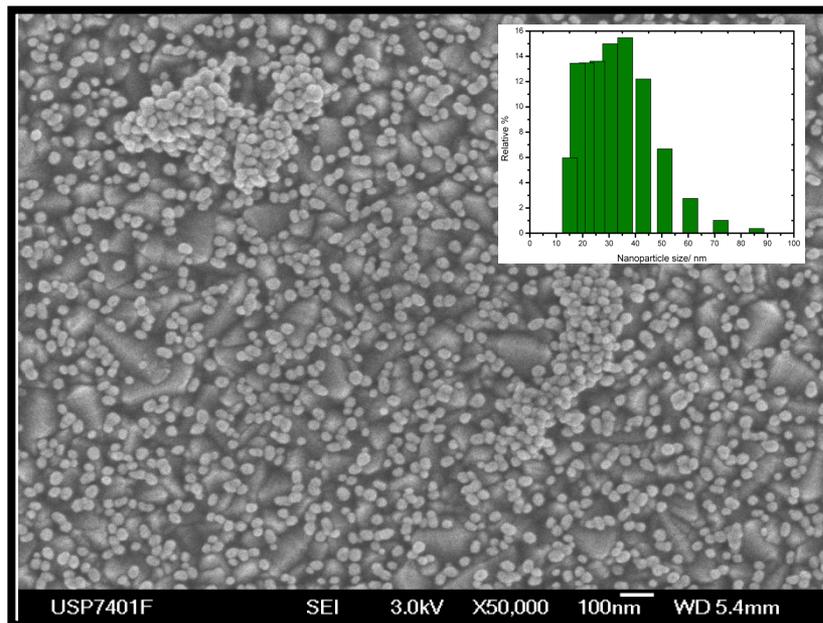
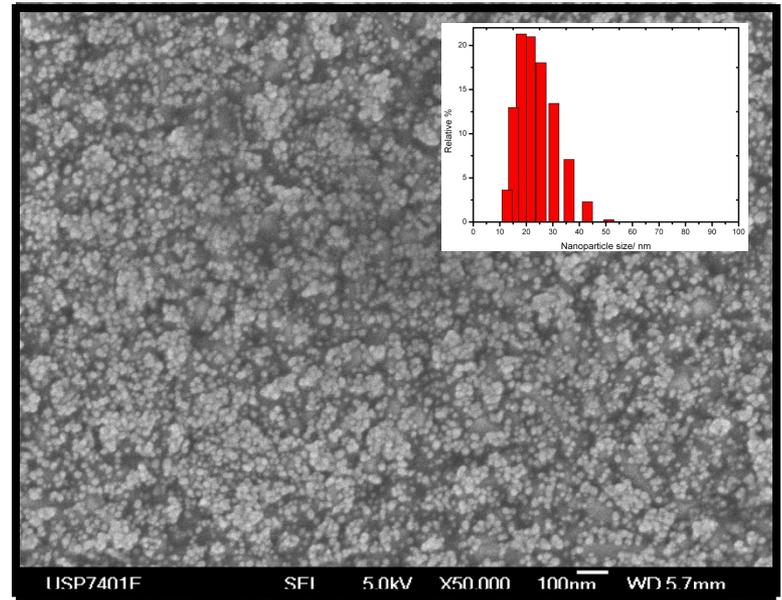
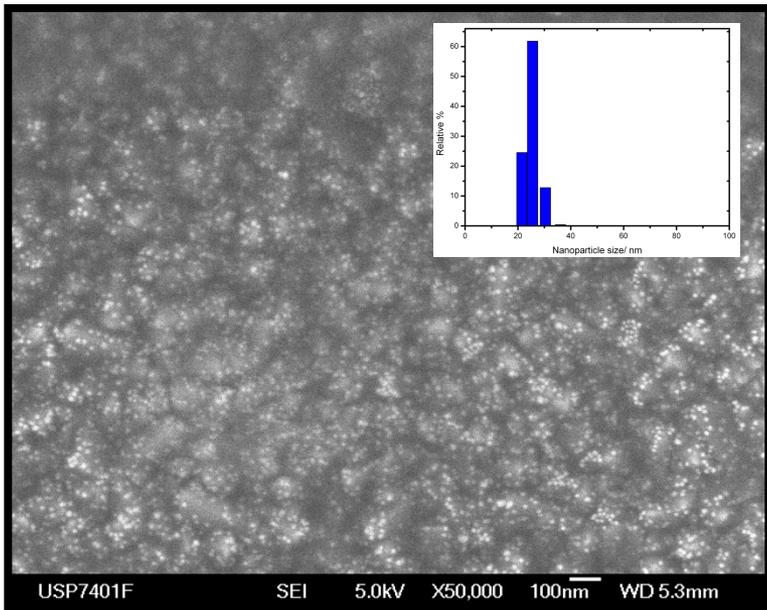
Mie foi capaz de prever com alto grau de concordância os espectros de extinção para partículas de diferentes tamanhos, partindo apenas das constantes dielétricas do meio e da partícula.



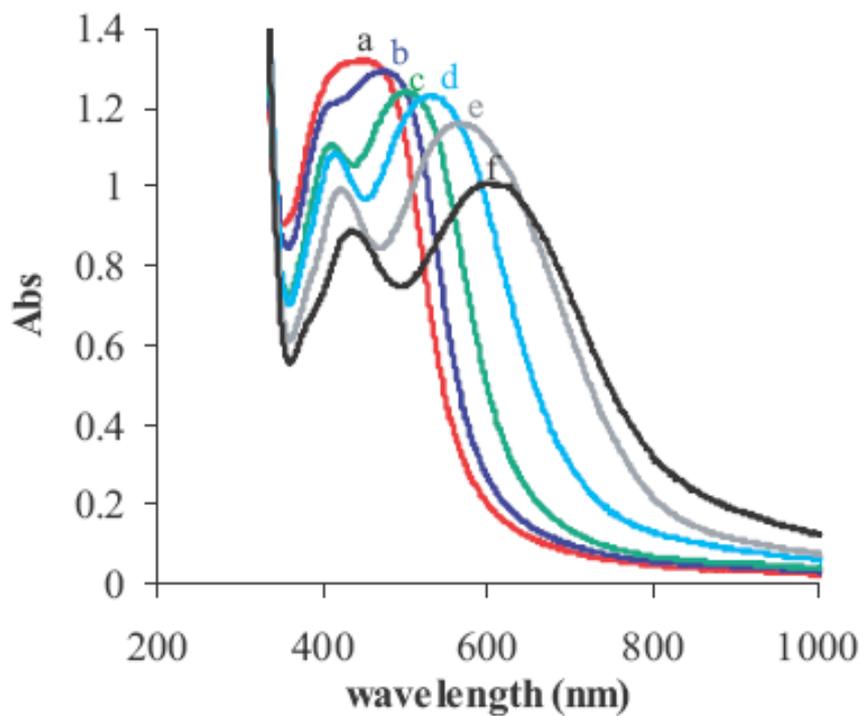
Espectros previstos pela Teoria de Mie. Inclusive para ressonâncias plasmônicas multipolares.

