



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Campus de Araraquara- Instituto de Química
Programa de pós-graduação em Química



Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana para aplicações ópticas.

Dissertação de mestrado
2012

Molíria Vieira dos Santos

Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana para aplicações ópticas.

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

Araraquara

2012

DADOS CURRICULARES

Molíria Vieira dos Santos

1 DADOS PESSOAIS.

Nascimento: 29 de abril de 1986.

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Poços de Caldas

Estado civil: solteira

Filiação: Pai: Pedro Paulo dos Santos

Mãe: Maria Inez Vieira dos Santos

Profissão: Químico

Endereço: Rua Gavião Peixoto, 26, Quitandinha, Araraquara.

Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n, Araraquara.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1-Bacharelado em Química- Instituto de Química de Araraquara - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

MOLÍRIA VIEIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 28 de fevereiro de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP

Prof. Dr. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe - UFS,
São Cristóvão - SE

Drª Andrea Porto Carreiro Campos
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO,
Duque de Caxias - RJ

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Inês e Pedro, as minhas irmãs, Flávia e Patrícia e aos meus sobrinhos Crystian e Ícaro por serem a alegria da minha vida e por estarem sempre ao meu lado me apoiando em todas as minhas escolhas.

Ao meu namorado Igor pelo amor e carinho dedicados todos esses anos juntos. Você é um presente para mim e que me faz me sentir feliz e abençoada todos os dias. Você é mais que tudo, mais do que o melhor namorado do mundo. É o meu melhor amigo, com quem quero dividir a vida para sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro*, pela orientação, oportunidade e confiança depositada em mim.

Aos *Drs. Hernane Silva Barud, Lucas Alonso Rocha e José Maurício Caiut* pela amizade e por terem sido grandes professores, contribuindo em minha formação pessoal e profissional.

A todos os colegas *FOTÔNICOS*, pela força, carinho e amizade. Especialmente aos meus companheiros mestrandos, *Dani, Vorpa, Miguel e Robson*.

Aos meus verdadeiros *amigos*, pela paciência, pelo carinho e pelo companheirismo.

Ao *Prof. Dr. Cid Bartolomeu Araújo* e aos *Drs. Luciana Melo e Christian Tolentino Dominguez* pela colaboração no estudo de laser aleatório.

Agradecemos ao LME / LNNano pelo suporte técnico durante o trabalho de microscopia eletrônica de transmissão.

Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

E por fim a *FAPESP* pela bolsa concedida.

Resumo:

Neste trabalho membranas de biocelulose ou celulose bacteriana (CB), obtidas de meios de cultura da bactéria *Gluconacetobacter xylinus*, foram utilizadas como matriz para preparação de novos compósitos, a saber, celulose - colóides metálicos, celulose - sílica e celulosas - composto de európio.

Nanopartículas (NP) esféricas de prata, ouro e prata-ouro, foram preparadas utilizando-se citrato de sódio e/ou pectina como agentes ao mesmo tempo redutores e estabilizantes. As propriedades ópticas de suspensões aquosas das NP's foram avaliadas por espectrofotometria. A morfologia e composição das NP's foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de elétrons. As membranas CB-NP foram preparadas pela incorporação das suspensões de NP's às membranas hidratadas. Após secagem foram obtidas membranas de CB/NP's com NP's dispersas homogeneamente no meio. A morfologia das membranas compósitas foi avaliada por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e também MET.

As membranas CB-sílica foram preparadas pela hidrólise “in situ” (membranas hidratadas) do tetraetóxido de silício (TEOS).

As membranas CB-NP e CB-sílica foram preparadas contendo o corante luminescente Rodamina 6G. As propriedades de luminescência das membranas sob excitação de pulsos de laser de 532 nm foram avaliadas em função da energia do pulso. Observou-se emissão laser a partir de determinado limiar de energia sem a presença de cavidade óptica, configurando o que na literatura é conhecido como “laser aleatório”. Observou-se que a presença de NP's metálicas ou de sílica aumentam a eficiência do processo de emissão devido ao efeito de plasmons de superfície no primeiro caso e de espalhamento no segundo caso.

Finalmente membranas luminescentes de CB foram preparadas através da síntese “in situ” de complexos de Eu^{3+} . O perfil térmico foi avaliado por termogravimetria e medidas de MEV/EDX avaliaram a morfologia dos novos materiais. A formação dos complexos foi confirmada via análise de luminescência e FTIR. O novo material obtido mostrou forte luminescência no vermelho quando exposta a radiação na região do UV e o efeito antena empregado pelos ligantes foi observado ser mais eficiente nas membranas compósitas do que nos complexos precursores.

Abstract:

In this work biocellulose or bacterial cellulose (BC) membranes obtained from culture media of bacteria *Gluconacetobacter xylinus* were used as templates for preparation of new composites, namely cellulose/metallic colloids, cellulose/silica and cellulose/europium compounds.

Nanoparticles (NP) of spherical silver, gold, silver and gold, were prepared using sodium citrate and / or pectin as reducing agents and stabilizers at the same time. The optical properties of aqueous suspensions of NP's were evaluated by spectrophotometry. The morphology and composition of the NP's were evaluated by transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDS) and electron diffraction. BC-NP membranes were prepared by incorporating the NP's suspensions in the hydrated BC membranes. After drying the BC/NP's membranes containing homogeneously dispersed NP's in the medium were obtained. The morphology of composite membranes was evaluated by electron microscopy (SEM and TEM).

BC-silica membranes were prepared by "in situ" hydrolysis (hydrated membranes) of silicon tetraethoxide (TEOS).

BC/NP and BC-silica membranes were prepared containing the luminescent dye Rhodamine 6G. The luminescence properties of the membranes under excitation laser pulses of 532 nm were measured as a function of pulse energy. Laser emission was observed from a certain threshold of energy without the presence of optical cavity and forms the well known in the literature "random laser". It was observed that the presence of metallic or silica NP's increase the efficiency of the emission due to the effect of surface plasmons in the first case and scattering in the second case.

Finally luminescent BC membranes were prepared by "in situ" synthesis of europium complexes. The thermal profile was evaluated by thermogravimetric measurements and the morphology of new materials was evaluated by SEM / EDX. The formation of the complexes was confirmed by FT-IR and luminescence analysis. The new material showed strong red luminescence when exposed to U.V. region radiation. The antenna effect promoted by the ligand was more efficient in BC composite membranes than in precursor complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Imagem de MET de bactéria <i>Acetobacter xylinum</i> excretando fibrilas de celulose.	12
Figura 2- Imagens de MEV utilizando elétrons secundários: a) celulose de plantas, b) celulose bacteriana.	14
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura fibrilar altamente porosa presente no hidrogel de CB.	16
Figura 4- Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética. A nanoestrutura é menor que o comprimento de onda da luz e os elétrons livres podem ser deslocados e oscilar coletivamente em ressonância com a luz.	22
Figura 6. Mecanismo de formação das nanopartículas metálicas através da redução dos íons dos metais em solução.	25
Figura 7. Método verde de síntese de nanopartículas de prata.	27
Figura 8. Esquema da estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	31
Figura 9. Esquema da estrutura do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.	32
Figura 10. Esquema de preparação das membranas CBEu, CBEutta, CBEuttaLI.	33
Figura 11- Arranjo experimental para a caracterização do laser aleatório.	37
Figura 12- Membranas luminescentes: a) CBEu, b) CBEutta e c) CBEutta-LI irradiadas com uma lâmpada ultravioleta no comprimento de onda de 365nm.	37
Figura 13- a) e b) Imagens representativas de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEu; c) EDS representativo das membranas CBEu.	38
Figura 14- Imagens de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEutta a) CBEutta 1,7%, b) CBEutta 3,2% c); d) CBEutta 4,7% e e) EDS da membrana CBEutta 4,7%.	39
Figura 15- Imagens representativas de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEutta-LI: a) e b) CBEutta-LI 1,5%, c) CBEutta-LI 8,2%, d) CBEutta-LI 9,8% e) EDS da membrana CBEutta-LI 9,8%.	40
Figura 16- Curvas termogravimétricas: a) Membranas CB e CBEutta 1,7%, CBEutta 3,2% e CBEutta 4,7% b). Membranas CB e CB CBEutta-LI 1,5%, CB CBEutta-LI 8,2% e CB CBEutta-LI 9,8%.	41