AuNpcit, com 3 distribuições de tamanho

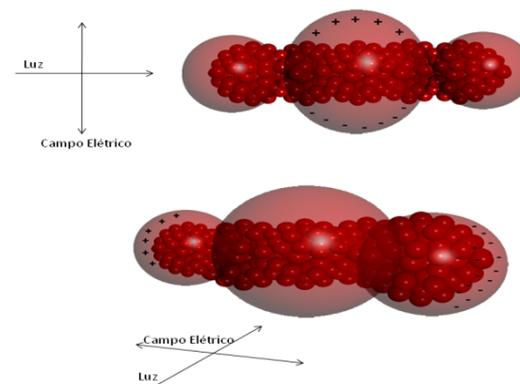


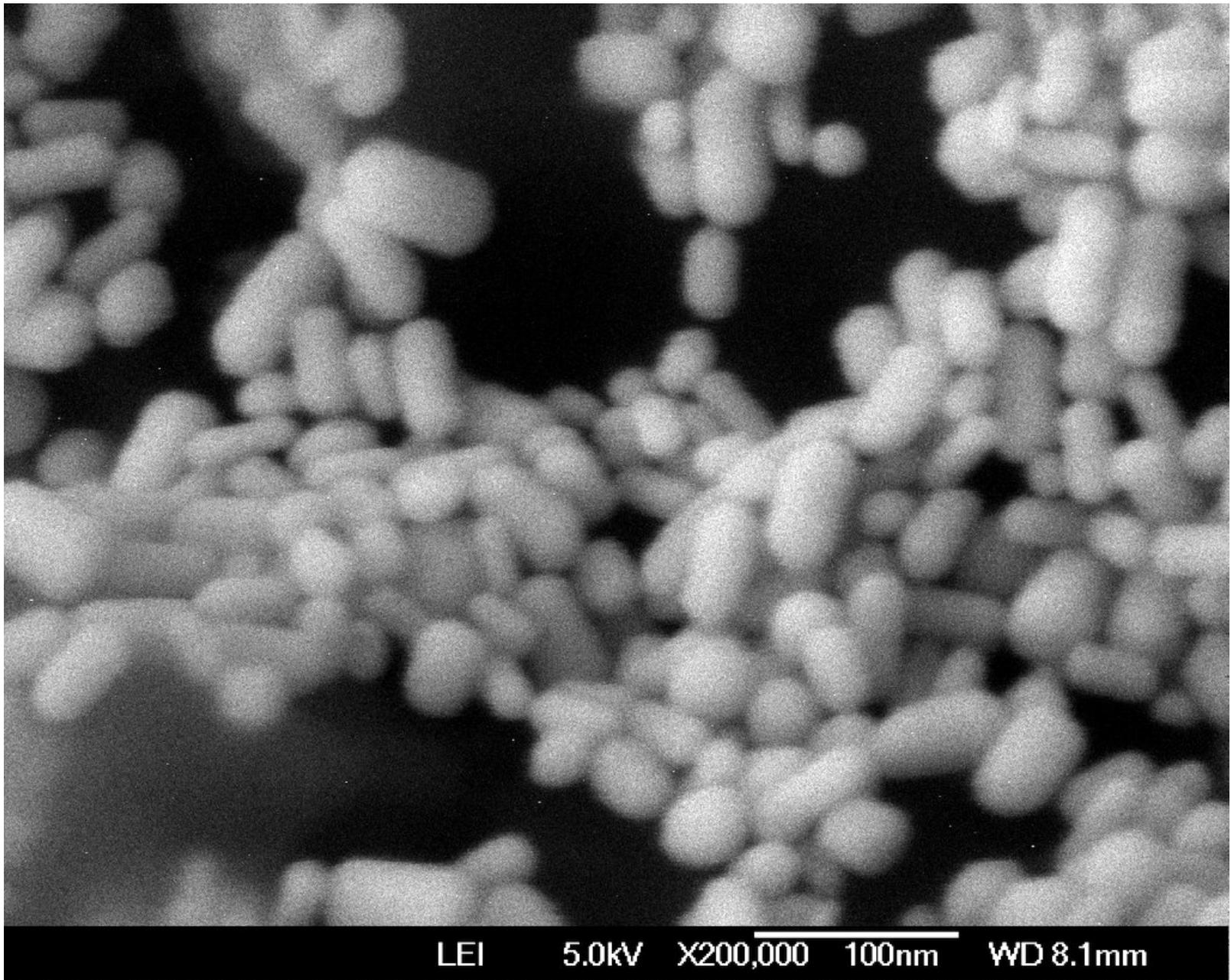


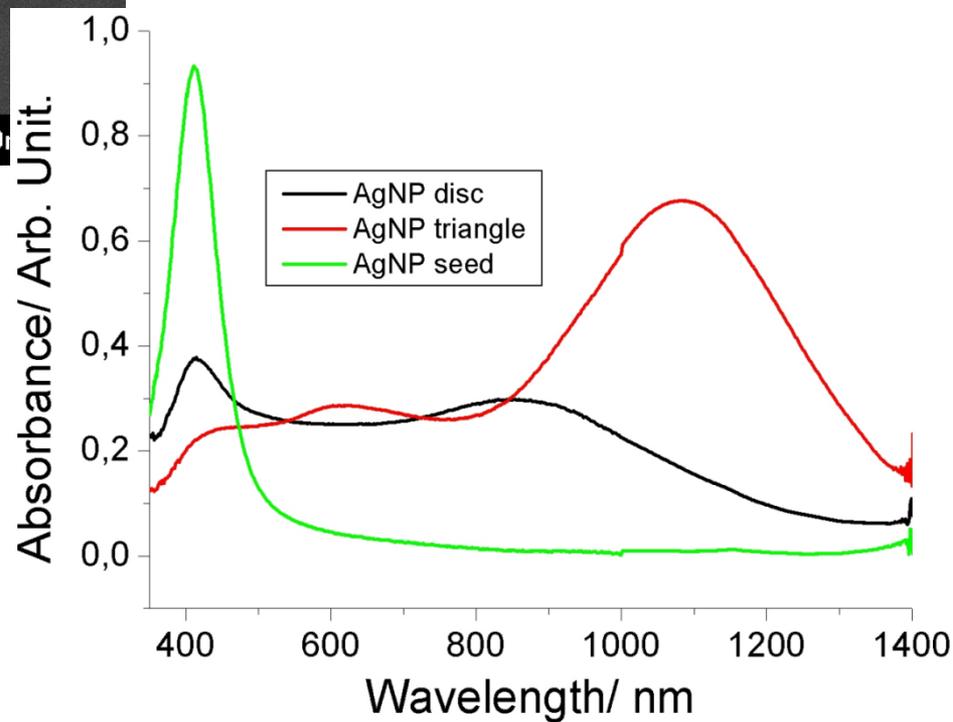
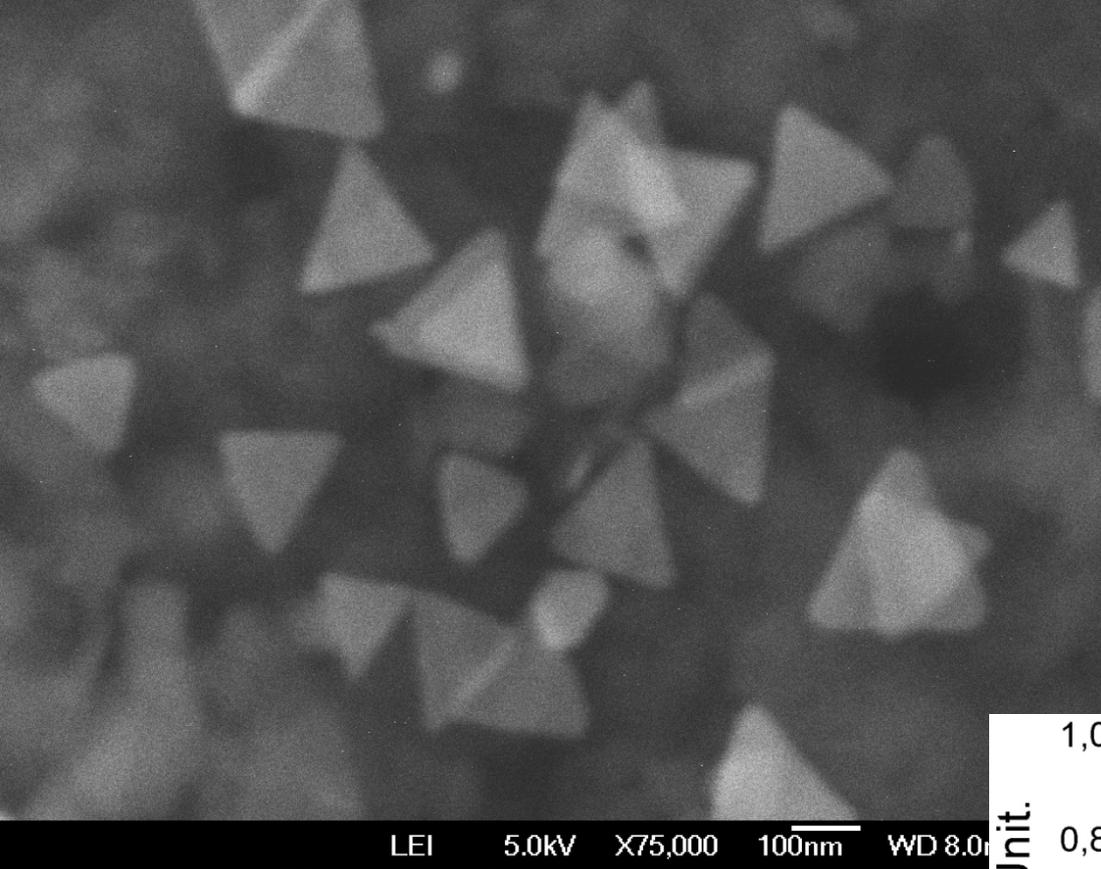
MEV



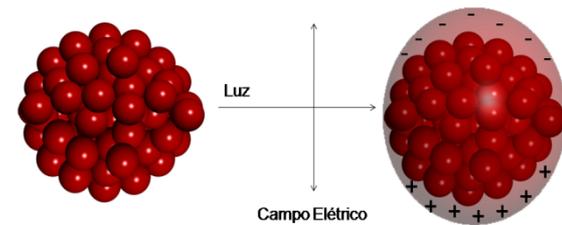
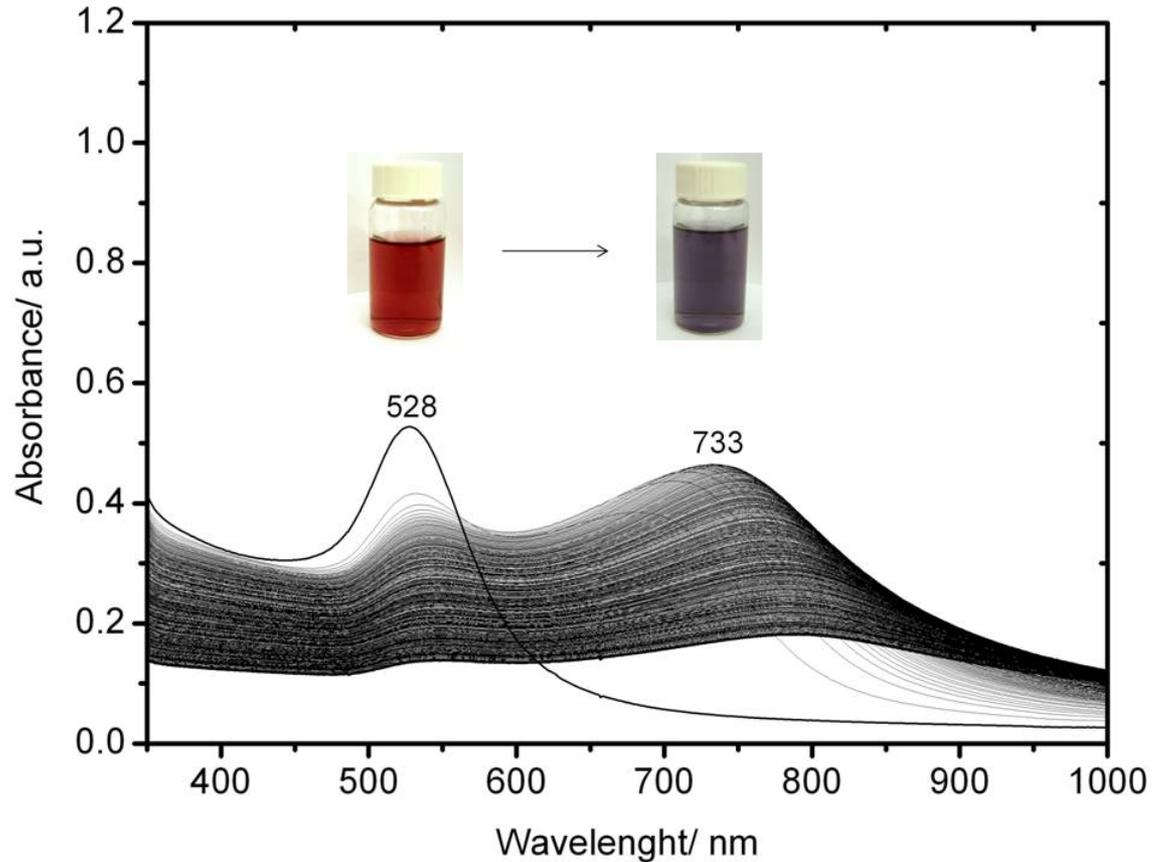
increasing aspect ratio (1-10)





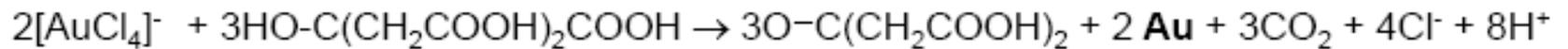


Interação entre Nanopartículas de Ouro e o Ligante 4-merpaptopiridina (4-Mpy). Observando Fenômenos de Aglomeração de Nanopartículas.

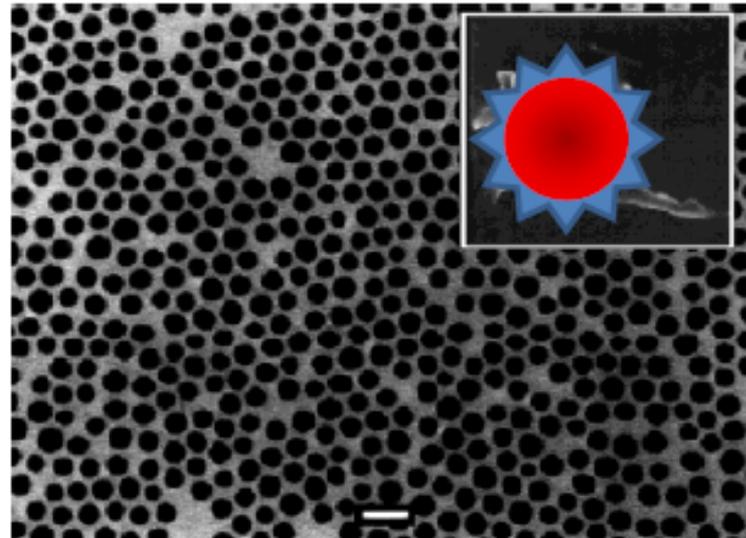
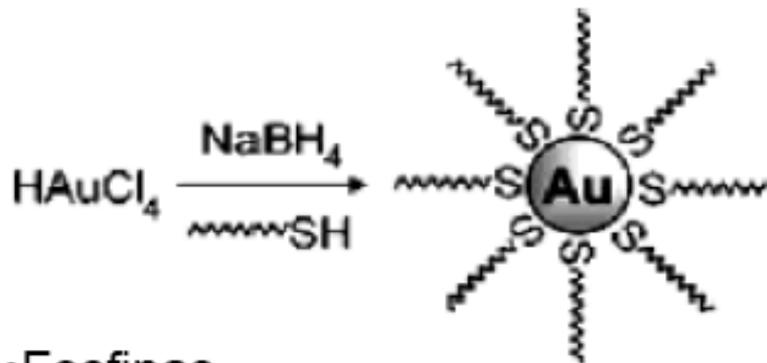