- Figura 17-** Espectroscopia na região do infravermelho: a) complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
b) membranas de CB c) CBEutta 1,7%, d) CBEutta3,2% e e) CBEutta 4,7%. 43
- Figura 18-** Espectroscopia na região do infravermelho: a) membrana de CB, b) complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eutta}_4]$, c) CBEutta-LI 1,5%, d) CBEutta-LI 8,2% e e) CBEutta-LI 9,8%. 44
- Figura 19.** Espectros de Espalhamento Raman : a) CB, b) complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, c) CBEutta 1,7%, d) CBEutta 3,2% e e) CBEutta 4,7%. 46
- Figura 20.** Espectros de excitação monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$: a) CBEu, b)CBEutta e c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. 48
- Figura 21.** Espectros de emissão sob excitação a 375 nm: a) CBEu, b) CBEutta e c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. 48
- Figura 22.** Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação em 375nm: a) CBEu, b)CBEutta e c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. 49
- Figura 23.** Espectros de excitação monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$: a) CBEu, b)CBEutta-LI 15% e c)[C_6min] $[\text{Eu}(\text{tta})_4]$. 51
- Figura 24.** Espectros de emissão sob excitação a 375 nm:a) CBEu, b)CBEutta-LI 1,5% e c) [C_6min] $[\text{Eu}(\text{tta})_4]$ 51
- Figura 25.** Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação em 375nm: a) CBEu, b) CBEutta-LI 1,5% e c) [C_6min] $[\text{Eu}(\text{tta})_4]$. 53
- Figura 26:** Espectro de UV-vis das nanopartículas esféricas de ouro; Imagem da suspensão de nanopartículas de ouro. 53
- Figura 27:** Imagens de MET da solução coloidal das nanopartículas esféricas de ouro. a) e b) Nanopartículas de ouro; c) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de ouro referente à figura 27b. 54
- Figura 28:** Espectro de UV-vis das nanopartículas esféricas de prata. 55
- Figura 29:** Imagens de MET da solução coloidal das nanopartículas esféricas de prata. a) e b) Nanopartículas de prata; c) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de prata referente à figura 29b. 55
- Figura 30.** Representação simplificada da estrutura da pectina. Unidades de do ácido D-galacturônico e de L-rhamnoses unidas através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 2). 56
- Figura 31-** Imagens das suspensões coloidais estabilizadas com pectina: a) NPAg, b)NPAuAg 1:3, c) NPAuAg 1:1, d) NPAuAg 3:1 e e) NPAu. 57
- Figura 32:** a) Espectro de UV-vis das soluções coloidais NPAu, NPAuAg1:3, NPAuAg 1:1, NPAuAg 3:1 e NPAg. b) Gráfico do máximo de absorção versus a fração Au. 58

Figura 33: a-b) Imagens de MET das NPAu, c) Distribuição de tamanho das NPAu e d) Difração de elétrons das NPAu.	59
Figura 34 : a-c) Imagens de MET das NPAg d) Distribuição de tamanho das partículas referente à imagem a).	60
Figura 35: a-b) Imagens de MET das NPAuAg 1:3.	60
Figura 36: a-b) Imagens de MET das NPAuAg1:1,c) Distribuição de tamanho das partículas, d) Difração de elétrons das partículas, e) EDS referente a imagem a).	61
Figura 37: a-b) Imagens de MET das NPAuAg 3:1, c) Distribuição de tamanho das partículas, d) Difração de elétrons das partículas.	61
Figura 38: Imagens de MEV: a) membrana CBNEAu 1% b) imagens da amostra CBNEAu 1% utilizando retroespalhamento c) membrana CBNEAg 1% b) imagens da amostra CBNEAg 1% utilizando o retroespalhamento.	61
Figura 39: a-d) Imagens de MET da amostra CBNEAg 1% .	64
Figura 40: Imagens de MEV (à esquerda) e imagens utilizando retroespalhamento (à direita): a) membrana CBNPAu 1% e b) membrana CBNPAg 1%.	65
Figura 41: Imagens de MEV (à esquerda) e imagens utilizando retroespalhamento (à direita): a) membrana CBNPAuAg 1:1 1% b) membrana CBNPAuAg 1:3 e c) CBNPAuAg 3:1 1%.	66
Figura 42: Imagens de MEV: a) e b) amostras CB-sílica 18%.	68
Figura 43: Imagens de MEV: a) e b) amostra CB-sílica 37%.	69
Figura 44 - Curvas termogravimétricas: a) Celulose Bacteriana; b) Sílica amorfa; c) CB-sílica 5%; d) CB-sílica 18%; e) CB- sílica 37%.	70
Figura 45 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho: a) Celulose Bacteriana; b) Sílica amorfa; c) CB-sílica 5%; d) CB-sílica 18%; e) CB- sílica 37%.	72
Figura 46: a) Largura de linha em função da energia de bombeio; b) Intensidade de emissão da rodamina 6G presente na amostra CBNEAg 0,1% versus a fluência de bombeio	74
Figura 47: Espectros de emissão da rodamina 6G presente na amostra CBNEAg 0,1% abaixo (em preto) e acima (em vermelho) do limiar laser.	74
Figura 48. Absorção das amostras: a) NEAg e b) solução aquosa de Rh6G 10^{-4} M.	75
Figura 49: a) A espessura da banda em função da fluência de bombeio; b) Intensidade de emissão da rodamina 6G das amostras CB-sílica de diferentes concentrações de sílica versus a fluência de bombeamento.	76
Figura 50: Espectros de emissão da rodamina 6G presente na amostra CB-sílica 37% abaixo do limiar laser (em preto) e acima do limiar laser (em vermelho).	76

Figura 51: Espectros de emissão da Rh6G presente na amostra CB-sílica acima do limiar laser ($5,2 \text{ mJ/cm}^2$): a) CB-sílica 5%; b) CB-sílica 18% e c) CB-sílica 37%.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frequência das vibrações características do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.	43
Tabela 2 - Frequência das vibrações características do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.	45
Tabela 3. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) das membranas CBEutta e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	49
Tabela 4. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) das membranas CBEutta-LI e do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.	52
Tabela 5. Dependência do limiar laser com a concentração de sílica na membrana de celulose bacteriana.	76

LISTA DE ABREVIATURAS

CB- Celulose bacteriana

NP - Nanopartículas

TEOS - Tetraetóxido de silício

CP - Celulose das plantas

NTC - Nanotubos de carbono

TEA - Trietanolamina

PVP - Polivinilpirrolidona

PEI - Poli(etilenoimina)

HOI- Híbridos orgânico–inorgânicos

PMMA - Polimetilmetacrilato

PVA - Polivinilalcool

PHB - Polihidroxibutirato

CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio

AOT - Bis (2-etil) sulfosuccinato de sódio.

Rh6G - Rodamina 6G

SUMÁRIO

1 Introdução.....	14
1.1 Celulose.....	14
1.2 Luminescência dos Ln^{3+}	19
1.3 Colóides metálicos.....	22
Aplicações Laser.....	28
2 Objetivo.....	31
3 Materiais e métodos.....	31
3.1 Preparação das membranas de celulose bacteriana.....	31
3.2 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	32
3.3 Síntese do complexo $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	32
3.4 Preparação das membranas de celulose luminescentes.....	33
3.5 Síntese dos colóides metálicos.....	34
3.6 Preparação de membranas de celulose bacteriana contendo colóides metálicos.....	35
3.7 Preparação de membranas de celulose bacteriana contendo nanopartículas esféricas de prata (NEAg) e rodamina6G.. ..	35
3.8 Preparação dos compósitos a base de celulose bacteriana, nanopartículas esféricas de sílica e rodamina 6G.....	35
3.9- Técnicas empregadas na caracterização dos novos materiais	36
4 Resultados e discussão	38
4.1 Materiais luminescentes baseados em celulose bacteriana	39
4.2 Colóides metálicos	55
4.3 Compósitos baseados em celulose bacteriana e colóides metálicos.....	64
4.4 Compósitos baseados em celulose bacteriana e sílica.....	69
4.5 Aplicações laser.....	74
Conclusão.....	80
Referências	82

1 – Introdução.

1.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra com uma produção anual estimada em 10^{14} toneladas. A celulose é um homopolissacarídeo linear, quimicamente composta por unidades de D-glicoses unidas por ligações glicosídicas β -(1 $\rightarrow$ 4), cuja unidade repetitiva é conhecida como celobiose. A celulose possui grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que levam a elevada resistência à tensão, e que fazem com que a celulose seja insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos¹.

A celulose é um dos principais constituintes da parede celular das plantas, que ainda possui outros compostos como a lignina e hemiceluloses. Industrialmente a celulose é muito usada na produção de papel, na indústria madeireira, como emulsificador, agente dispersante, agente gelificante, entre outras. Entretanto a celulose pode ser obtida de diferentes fontes além das plantas, como síntese enzimática e síntese química, além de alguns microrganismos que possuem habilidade para produzir celulose (*Sarcina*, *Agrobacterium*, *Rhizobium* e *Acetobacter*). Destaque especial tem sido dado à celulose produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum*, figura 1, que se trata de uma bactéria gram-negativa que possui habilidade para sintetizar celulose abundantemente em um meio de cultura que apresente como nutrientes fontes de carbono e nitrogênio².

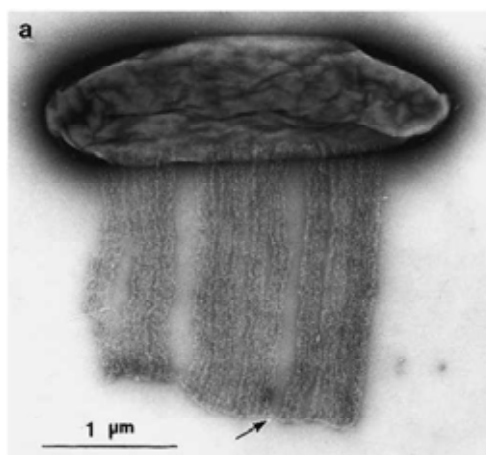


Figura 1 – Imagem de MET de bactéria *Acetobacter xylinum* excretando fibrilas de celulose⁸³.

De forma geral, a bactéria excreta 50-80 microfibrilas de celulose que possuem 3,0 – 3,5 nm de largura. As microfibrilas se agregam formando as fitas. A celulose obtida tem o aspecto de um hidrogel, que forma-se na interface meio de cultura-superfície. Alguns autores sugerem que as bactérias constroem “casulos” para si, a fim de proteger-se contra inimigos externos, metais pesados, ou a radiação UV ¹.