Agentes estabilizantes

- Citrato / Turkevitch, Stevenson, Hilier, 1951



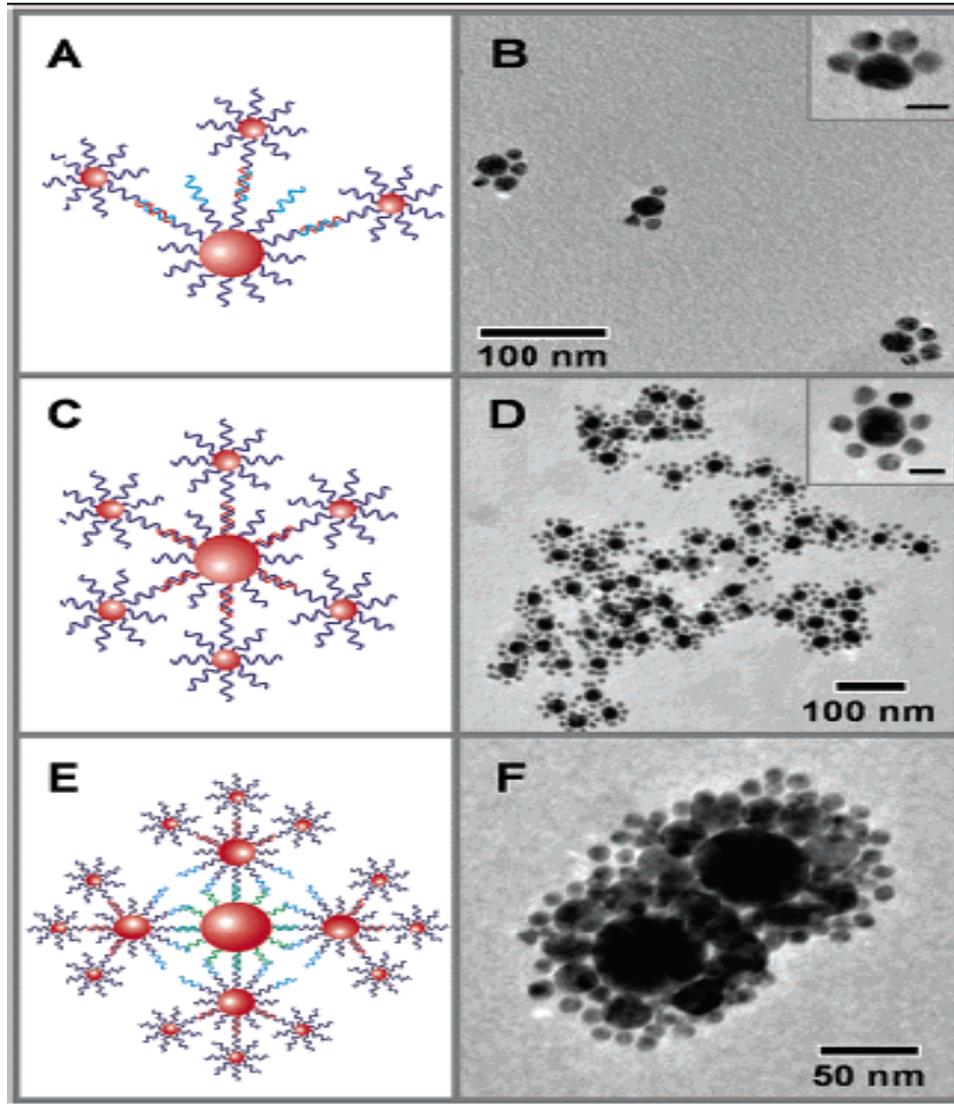
- Alcanotióis / Brust-Schifrin et al, 1994

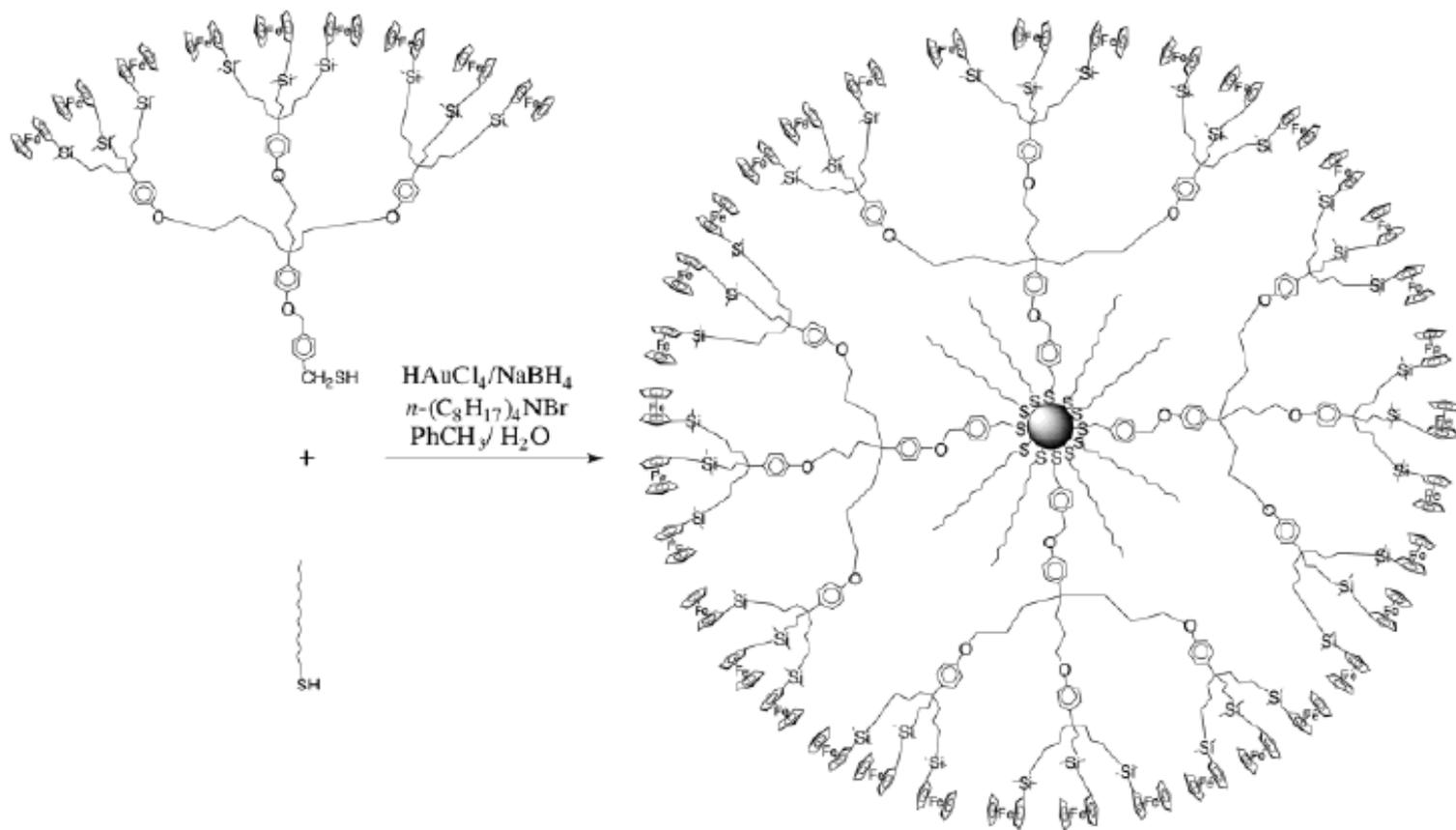


- Fosfinas

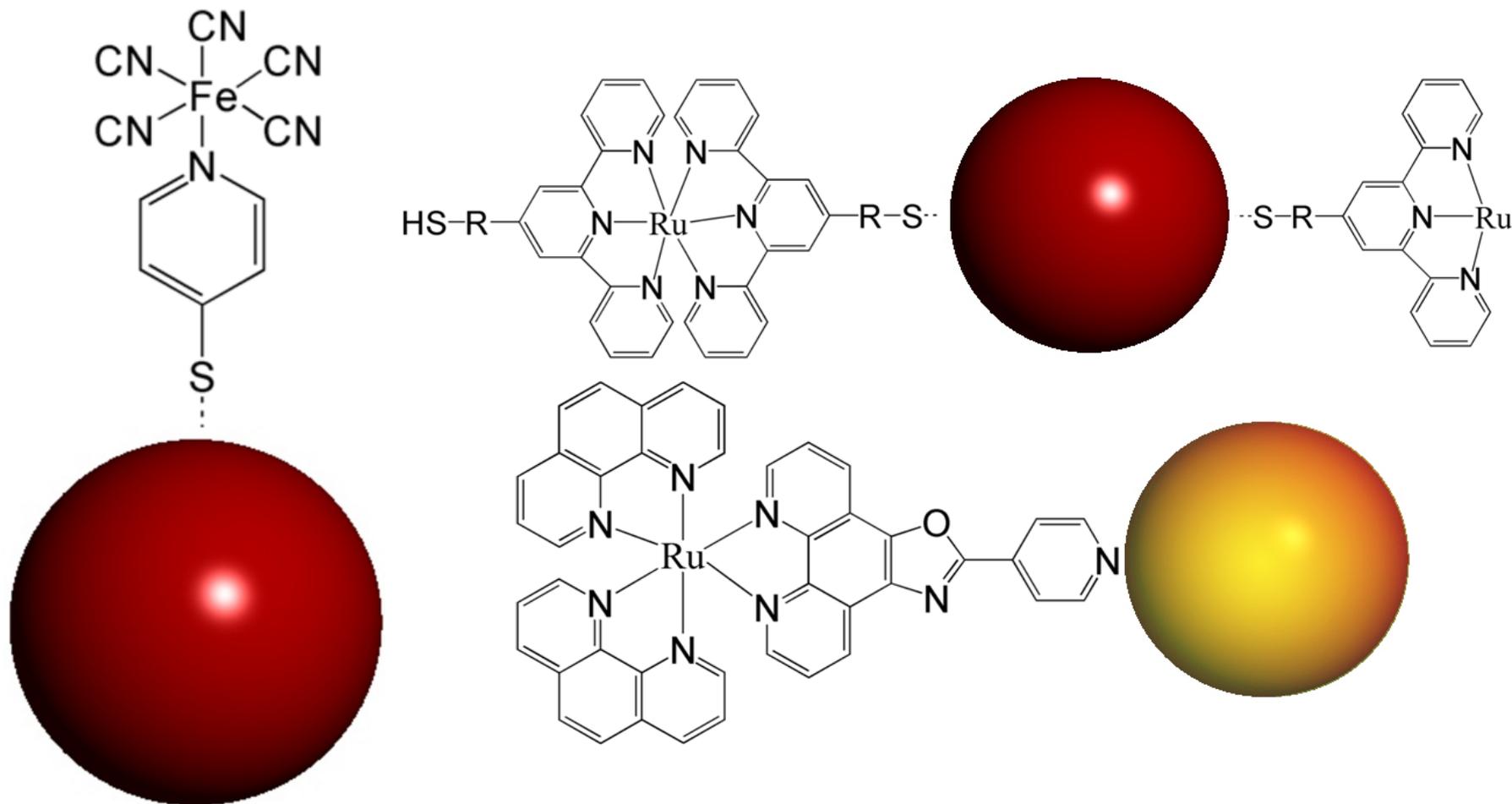


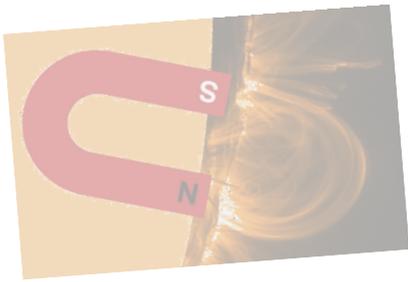
- Micelas
- Polímeros





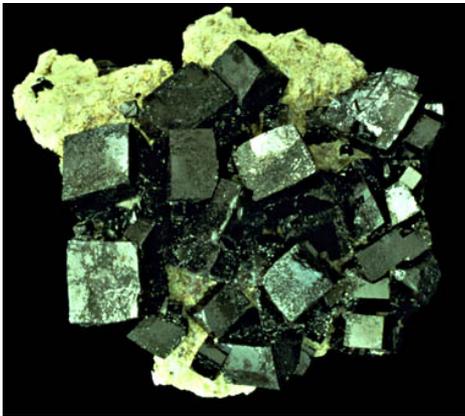
Ex. Interação entre Nanopartículas de Ouro e o complexo $[Fe(CN)_5(4-Mpy)]^{3-}$.





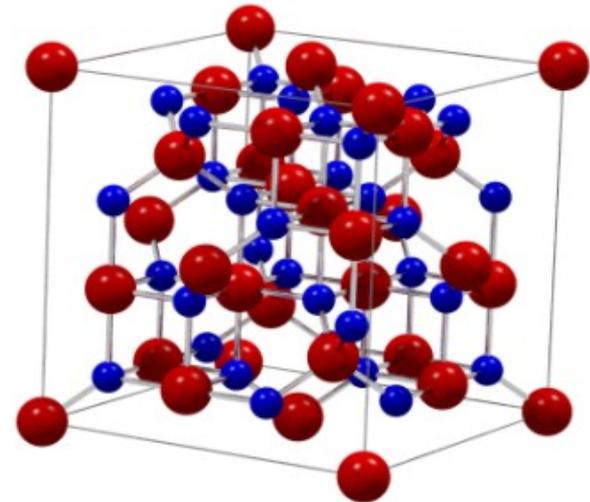
Nanopartículas Magnéticas

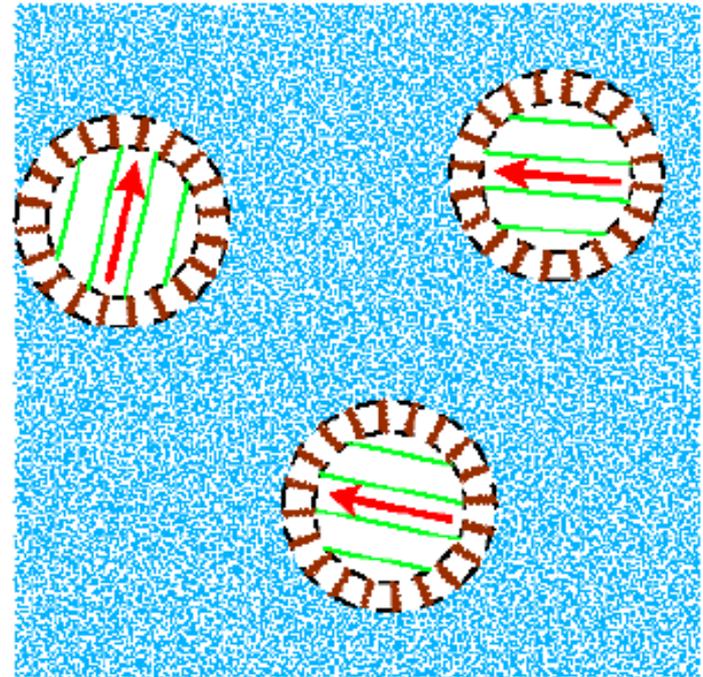
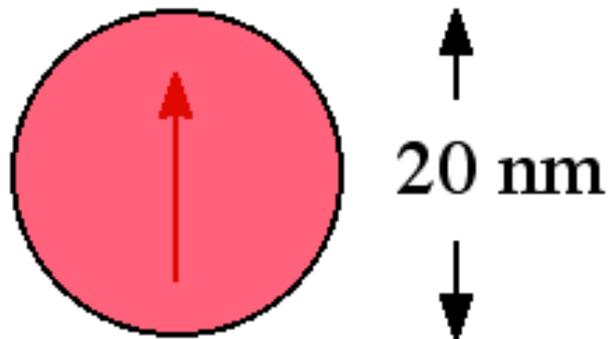
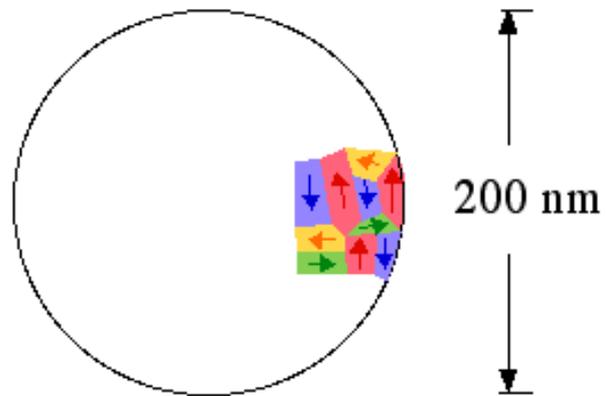
O que são?