A celulose obtida a partir de *G. xylinum* do ponto de vista químico tem a fórmula molecular idêntica à celulose das plantas (CP). Ela é, no entanto, obtida pura quimicamente, ou seja, sintetizada sem a presença de lignina, hemicelulose e pectina que aparecem juntamente com a celulose nas plantas e que exigem tratamento para sua remoção. Além disto, suas propriedades físicas são marcadamente superior devido principalmente ao tamanho das fibras, que são cerca de 100 vezes menores quando comparadas a celulose vegetal, figura 2⁵.

A CB possui cristalinidade superior a CP, entre (60-80%) e apresenta uma estrutura de nanofios de celulose (“nanoceluloses”) que geram um sistema 3-D com excelentes propriedades mecânicas, baixo coeficiente de expansão térmica (similar ao do vidro), alto módulo de Young (134 GPa), e resistência a tração da ordem de 2GPa³.

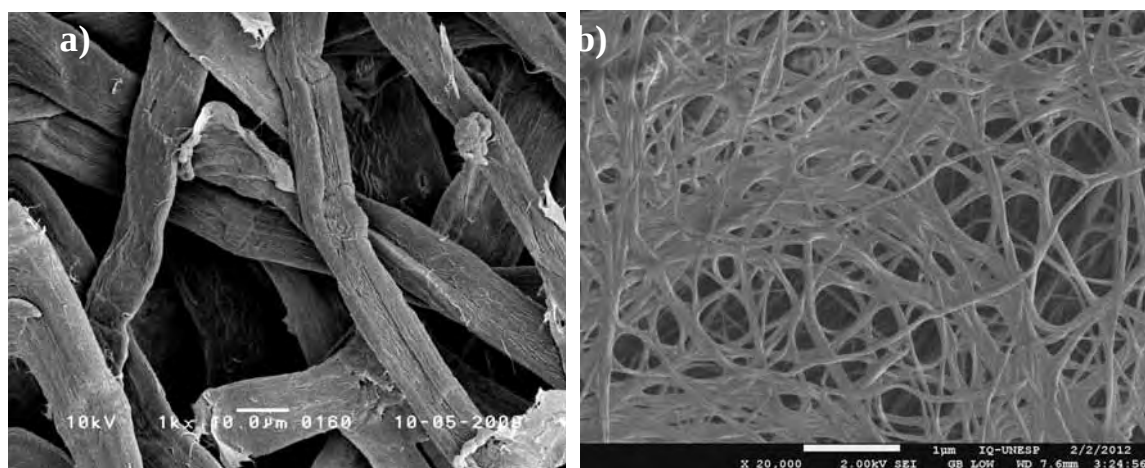


Figura 2 - Imagens de MEV utilizando elétrons secundários: a) celulose de plantas, b) celulose bacteriana.

O hidrogel formado na superfície do meio de cultura apresenta boa transparência e extrema hidrofílicidade, aonde cerca de 99 % de sua massa total é água e 1% celulose.

A hidrofílicidade da película hidratada de celulose pode ser explicada pela presença de poros e “túneis” em sua estrutura, e depende diretamente da extensão de sua área

superficial interior, assim como dos espaços intersticiais presentes na matriz de celulose hidratada. Segundo Klem e colaboradores membranas hidratadas de CB podem reter até 1000% de água³, sendo que essa retenção depende diretamente do volume do meio de cultura utilizado para a produção da membrana.

A membrana “in natura” de CB pode passar por diferentes processos de secagem, incluindo secagem em estufa, liofilização, e processos que envolvem temperatura e pressão.

Após a remoção de água pelo efeito da temperatura, a CB irá apresentar pequena re-hidratação (6%) similar a CP. Isto ocorre porque os poros sofrem um colapso fazendo com que a água esteja apenas adsorvida na superfície. Entretanto, depois de liofilizada a CB pode absorver até 70% do teor original de água por meio do re-intumescimento⁴. Membranas hidratadas de CB podem ser ainda exaustivamente lavadas permitindo a troca da água por outro tipo de solvente. É possível introduzir, por exemplo, metanol, acetona, n - hexano, com o mesmo volume de água na CB, enquanto a biocelulose mantendo a estrutura de rede⁴.

Outro aspecto importante é que a espessura e conseqüentemente a transparência do biofilme de CB podem ser facilmente controlados por meio do tempo de cultivo da bactéria. Devido a essa possibilidade, membranas de CB vêm sendo utilizadas há cerca de 20 anos na Medicina como substituto temporário da pele (curativos para queimados e feridas de difícil cicatrização)⁵, e mais recentemente na opto-eletrônica na preparação de papel eletrônico e na utilização como substrato para Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)⁶.

As membranas hidratadas de CB apresentam elevada capacidade de absorção de diferentes espécies iônica, moleculares ou até mesmo de partículas, pois apresenta uma estrutura altamente hidratada de fibras nanométricas formadas por um sistema poroso⁷, como sugerido na figura 3. Essa estrutura porosa e o fato de a CB manter sua estrutura na presença de diferentes tipos de solventes possibilitam não só a incorporação como também a síntese “in situ” de moléculas ou partículas. Essas propriedades aliadas ao fato de a CB possuir a sua característica estrutura nanofibrilar faz com que a CB seja uma interessante matriz para promover nucleação, crescimento como também estabilização de nanopartículas inorgânicas, produzindo assim uma nova classe de materiais multifuncionais⁸⁻¹¹.

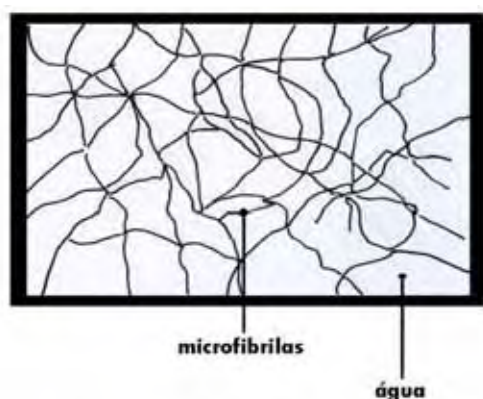


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura fibrilar altamente porosa presente no hidrogel de CB.

Um exemplo de membranas multifuncionais a base de CB foi dado por Caiut et.al¹² que preparou membranas luminescentes de celulose bacteriana através da incorporação da CB em diferentes soluções etanólicas de complexos de európio trivalente como, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{DBSO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{PTSO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{FSO})_2]$. O novo material foi obtido na forma de uma membrana flexível, semitransparente e mostrou forte luminescência no vermelho quando exposta à excitação na região do UV. O efeito antena empregados pelos ligantes foi observado ser mais eficientes nas membranas compósitas do que nos complexos precursores. Estas membranas podem encontrar aplicações em diferentes áreas como, por exemplo, dispositivos de conversão de energia $\text{UV} \rightarrow \text{UVvisível}$.

Propriedades luminescentes foram antes descritas para híbridos orgânicos-inorgânicos CB-sílica onde uma banda larga de emissão referente aos sílicios presentes foi observada. Essas membranas de CB-sílica foram preparadas através da hidrólise e condensação de tetraetoxissilano (TEOS) sobre as fibras de celulose bacteriana, obtendo membranas macroscopicamente homogêneas e que microscopicamente observa-se a formação de nanoesferas de sílica da ordem de 20-30 nm distribuídas na rede tridimensional de nanofibras de celulose¹³.

Yoon e colaboradores¹⁴ desenvolveram compósitos eletricamente condutores pela incorporação de nanotubos de carbono (NTC) a CB. Os autores observaram que a CB atuou como molde na estabilização e na boa dispersão dos nanotubos. Esse resultado é de grande relevância, pois representa um caminho extremamente simples para aumentar a condutividade elétrica de materiais poliméricos.

Membranas de CB-TiO₂ foram preparadas pela hidrólise de tetraisopropanolato sobre as fibras de CB. Observou-se a deposição de nanopartículas de titânia com diâmetro de aproximadamente 10nm recobrando toda a superfície da CB. A titânia obtida apresentou-se em formato preferencialmente esférico, aparentemente densa e com baixa porosidade¹⁵. Esses compósitos apresentam propriedades bactericidas substanciais sob radiação UV, e esse efeito pode ser atribuído a destruição fotocatalítica das células bacterianas. Em outro trabalho¹⁶ a CB foi utilizada como molde para a produção de nanofios de titânia. A rede de nanofios de titânia pode encontrar aplicações na fotocatalise, dispositivos fotovoltaicos e suporte na engenharia de tecidos.

Como mostrado nos exemplos citados acima, diversos trabalhos vêm mostrando a importância da rede tridimensional de nanofibras de celulose em atuar no controle da forma e tamanho e estabilização de diferentes tipos de partículas.

Barud e colaboradores¹⁷ prepararam nanocompósitos baseados em CB contendo nanopartículas de prata através da síntese “in situ”, utilizando trietanolamina (TEA) como agente redutor e agente complexante. Observou-se que a concentração de TEA é um determinante para se obter somente nanopartículas de prata e não uma mistura de óxidos de prata, como também no controle do tamanho das partículas. O novo material exibiu uma forte atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* (bactéria Gram-positiva), *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli* (bactéria Gram-negativa), bactérias comumente encontradas em ferimentos contaminados, sugerindo, portanto, potencial aplicação como curativos no tratamento de feridas.

Membranas de CB contendo nanopartículas de prata também foram preparadas através da síntese “in situ” na CB utilizando diferentes agentes redutores (hidrazina, hidroxilamina ou ácido ascórbico) juntamente com gelatina e polivinilpirrolidona (PVP) empregados como protetores coloidais. Foram obtidas membranas contendo nanopartículas de 40-100nm sobre as nanofibrilas de CB. A distribuição das partículas nas membranas assim como seu tamanho dependeram da combinação do agente redutor com o agente protetor durante a sua síntese. O ácido ascórbico foi o mais eficiente agente redutor enquanto a gelatina teve um importante papel promovendo o controle do tamanho e evitando coalescência das partículas¹⁸.

Marques et. al.¹⁰ sintetizou nanocompósitos de celulose bacteriana e prata através da síntese *in situ* de nanopartículas de prata, baseada no método Lee-Meisel que utiliza citrato de sódio com agente redutor. Os nanocompósitos obtidos mostraram-se eficientes como

substratos SERS (“surface enhanced Raman scattering”), em particular para bioanálises na detecção dos aminoácidos L-fenilalanina, L-glutamina e L-histidina

Nanofibras de celulose bacteriana foram utilizadas por Zhang et al.¹¹ como “biotemplates” para a produção de nanopartículas de ouro (NP) e. As nanofibras de CB foram cobertas com NPs de ouro em suspensão aquosa utilizando poli(etilenoimina) (PEI) como agente redutor. Com adição de haletos, nanocompósitos com nanopartículas de diferentes formas e espessuras foram formados. Os nanocompósitos Au-CB mostraram se excelentes suportes na imobilização da enzima horseradish peroxidase para a construção de um novo biosensor de H₂O₂ de alta sensibilidade de detecção.

1.2- Luminescência.

1.2.1 Lantanídeos.

As propriedades de fotoluminescência dos compostos de lantanídeos, que cobrem a região do espectro eletromagnético que vai do ultravioleta até o infravermelho, fazem com que seus compostos encontrem inúmeras aplicações como luminóforos, matrizes laser, OLEDs, amplificadores ópticos entre outras.

Os íons trivalentes dos lantanídeos são extensivamente empregados no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico–inorgânicos (HOI) luminescentes. O estudo de compostos lantanídeos luminescentes em materiais híbridos não somente é de fundamental interesse, porque estes materiais têm também um alto potencial para diferentes aplicações, mas também devido a estes materiais híbridos, em geral, terem propriedades mecânicas superiores e melhor processabilidade que os complexos de lantanídeos puros. Além disso, inserir um complexo lantanídeo em uma matriz híbrida é também vantajoso para sua estabilidade térmica, como também as suas propriedades de luminescência¹⁹.

Íons lantanídeos são freqüentemente encontrados em estado de oxidação +3. A blindagem dos elétrons 4f pelos orbitais preenchidos mais externos 5s e 5p resulta em características espectroscópicas distintas. Em contraste com as bandas largas observadas para os íons de metais de transição d, as transições eletrônicas f-f dos lantanídeos se apresentam como linhas tipicamente estreitas tanto na luminescência como na absorção. As mudanças no ambiente local de um íon lantanídeo afetam apenas a estrutura fina das bandas de absorção e emissão, não resultando em alterações importantes de energia²⁰.

Embora a fotoluminescência dos íons lantanídeos seja um processo eficiente, os coeficientes de absorção da luz de excitação são baixos. Os valores de absortividade molar para transições 4f-4f são tipicamente de $10 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ o que quer dizer que somente uma pequena quantidade da radiação é absorvida diretamente pelos níveis 4f. Uma vez que a intensidade de luminescência é proporcional a quantidade de luz absorvida, uma fraca absorção de luz resulta em uma fraca intensidade de luminescência. Entretanto, este problema pode ser superado pela utilização do chamado efeito antena, ou seja, a utilização de ligantes apresentando coeficientes de absorção elevados e que possam transferir eficientemente a energia absorvida para o íon emissor²¹.

Ligantes β -dicetonatos, figura 6, são conhecidos pela eficiência como ligantes antena²². Desde a década de 1960 os complexos de lantanídeos β -dicetonatos são conhecidos pela relativa estabilidade, facilidade de síntese, e forte emissão sob excitação UV devido ao processo eficiente de transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante para o nível emissor dos íons lantanídeos^{23,24}.

O principal desafio dos derivados que usam complexos de lantanídeos β -dicetonatos é a dificuldade em se obtê-los na forma anidra. Em geral, se obtém compostos apresentando 2 ou 3 moléculas de água ligadas ao íon lantanídeo central. As moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos promovem supressão da emissão via decaimentos não radiativos promovidos pelo acoplamento dos níveis de energia dos lantanídeos com modos de vibração da ligação O-H.

Os complexos de lantanídeos β -dicetonatos têm sido incorporados em diferentes tipos de matrizes como, polímeros^{12,25-26}, materiais híbridos orgânico-inorgânicos²⁷, cristais líquidos²⁸ e líquidos iônicos^{29,30}.

Complexos de lantanídeos β -dicetonatos são freqüentemente selecionados como dopantes em matrizes poliméricas devido a sua boa solubilidade nessas matrizes e seu bom desempenho luminescente. Em um estudo comparativo o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3]$ foi inserido em diferentes tipos de matrizes poliméricas³¹. Este estudo revelou uma dependência da matriz polimérica na intensidade da luminescência nos materiais compósitos. A mais alta intensidade de luminescência foi observada para a matriz polimérica polimetilmetacrilato (PMMA). Um razoável desempenho foi observado em matrizes como, polivinilalcool (PVA) e 2-polivinilpiridina. Baixos desempenhos de luminescência foram observados para polivinilpirrolidona (PVP), acetato de celulose, poliestireno e policarbonato.

Liu et. al.³² inseriu complexos de európio β -dicetonados como, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ em uma matriz polimérica de PVP. Os resultados mostraram uma boa dispersão dos complexos β -dicetonados na matriz polimérica, como também evidências de que as moléculas de água dos complexos foram parcialmente substituídas pelo grupamento carbonila do polímero de PVP.

Kai e colaboradores³³ doparam o polímero polihidroxibutirato (PHB) com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Um significativo aumento da eficiência quântica foi observado para o complexo de európio depois de inserido no polímero, mostrando que a matriz atuou como um eficiente co-sensibilizador para os centros luminescentes de Eu^{3+} . O estudo dos filmes compósitos com diferentes concentrações de complexo mostrou um efeito de supressão da luminescência para concentrações acima de 5% (m/m) complexo/ PHB.

1.2.2 Líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos têm sido explorados com novos solventes para o estudo de propriedades espectroscópicas e fotofísicas de íons lantanídeos. Os líquidos iônicos são um tipo interessante de solvente uma vez que consistem, como o nome sugere, de íons. Eles possuem em geral pontos de fusão baixos ($<100^\circ\text{C}$) sendo que em muitos casos apresentam-se como líquidos à temperatura ambiente. Eles são frequentemente caracterizados por uma elevada estabilidade química, térmica e eletroquímica. Devido à sua alta estabilidade térmica os líquidos iônicos podem ser facilmente secos o que, considerando-se as propriedades espectroscópicas dos lantanídeos é interessante, uma vez que pode-se evitar o processo de desativação por modos de vibração de alta energia de moléculas de água³⁴. Além disso as propriedades químicas e física dos líquidos iônicos podem ser ajustadas pela escolha apropriada dos cátions e ânions constituintes.

A maioria dos trabalhos relacionados com espectroscopia em líquidos iônicos se baseia em líquidos imidazólicos. Líquidos iônicos imidazólicos combinam as propriedades gerais de líquidos iônicos como alta estabilidade química, térmica e eletroquímica, com viscosidades relativamente baixas e boa solubilidade de complexos metálicos.

Gaillard et al.³⁵ estudou a solvatação de európio (III) dissolvido em uma série de líquidos iônicos imidazólicos contendo diferentes ânions e concluiu que a natureza da coordenação do primeira esfera de európio (III) depende da concorrência entre os contra-ânions do líquido iônico. O efeito da água sobre a esfera da coordenação dos íons Eu^{3+} em

soluções de EuCl_3 em $[\text{C}_4\text{min}]\text{Cl}$ foi também estudada através da técnica de luminescência. Verificou-se que as propriedades de luminescência dos íons Eu^{3+} não foram afetadas pelas moléculas de água até uma proporção de 1:1 mol de água / $[\text{C}_4\text{min}]\text{Cl}$ em uma mistura binária de solventes.

Os líquidos iônicos vêm sendo utilizado em um novo tipo de materiais luminescentes, os ionogéis. Os ionogéis são híbridos orgânico-inorgânicos baseados em líquidos iônicos confinados em uma matriz nanoporosa de sílica. Os ionogéis são obtidos como um monólito transparente que possui excepcional condutividade, apesar do confinamento nanométrico. Eles são estáveis em água e em numerosos solventes orgânicos, em quais podem ser imersos sem danos, por meses²⁰.

Lunstroot et.al.²⁰ estudaram as propriedades luminescentes de ionogéis constituídos de complexos de lantanídeos (III) iônicos $\{[\text{C}_6\text{min}][\text{Ln}(\text{tta})_4]\}$ em uma rede de sílica nanoporosa. Os resultados mostraram que o confinamento não perturbou as propriedades luminescentes dos complexos de lantanídeos β -dicetonados e que os materiais obtidos mostraram um excelente desempenho luminescente.