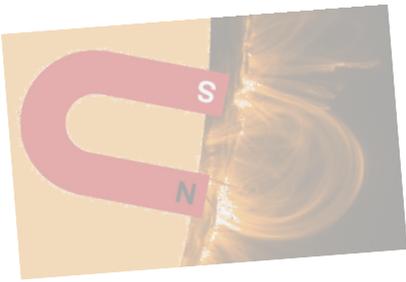
Magnetita bruta

**Estrutura cristalina da magnetita:
Spinel invertido – $\frac{1}{2}$ Fe³⁺ ocupando
espaços octaédricos e $\frac{1}{2}$ Fe³⁺ ocupando
espaços tetraédricos. O Fe²⁺ ocupa
espaços tetraédricos**



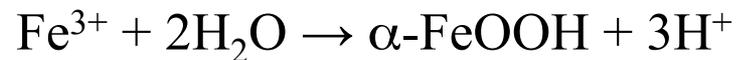
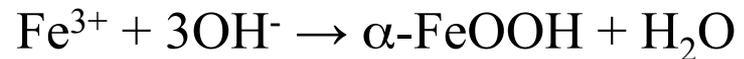
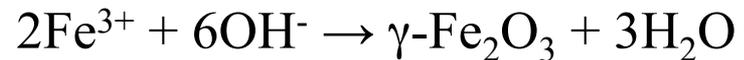
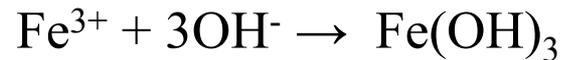
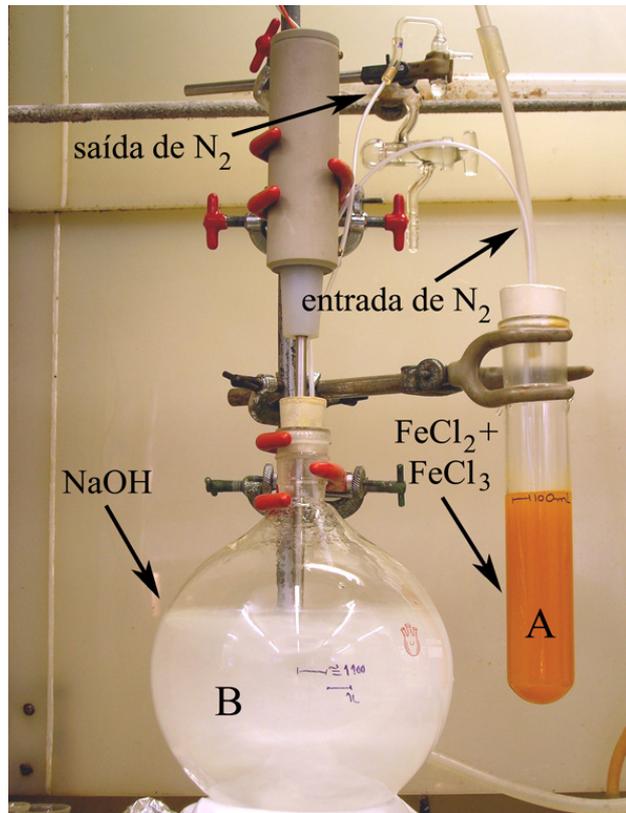


**Influência do tamanho da partícula
no seu momento**



Nanopartículas Magnéticas

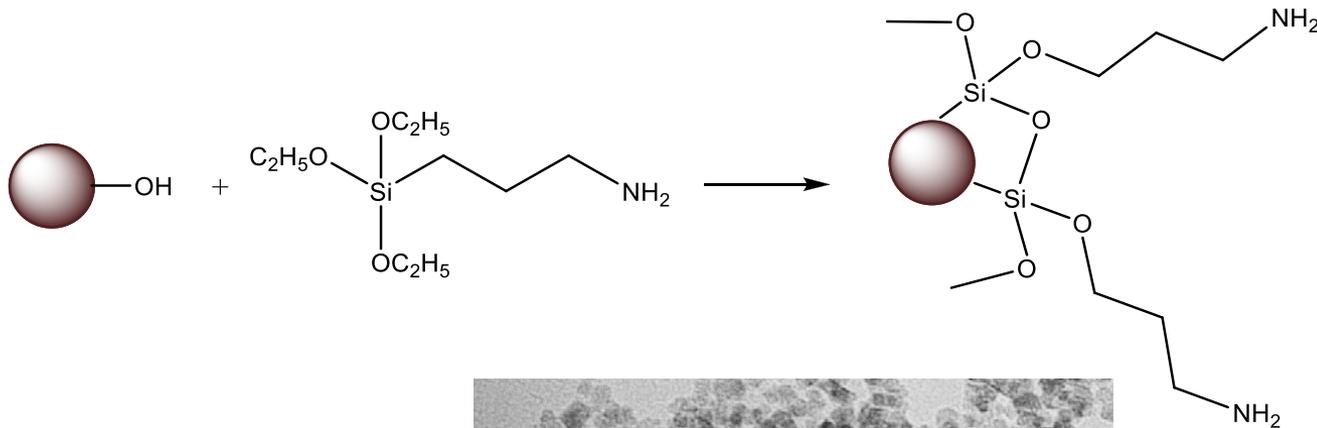
Síntese:



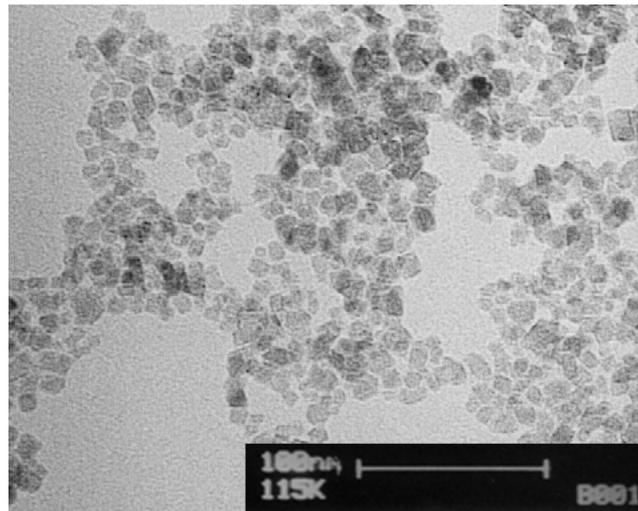


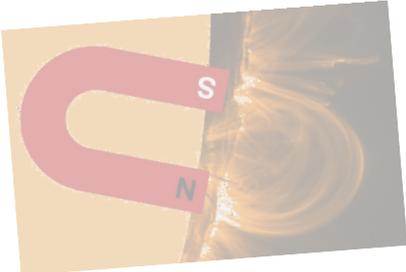
Nanopartículas Magnéticas

Síntese:



**Miscoscopia Eletrônica de
Transmissão:
Tamanho médio de 12nm.**





Nanopartículas Magnéticas

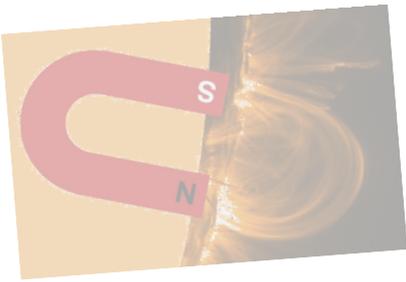
Como se comportam:



**Comportamento de um ferrofluido,
quando
está sobre ação de um campo
magnético.**

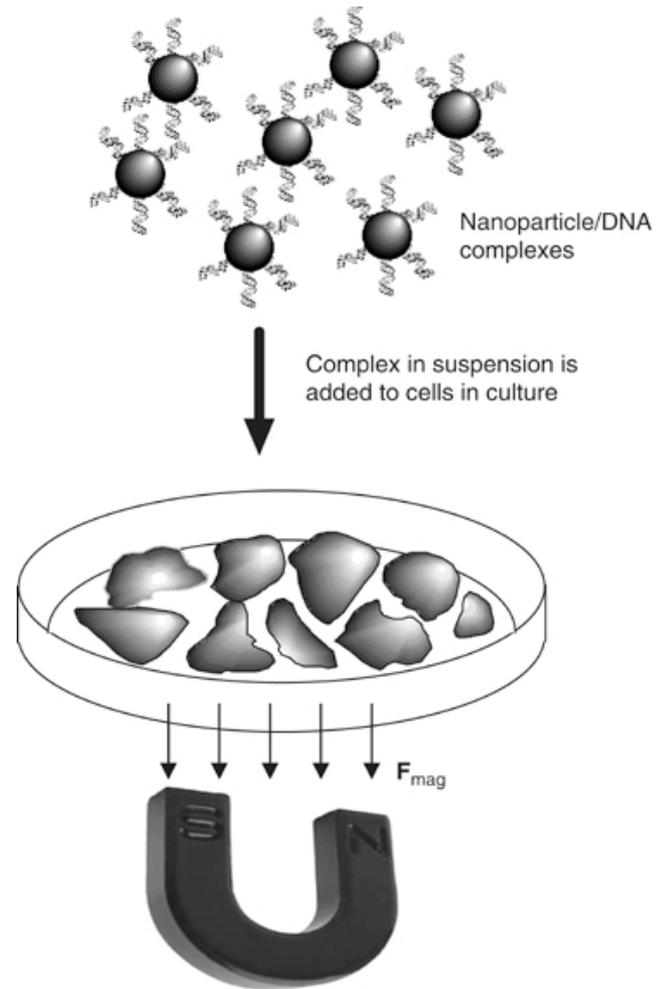
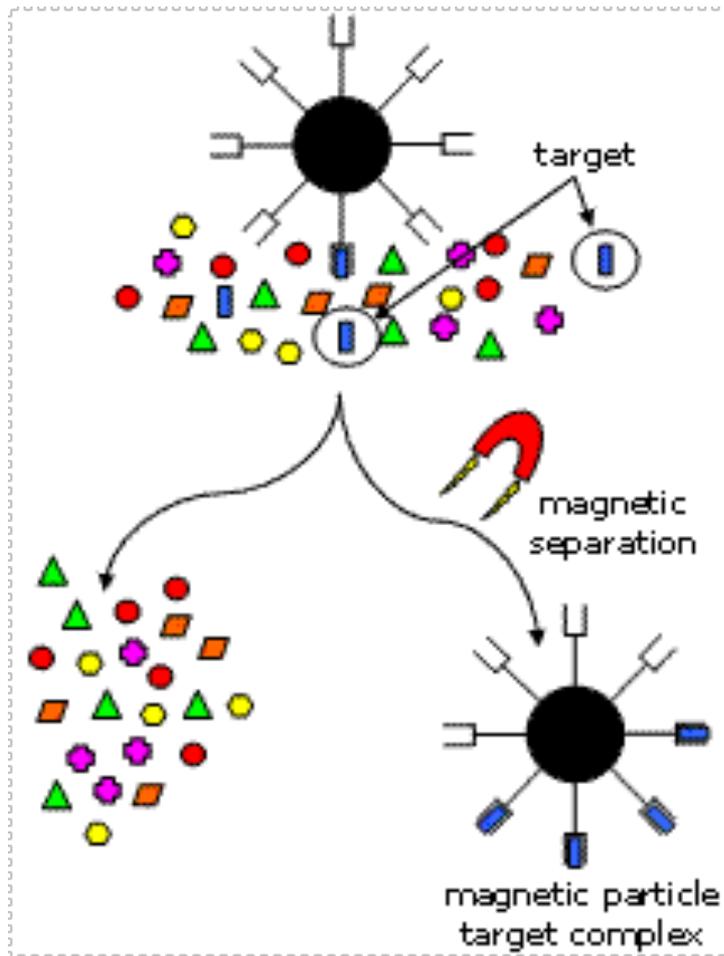


Filme



Nanopartículas Magnéticas

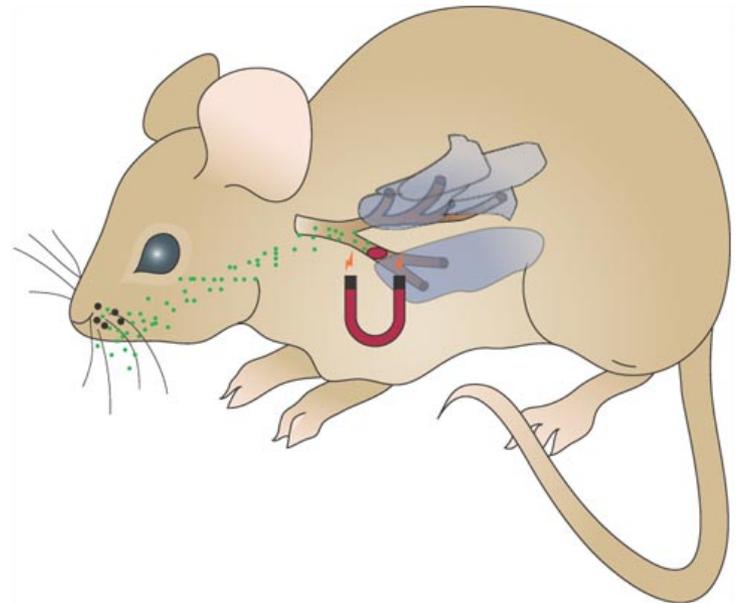
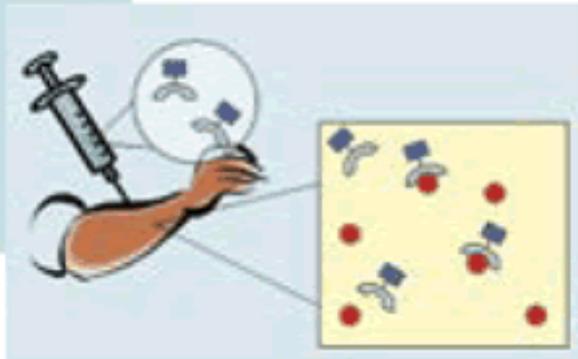
Para que servem?

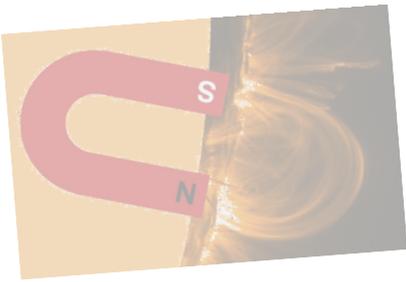


Nanopartículas Magnéticas

Para que servem?