1.3 Colóides metálicos.

1.3.1 Propriedades dos colóides metálicos.

Colóides metálicos são utilizados como pigmentos em objetos decorativos desde a época dos romanos, tais como as nanopartículas de prata e ouro presentes no vidro da famosa taça de Lycurus (século IV d.c). Séculos mais tarde (século 19) Michael Faraday relatou um estudo sistemático da síntese e coloração de colóides de ouro³⁷. Em seu trabalho ele menciona a existência na solução de “ouro puro em um estado dividido”.

Desde o trabalho pioneiro de Faraday, milhares de artigos científicos vêm sendo publicados tratando da síntese, modificação e propriedades das nanopartículas metálicas usando uma ampla variedade de solventes e substratos. Uma das razões para o interesse em colóides metálicos se refere as suas propriedades ópticas. Em geral observam-se bandas de absorção intensas na região do visível. Estas bandas são atribuídas a oscilações coletivas de elétrons na superfície das partículas metálicas (“Plasmons”) em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo. Na literatura a frequência

ressonante com os plasmons é conhecida como LSPR (do inglês “Localized Surface Plasmon Resonance”³⁸. Uma ilustração deste fenômeno pode ser observada na figura 4.

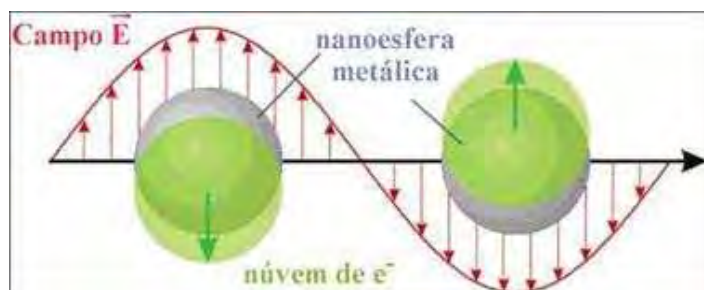


Figura 4- Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética. A nanoestrutura é menor que o comprimento de onda da luz e os elétrons livres podem ser deslocados e oscilar coletivamente em ressonância com a luz⁴⁴.

O campo elétrico da radiação incidente induz à formação de um dipolo na NP, e uma força de restauração na NP tenta compensar essa formação do dipolo, resultando numa ressonância em um comprimento de onda (λ) único. O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmon depende de um grande número de fatores, entre eles o tamanho médio, a forma e ambiente dielétrico do meio em que as NPs se encontram⁴⁵⁻⁴⁶. Sendo assim, a espectroscopia UV-Vis é utilizada qualitativamente para ocorrência, tamanho médio e distribuição de tamanhos das NPs metálicas em função dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda plasmon.³⁹ Por exemplo, no caso de nanopartículas esféricas de ouro, o máximo de absorção da banda plasmon pode ocorrer em toda a região do espectro visível dependendo do tamanho médio. Para nanopartículas de prata este comprimento de onda é de aproximadamente 382 nm para partículas esféricas de 5nm e pode alcançar 600 nm para partículas elipsoidais um pouco maiores⁴⁴.

Como partículas esféricas são completamente simétricas, os espectros de absorção de colóides esféricos apresentam apenas uma banda de plasmon (fig.5a). Se as partículas são alongadas é possível a observação de uma segunda banda referente à direção longitudinal enquanto o modo transversal original é preservado (fig.5b). Conforme as partículas tornam-se mais complexas, muitos modos não degenerados surgem e a absorção óptica torna-se mais complexa com muitas bandas em uma larga região espectral. Exemplos de partículas que possuem mais de uma banda são nanobastões⁴⁰, nanoprismas⁴¹, partículas núcleo-casca⁴² (fig. 5c) e agregados⁴³ (fig.5 d).

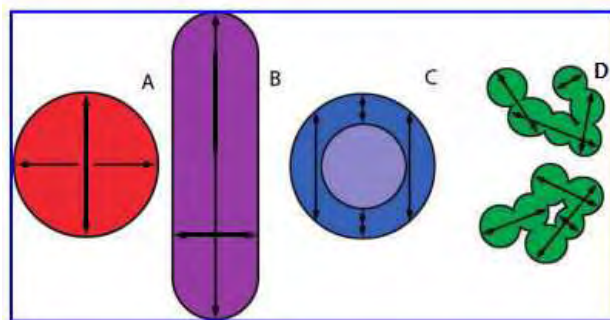


Figura 5. Esquema que ilustra a ressonância de plasmon em diferentes tipos de nanopartículas metálicas. a) nanopartícula esférica, b) “nanorod”, c) nanopartículas núcleo-casca, d) agregados de nanopartículas⁵³.

Como já mencionado anteriormente o deslocamento dos elétrons de condução das nanopartículas, devido à interação com o campo elétrico da luz, leva ao surgimento de uma carga positiva e uma carga negativa em uma região. Na vizinhança dessa região o campo elétrico é intensificado (E_{ind}) por um grande fator em relação ao campo elétrico incidente na nanopartícula, de acordo com a equação I. Onde ϵ e ϵ_M são respectivamente a permissividade dielétrica do metal e do meio onde a partícula está inserida. Como resultado a probabilidade da luz interagir com moléculas que se encontram em uma região próxima as nanopartículas através de fotoluminescência, absorção ou espalhamento é maior⁴⁷.

$$E_{ind} = \frac{\epsilon - \epsilon_M}{\epsilon + 2\epsilon_M} E \quad (I)$$

Em geral, o forte confinamento do campo elétrico próximo a nanoestrutura metálica pode alterar muito a emissão de moléculas próximas. A emissão de moléculas nas vizinhanças das nanoestruturas plasmônicas pode ser aumentada através de um processo conhecido como “intensificação da fluorescência pela superfície” SEF (do inglês “Surface enhanced fluorescence”)⁴⁸. A SEF ocorre primeiramente como resultado da interação entre o estado excitado do fluoróforo com o campo próximo de uma nanoestrutura metálica, que leva ao aumento da taxa de excitação óptica. Estruturas metálicas podem também alterar tanto a taxa de decaimento radiativo com não-radiativo de fluoróforos próximos, modificando, portanto o tempo de vida e rendimento quântico. A distância entre as moléculas emissoras e as

nanoestruturas plasmônicas podem também afetar muito os experimentos de SEF, pois quando o fluoróforo se localiza muito próximo da nanopartícula metálica, a taxa de relaxação não-radiativa pode prevalecer e a luminescência ser suprimida. Atualmente sugere-se que o fluoróforo deve estar a uma distância de 30 nm da nanopartícula metálica para se beneficiar do aumento do campo elétrico próximo da nanoestrutura⁴⁹⁻⁵⁰.

1.3.2. Síntese dos colóides metálicos.

Nanopartículas metálicas são geralmente preparadas pela utilização de agentes redutores e agentes estabilizantes apropriados. O tamanho das partículas pode ser alterado controlando variáveis como, concentração de íon metálico, concentração de agente estabilizante, a velocidade de redução, ordem de adição dos reagentes e temperatura⁴⁷⁻⁴⁸.

Nanopartículas de ouro foram as primeiras a serem descobertas na evolução da pesquisa em nanomateriais, em grande parte devido à facilidade com os quais eles podem ser produzidos. Em 1951, Turkevich desenvolveu um método de preparação de nanoesferas de ouro, que consiste na redução de HAuCl_4 em solução contendo citrato de sódio na temperatura de ebulição⁵¹. O equivalente desta reação para a síntese de nanopartículas de prata foi introduzido por Lee e Meisel⁵², utilizando também citrato de sódio como agente redutor. Embora o método de Turkevich seja normalmente utilizado para a preparação de pequenas partículas com distribuição homogênea, a síntese com a prata leva a partículas esféricas com distribuição heterogênea de tamanhos.

Nos dois casos, o citrato de sódio atua tanto como agente estabilizante como agente redutor. Em temperatura ambiente, a combinação de nitrato de prata ou cloreto de ouro com citrato de sódio não resulta em nenhuma reação. Entretanto, a solução em ebulição confere energia suficiente para o sistema e leva a redução de uma pequena parte dos íons presentes. As partículas formadas vão servir como “sementes” devido à energia potencial de superfície ser significativamente menor que a da solução livre. As “sementes” servirão então como sítios de nucleação e crescimento das partículas⁵³. Um esquema do mecanismo de formação das nanopartículas pode ser observado na figura 6.

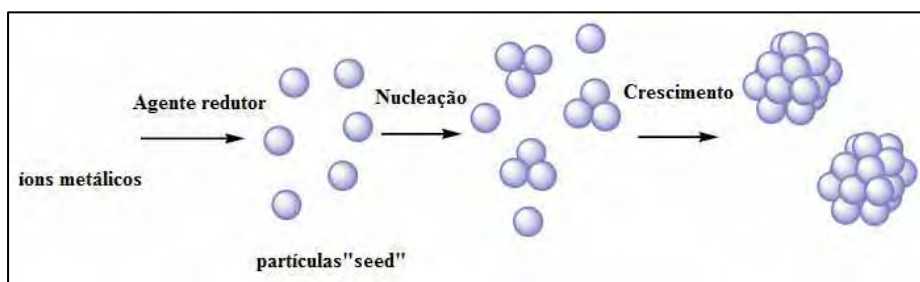


Figura 6. Mecanismo de formação das nanopartículas metálicas através da redução dos íons dos metais em solução.