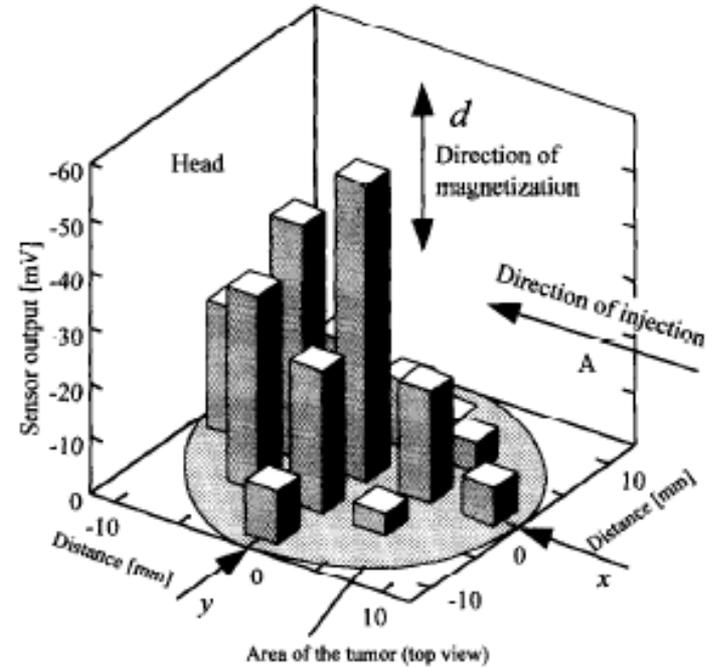
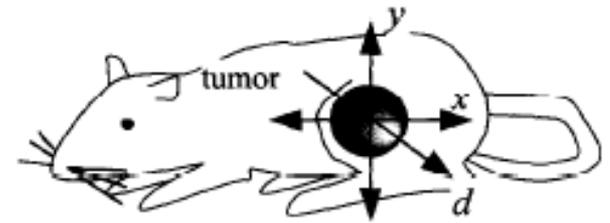
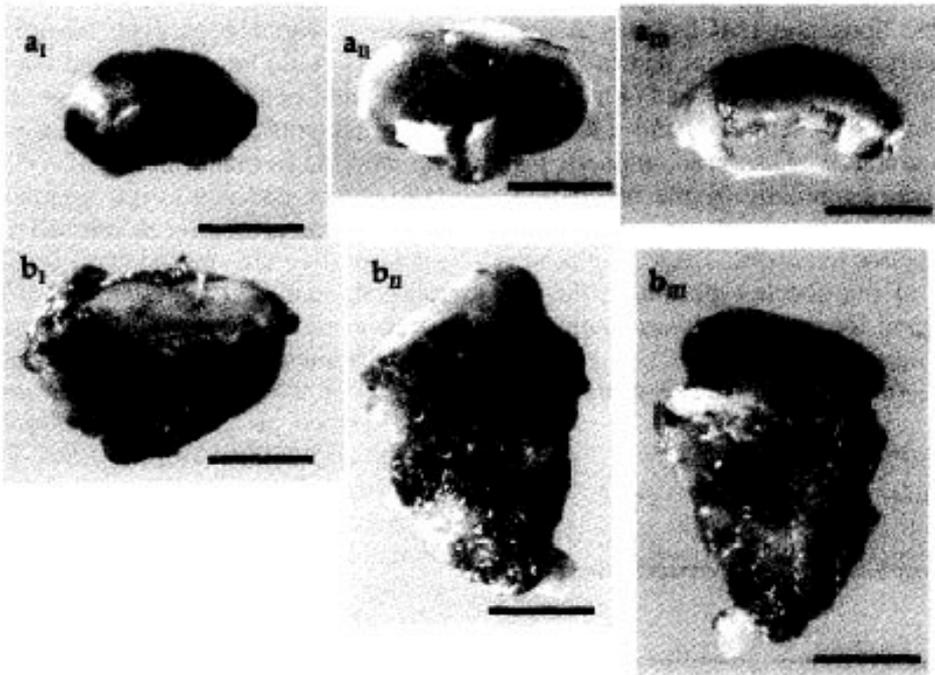
1. Poison gas exposure
2. Inject functionalized magnetic nanoparticle
3. Bind toxin then drag out with magnet



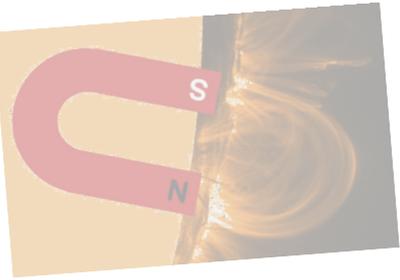


Nanopartículas Magnéticas

Para que servem?

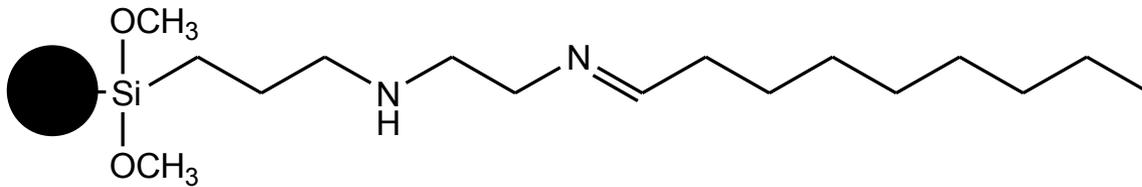


Shinkai, M. , Journal of bioscience and bioengineering, 94, 6,606, 2002



Nanopartículas Magnéticas

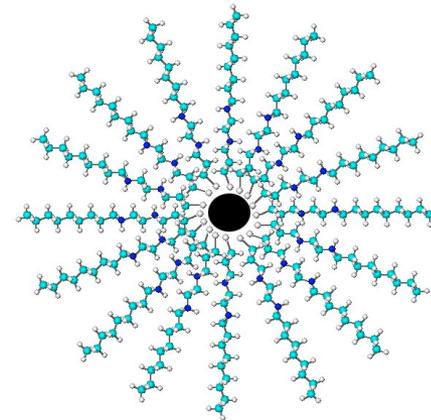
Para que servem?

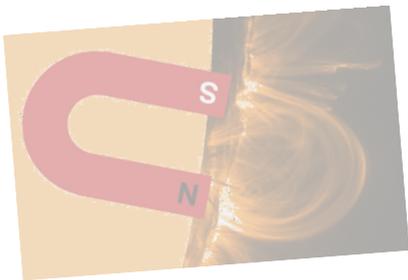


Nanopartículas magnéticas lipofílicas.



© Peter Dyrynda

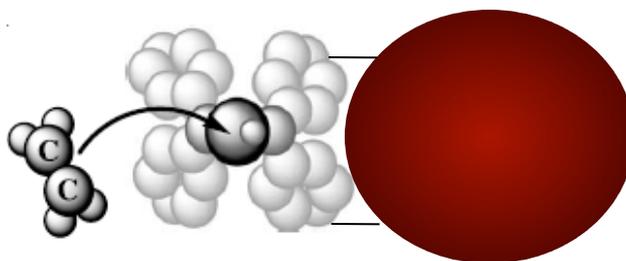




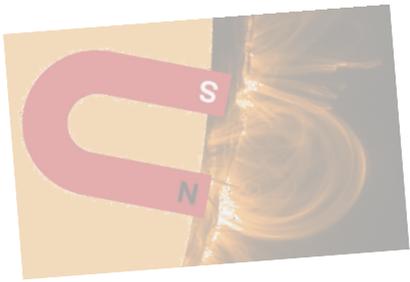
Nanopartículas Magnéticas

Para que servem?

Suporte para evitar as desvantagens das catálises homogênea e heterogênea.



- 1. Isolar e proteger o centro metálico;**
- 2. Promover a coordenação ao centro metálico;**
- 3. Aumentar a seletividade do catalisador;**
- 4. Favorecer processos multi-passos.**



Nanopartículas Magnéticas

Para que servem?

Pode-se imobilizar:

- 1. Enzimas;**
- 2. Complexos;**
- 3. Catalisadores Orgânicos;**
- 4. Nanopartículas de outros metais;**
- 5. Etc, etc etc...**

BIBLIOGRAFIA

- R. FEYNMAN, “There’s Plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics,” *Engineering and Science*, Feb. **1960**.
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> Acesso em 23/10/2013.
- H. E. Toma, *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século*, São Paulo: Ed. Oficina de Textos, 2. ed., **2009**.
- M. C. DANIEL; D. ASTRUC *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293.
- 📖 C. F. BOHREN; D. R. HUFFMAN *Adsorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1983**.