No momento em que se inicia o crescimento da nanopartículas o papel do agente estabilizante torna se crítico. Caso o agente estabilizante apresente fraca associação com o metal, será pequena a proteção dos nanocristais formados e eles começaram a se agregar. Entretanto, se o agente estabilizante é fortemente associado à superfície, isto pode limitar ou parar o crescimento. No caso do citrato, este é somente fracamente associado à superfície, em geral eletrostaticamente, entretanto, existe uma suficiente associação e repulsão iônica para evitar a agregação. Porém, o fato de nestes métodos os íons citrato atuarem tanto como agentes redutores e estabilizantes dificulta a escolha da concentração ideal de citrato, pois a variação neste parâmetro altera simultaneamente a taxa de redução dos íons metálicos como também os processos de nucleação e de crescimento das partículas⁴⁷.

Outros métodos de formação NPs de ouro e de prata vêm sendo relatados na literatura utilizando diferentes agentes redutores, tais como ácido ascórbico⁵⁰ e polióis⁵⁷. No caso do ácido ascórbico mudanças nas condições de reação permitem a síntese de partículas maiores (1200nm). O uso de agentes redutores fracos como os polióis em altas temperaturas de refluxo dá origem a nanopartículas de 40nm.

Como mencionado anteriormente, a agregação das nanopartículas em solução pode ser prevenida através da utilização de agentes de estabilização. Os agentes estabilizantes utilizados além de proteger as nanopartículas e evitar sua aglomeração, também atuam em um importante papel, o de controlar o tamanho e a forma das partículas^{50,54}.

Um dos métodos para estabilização de nanopartículas mais utilizados consiste na adição de soluções de ligantes orgânicos apresentando cadeias alquílicas longas e apresentando grupos funcionais como tióis, carboxilatos, óxidos de fosfina ou aminas. O uso desses ligantes impede a agregação das nanopartículas em solventes orgânicos e, ao mesmo tempo leva a um controle preciso sobre o tamanho, forma e monodispersão das partículas. Um

exemplo é a síntese de nanopartículas de prata utilizando acetato de prata como precursor metálico e hexadecilamina como solvente e agente estabilizador na presença de acetaldeído, como agente redutor⁵⁵

Micelas ou micelas inversas também são utilizadas para a síntese de NPs. Estas entidades supramoleculares formadas por surfactantes podem ser considerados nanoreatores, nos quais a redução química dos íons metálicos pode acontecer na presença de um agente redutor. Alguns dos surfactantes mais usados são CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) e AOT (bis (2-etil) sulfosuccinato de sódio). Quando AOT é usado como surfactante em uma mistura de dodecano/água é possível sintetizar nanopartículas de prata de diferentes formas através da redução de nitrato de prata com hidrazina no interior da micela inversa formada⁵⁶.

A estabilidade de colóides também pode ser alcançada através da funcionalização da superfície das nanopartículas utilizando polímeros com átomos doadores ou grupamentos químicos específicos. Na literatura vem sendo relatado o uso de heteropolímeros como goma arábica, poli(vinilpirrolidona) (PVP), quitosana, monossacarídeos e polissacarídeos como a heparina. Estes polímeros possuem propriedades que permitem seu emprego como uma camada protetora dos colóides metálicos, impedindo sua precipitação⁵⁴.

O polímero polivinilpirrolidona (PVP) é um dos polímeros mais amplamente utilizados para a estabilização de nanopartículas. As reações com polióis (método Poliol), levam à síntese de diferentes tipos de nanoestruturas tais como nanoesferas, nanocubos, nanobastões ou nanofios. Em geral, variando os parâmetros que afetam as reações e, principalmente, a concentração do polímero, o método permite um grande controle sobre o tamanho e a forma das partículas⁵⁷.

No caso de monossacarídeos Raveendran et. al.⁵⁸ desenvolveram um “método verde” para a síntese de nanopartículas de prata utilizando β -D-glucose como agente redutor na presença de amido como o agente estabilizante. Nanopartículas de prata de pequenas dimensões (cerca de 5 nm) são obtidas. Neste caso a β -D-glucose atua como um agente redutor ambientalmente correto e os grupos hidroxila presentes na estrutura do amido interagem com a superfície partículas promovendo a estabilização e previne sua agregação. Em um estudo posterior, Raveendran et. al.⁵⁹, utilizou o mesmo método para a preparação de nanopartículas bimetálicas de prata e ouro com distribuição homogênea de tamanho (<10nm) e boa estabilidade, não mostrando nenhum sinal de agregação após serem estocadas por vários meses.

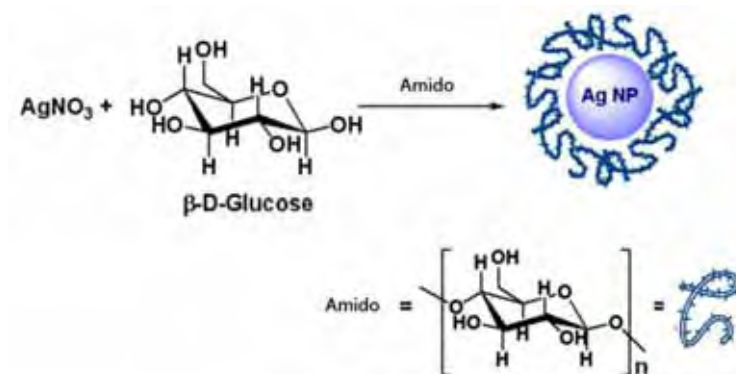


Figura 7. Método verde de síntese de nanopartículas de prata⁵⁴.

Nanopartículas bimetálicas vêm recebendo especial atenção devido a possibilidade do ajuste das propriedades ópticas e eletrônicas pela variação da composição. Muitas técnicas já foram utilizadas anteriormente com o intuito de se obter nanopartículas bimetálicas formadas por prata e ouro (NPs Ag-Au), entretanto, relativamente poucos métodos produziram nanopartículas bimetálicas, devido a separação de fase em nível atômico resultarem em nanopartículas do tipo núcleo-casca⁶⁰⁻⁶¹. As NPs Ag-Au já relatadas foram preparadas reduzindo soluções dos íons metálicos Ag e Au com diferentes agentes redutores como NaBH_4 ⁶²⁻⁶³, citrato de sódio⁶⁴ e hidrazina⁶⁵.

Murphy e Mallin⁶² relataram a preparação de NPs Ag-Au através da redução de soluções aquosas contendo diferentes frações molares de AuCl_4 e AgNO_3 utilizando NaBH_4 na presença de citrato de sódio com agente estabilizante. Os resultados mostraram um deslocamento linear da banda de absorção para o vermelho com o aumento da quantidade de AuCl_4 . A dependência direta do deslocamento das bandas de absorção com a proporção molar dos sais metálicos e a ausência de uma aparente estrutura núcleo-casca nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão sugerem que foram obtidas nanopartículas formadas por uma liga dos dois metais, Au e Ag.

1.4 Lasers aleatórios

Os componentes básicos de um laser clássico são: -um meio ativo; -um mecanismo de bombeio e -uma cavidade óptica, geralmente constituída por dois espelhos paralelos, um totalmente refletor e outro parcialmente refletor. A configuração da cavidade permite a amplificação de emissão induzida em determinados comprimentos de onda bem definidos (os chamados modos longitudinais da cavidade). Porém, é possível se obter ação laser sem a

presença de uma cavidade. No meio ativo partículas espalhadoras podem fazer com que haja amplificação de emissão induzida isotropicamente acima de uma determinada energia de bombeio. A existência de um limiar de bombeio e o afinamento da banda de emissão caracteriza a emissão laser que neste caso será chamado de “laser aleatório” (LAs).

A primeira observação experimental da ação laser em meios altamente espalhadores foi feita em 1994, por Lawandy e colaboradores⁶⁶, utilizando soluções do corante rodamina 6G e partículas espalhadoras de luz constituídas de TiO_2 de 250 nm de diâmetro.

Cao e colaboradores⁶⁷⁻⁶⁸ utilizaram pós de nanocristais de ZnO como meio espalhador. Os novos materiais também apresentaram ação LA, porém com uma peculiaridade, dois diferentes tipos de limiar foram observados: um referente ao estreitamento da banda e outro correspondente ao surgimento de vários picos estreitos no espectro de emissão, com larguras menores que 0,5 nm.

Recentemente, Brito-Silva e colaboradores⁶⁹ prepararam lasers aleatórios utilizando como partículas espalhadoras nanopartículas de SiO_2 em soluções etanólicas de Rh 640. Este trabalho demonstrou a influência do tamanho e a concentração de partículas no desempenho laser, como também estudou a contribuição das nanopartículas de sílica na diminuição da fotodegradação das moléculas de corante em relação à utilização de partículas de titânia, mostrando a vantagem dessas partículas em LAs para aumentar o tempo de vida sob condições de bombeamento.

Nos últimos anos NPs metálicas suspensas em soluções coloidais ou embebidas em filmes poliméricos vêm sendo também utilizadas para a preparação de LAs. LAs foram observados utilizando-se NPs de prata e rodamina 6G (Rh6G) embebidas em filmes poliméricos mostraram ação laser aleatório mesmo com baixo nível de espalhamento⁷⁰.

Existe uma diferença importante na interação molécula-NP se a NPs presentes são dielétricas ou metálicas. Partículas dielétricas embebidas em um meio de ganho são “agentes passivos” responsáveis somente pelo espalhamento da radiação (muito embora a presença de TiO_2 possa levar a fotodegradação das moléculas de corante)⁷⁰. Por outro lado quando nanopartículas metálicas são usadas, se a molécula de corante é localizada a poucos nanômetros da NP metálica, o fenômeno de SEF pode ser observado⁷¹. Como já discutido anteriormente na interação entre NP's metálicas e moléculas de corante, dois fenômenos podem ser considerados. Um é o aumento do campo local que ocorre nas proximidades das nanopartículas. Entretanto dependendo da distância entre a molécula de corante e a NP, a supressão da luminescência pode também ser observada, com também mudanças na foto-

estabilidade e rendimento quântico das moléculas. Outro fenômeno ocorre porque as NPs podem absorver energia dos fótons incidentes e transferir para um meio de ganho, gerando a intensificação da emissão. Estes processos vão sempre competir com processos não radiativos no metal⁷².

Dice et al.⁷³ demonstrou a intensificação devida a plasmons de superfície aplicada em lasers aleatórios em suspensões de nanopartículas de prata em soluções de rodamina 6G em metanol. Em um trabalho recente Dominguez et al.⁷⁴ apresentou estudos de LAs utilizando filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo Rh6G e NPs de prata. Os autores utilizaram um filme de alumínio como um espelho externo a fim de que os fótons transmitidos pela amostra fossem injetados de volta na amostra. Os resultados mostraram uma forte dependência da emissão com a densidade de NPs de prata, como também um estreitamento da largura da banda de emissão e um menor limiar laser devido ao retorno promovido pelo filme de alumínio.

A intensificação de plasmons de superfície, com relação às propriedades laser, leva à melhores resultados quando a ressonância de plásmons de superfície (SPR) se sobrepõe ao comprimento de onda de emissão laser. Entretanto, no caso de lasers aleatórios baseados em rodamina 6G e nanopartículas de prata a banda de absorção está ao redor de 410 nm e a banda de emissão em 570nm. Uma solução seria a utilização de NPs de ouro, uma vez que a banda de plasmon pode ser sintonizada pelo controle no tamanho das nanopartículas. Popov e colaboradores⁷⁵ relataram o efeito de nanopartículas de ouro nas características laser do corante Rh 6G em um filme de PVA. As propriedades de emissão laser foram estudadas para diferentes tamanhos de NPs, mantendo constante a concentração de corante. Os resultados mostraram que a diminuição do limiar laser assim como a aumento da intensidade de emissão é dependente do tamanho das NPs e que o ganho é fortemente intensificado acima de um tamanho mínimo de aproximadamente 25 nm.

Estes sistemas LAs podem ser considerados em um grande número de aplicações tecnológicas. Uma das aplicações é a substituição de um laser convencional por um laser corante em situações que não exijam uma pequena largura espectral, como por exemplo, pesquisas relacionadas à terapia foto-dinâmica⁷⁶. Outra aplicação relatada foi à utilização de laser aleatório como sensor de temperatura⁷⁷, em que o espectro de emissão laser aleatório é fortemente dependente da temperatura ambiente. Os LAs neste caso, podem até ser utilizados na criação de camadas nas quais a coloração é dependente da temperatura como, por exemplo,

janelas inteligentes que demonstram diferentes propriedades ópticas em diferentes estações do ano.

Os LAs também podem ser aplicados em diagnósticos médicos. Vardeny e colaboradores⁷⁸ implementaram uma nova técnica de diagnósticos de tecido sadios e cancerosos através da infiltração de corantes-laser no tecido que se deseja analisar, pois quando um tecido é excitado por um laser de bombeamento, observa-se na emissão laser muito mais linhas espectrais em um tecido canceroso do que em um tecido sadio do mesmo órgão.

2- Objetivos:

O objetivo principal deste trabalho consiste na preparação e caracterização de membranas para aplicação óptica baseadas em celulose bacteriana.

Objetivos intermediários:

- 1) Preparação e caracterização de membranas luminescentes baseadas em celulose bacteriana e complexos de Eu^{3+}
- 2) Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro, prata e bimetálicas de ouro e prata
- 3) Preparação e caracterização de membranas de CB contendo nanopartículas metálicas (CBNP) como também membranas de CB contendo nanopartículas de SiO_2 (CB-sílica).
- 4) Investigação do potencial de aplicação das membranas CBNP e CB-sílica em laser aleatório.

3 – Materiais e métodos.

3.1– Preparação das membranas de celulose bacteriana.

As membranas de celulose bacteriana foram preparadas no Instituto de química da UNESP de Araraquara. O cultivo da bactéria *Acetobacter xylinum* foi realizado em bandejas de 30x50cm com tempo de cultivo de 96 horas a 28° C. O meio de cultura apresenta a seguinte composição básica: glicose 2% (m/v), peptona 0,5% (m/v), extrato de levedura 0,5%, fosfato disódico anidro 0,27% (m/v) e ácido cítrico monohidratado 0,115% (m/v). Após 69

horas obtém-se mantas de CB altamente hidratadas com espessura média de 3 mm. Os hidrogéis de CB são submetidos a um tratamento com solução de NaOH 1% (m/v) a temperatura de 70°C para remoção das bactérias. E posteriormente lavados exaustivamente em água destilada até pH neutro.

3.2-Síntese do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Foram dissolvidos 6,67g de 2-tenoiltrifluoroacetato em 75ml de etanol (95%) e essa solução foi adicionada uma solução contendo 5 mL de amônia aquosa (25%) 25ml de etanol. Em seguida, foi adicionado 0,01 mol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvido em 120mL de água destilada. O meio foi deixado sob agitação por 2 horas até a formação de uma fase oleosa, sendo em seguida estocado em geladeira por 24horas. Após 24h em geladeira ocorreu a formação de um sólido amarelo. O sólido formado foi filtrado e lavado com água gelada. Posteriormente o sólido foi redissolvido em acetona, filtrado em membrana um micrômetro, seco à pressão reduzida e por fim foi lavado com éter de petróleo e seco a vácuo. A estrutura do complexo pode ser observada na figura 8.

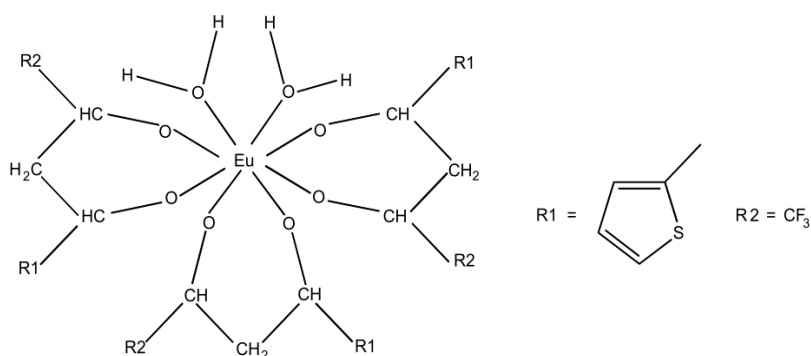


Figura 8. Esquema da estrutura do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

3.3-Síntese do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.

Os complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, foi preparado dissolvendo primeiro 2-tenoiltrifluoroacetato em uma solução etanólica contendo NaOH, seguido pela adição de 1,5 equivalentes molar do líquido iônico $[\text{C}_6\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em etanol . Gota a gota adicionou-se 1 equivalente molar de uma solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. A solução foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 12 horas. Um precipitado do complexo foi formado.

O produto foi filtrado e lavado com água gelada e seco vácuo a 300C. Na figura 9, pode ser observada a estrutura do complexo $[C_6min][Eu(tta)_4]$.

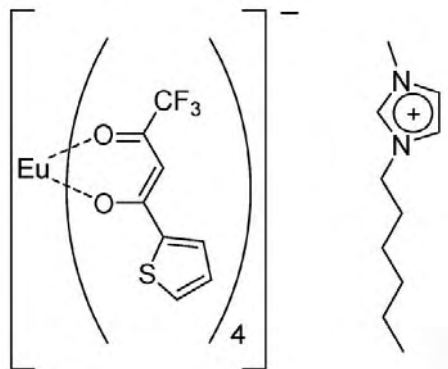


Figura 9. Esquema da estrutura do complexo $[C_6min][Eu(tta)_4]$.

3.4- Preparação de membranas luminescentes de CB.

As membranas de celulose luminescentes foram preparadas através da síntese “in situ” de complexos de Eu^{3+} . As membranas de CB hidratadas (4cm x 4cm x 0,3 cm) foram imersas em 10mL soluções aquosa contendo diferentes concentrações de cloreto de európio. O meio foi deixado sob agitação em uma mesa agitadora durante 48 horas em temperatura ambiente. Após esse período, a celulose foi liofilizada por 24 horas, obtendo a amostra CBEu. As soluções restantes foram tituladas com EDTA 0,01M, pH 6 e utilizando como indicador o alaranjado de xilenol para a avaliação da quantidade de Eu^{3+} efetivamente adsorvido pela membrana.

As membranas de CB dopadas com Eu^{3+} (“CBEu”) foram imersas em 10 mL de solução de 2-tenoiltrifluoroacetato (tta) em acetonitrila na proporção molar de 1:3 e Eu^{3+} /tta e permaneceram em agitação por 24h em temperatura ambiente. Após este período foram secas em estufa por a 12horas a 35°C (amostras “CBEutta”).

Outro conjunto de amostras foi preparado pela imersão das membranas “CBEu” em 10 mL de uma solução etanólica contendo 2-tenoiltrifluoroacetato (tta), 1-hexil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil) ($[C_6min][Tf_2N]$) e NaOH nas proporções molares de 1:4 de Eu^{3+} /tta e 1:1,5 $[C_6min][Tf_2N]$ e 1:2 de tta/NaOH e permaneceram sob agitação por 24h em temperatura ambiente. Após este período foram secas em estufa por 24h a 35°C.

(amostra “CBEutta-LI”). O esquema da figura 10, resume o processo de preparação das membranas luminescentes.

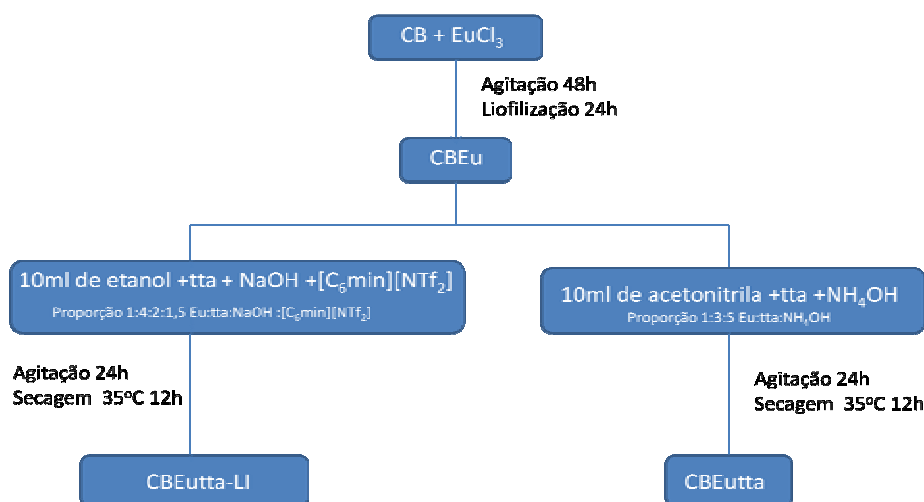


Figura 10. Esquema de preparação das membranas CBEu, CBEutta, CBEutta-LI.

3.5- Síntese dos colóides metálicos.

3.5.1- Síntese de nanopartículas esféricas de ouro e prata.

Soluções aquosas (20ml) de HAuCl_4 ou AgNO_3 (0.25 mM) e citrato de sódio (0.25 mM) são preparadas em frascos erlermeyer de 25 mL. A estas soluções são adicionados 0,6ml de uma solução gelada, recém-preparada de NaBH_4 , de concentração 0,1M, sob agitação vigorosa e constante. A reação foi finalizada finalizou após 3 horas. As amostras obtidas foram denominadas “NEAu” ou “NEAg”.

3.5.2- Síntese de nanopartículas de Au, Ag e Au-Ag utilizando pectina como agente estabilizante.

Nanopartículas de ouro, de prata e bimetálicas ouro-prata foram preparadas utilizando pectina como agente estabilizante e citrato de sódio como agente redutor. Em 25,0 mL de água ultra pura foram adicionados, sob agitação, 1,0 mL de solução aquosa de pectina proveniente da casca da laranja 0,5% (m/v) e 3,0 mL de uma solução aquosa de precursor 10^{-3}

M. A solução foi aquecida a 95°C, então foi adicionado 1,0 mL de citrato de sódio 0,1 M. A solução foi mantida sob aquecimento e agitação por 20min. As soluções precursoras utilizadas foram dos sais HAuCl_3 , AgNO_3 , e soluções contendo $\text{HAuCl}_3 + \text{AgNO}_3$ em diferentes proporções molares ($\text{Au} : \text{Ag} = 1:1, 1:3$ e $3:1$).

As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com a concentração molar de prata e ouro: NPAu, NPAg, NPAgAu 3:1, NPAgAu 1:1, NPAgAu 1:3.

3.6 - Preparação das membranas de celulose bacteriana contendo colóides metálicos.

As membranas de CB hidratadas (4cm x 4cm x 0,3 cm) foram imersas em 10mL da soluções coloidais preparadas (contendo 0,1%, 0,5% e 1% m/m de colóide em relação a celulose bacteriana) e deixadas sob agitação em uma mesa agitadora durante 24horas. Posteriormente foram liofilizadas por 24 horas.

3.7 - Preparação das membranas celulose bacteriana contendo nanopartículas esféricas de prata (NEAg) e rodamina 6G.

Membranas de celulose bacteriana contendo nanopartículas esféricas de concentrações 0,1% foram preparadas. Sobre essas membranas (1cm x 1,5 cm) foram adicionados 20mL de uma solução de rodamina 6G 10^{-4}M .

3.8- Preparação dos compósitos a base de celulose bacteriana, nanopartículas esféricas de sílica e rodamina 6G.

Membranas de celulose bacteriana (4cm x 4cm x 0,3 cm) foram imersas em 25mL de uma solução etanólica de tetra-etil-orto-silicato (TEOS) (contendo 50%, 500% e 1500% m/m de TEOS em relação a celulose bacteriana). As membranas permaneceram neste meio por 10 dias e depois foram inseridas em uma solução de rodamina 6G e deixadas sob agitação (100 rpm) em uma mesa agitadora por 24 horas. Após esse período as membranas foram secas a temperatura ambiente.

3.9- Técnicas Empregadas na Caracterização dos Novos Materiais.

3.9.1-Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão no campo (MEV-FEG) modelo JEOL JSM 7500F acoplado com um equipamento de EDS Noran System 7/Thermo scientific instalado no Instituto de Química de Araraquara. As amostras foram colocadas sobre um suporte de cobre, recobertas com uma camada de carbono com espessura de 1-10 nm, operando na faixa de tensão de 3-10kV.

3.9.2- Microscopia eletrônica de transmissão

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo 2010, localizado no Departamento de engenharia dos Materiais na Universidade Federal de São Carlos operando em uma potência de feixe de 200 kV, como também foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão JEM 3010 URP localizado no laboratório de microscopia eletrônica (LME) no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) operando em uma potência de feixe de 300 kV, equipado com EDS Noran/Thermo Voyager, com resolução de 143eV. As amostras foram preparadas com antecedência, uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre Lacey formvar/carb 300m.

3.9.3- Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de FT-IR foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer sob as seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 1cm⁻¹, na faixa de absorção de 4000-400 cm⁻¹. As amostras foram trituras e diluídas em KBr.

3.9.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 4000 cm^{-1} , com um “hole” de 100 μm , tempo de 150s e 3 ciclos.

3.9.5- Análise Termogravimétrica

As curvas TG realizadas em um equipamento TA Instruments usando uma célula SDT Q600. As condições utilizadas nos experimentos foram oxigênio com fluxo contínuo de 100 mL, e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C por minuto. A temperatura inicial foi de 25 $^{\circ}$ C e a temperatura final de 600 $^{\circ}$ C. Foram pesados em média 3mg de cada amostra, utilizando-se cadinho de alumina como referência.

3.9.6- Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Visível

Os espectros de UV-vis foram obtidos no espectrômetro de UV-Visível do modelo Varian Cary 500 no Instituto de Química de Araraquara. As medidas de absorção e reflectância foram obtidas no intervalo de 100 a 2000 nm com resolução de 1 nm.

3.9.7- Espectroscopia de fluorescência

Medidas de fotoluminescência também foram realizadas utilizando o fluorímetro modelo HORIBA JOBIN YVON FL 1000 localizado no Instituto de Química da UNESP Araraquara/SP.

3.9.8- Laser aleatório.

Um arranjo para a caracterização do laser aleatório é mostrado na figura 11. A figura mostra o laser utilizado como fonte de excitação incidindo sobre a amostra e focalizado por uma lente esférica de distância de 20 cm. Duas lentes foram utilizadas para coletar e focalizar a emissão da amostra na fibra ótica do espectrômetro utilizado na detecção. A fonte

de excitação foi o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532nm, 6ns,10Hz). A emissão foi analisada por um espectrômetro Spectrapro 300i com resolução de 0.6nm.

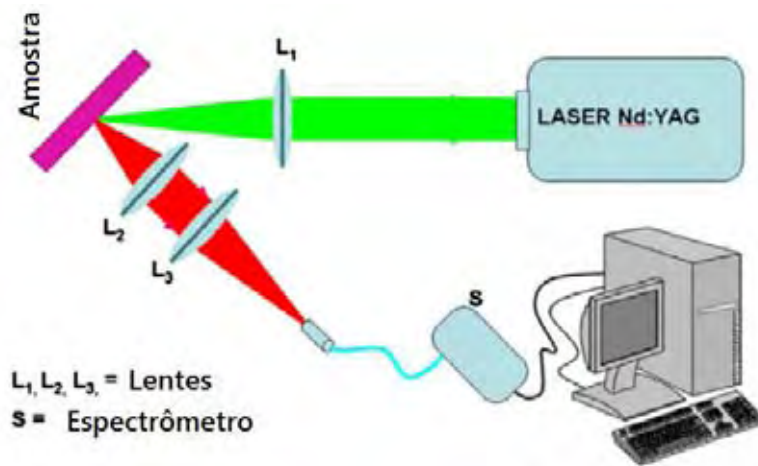


Figura 11-Arranjo experimental para a caracterização do laser aleatório ⁶⁹.

4- Resultados e Discussão.

4.1- Materiais luminescentes baseados em celulose bacteriana.

As membranas luminescente CBEu, CBEutta e CBEutta-LI, foram obtidas como materiais macroscopicamente homogêneos e flexíveis, como pode ser observado na figura 12. Nas figuras 12(b) e 12(c) as amostras são observadas sob iluminação de luz UV. A emissão de cor vermelha característica de compostos de Eu^{3+} é observada.

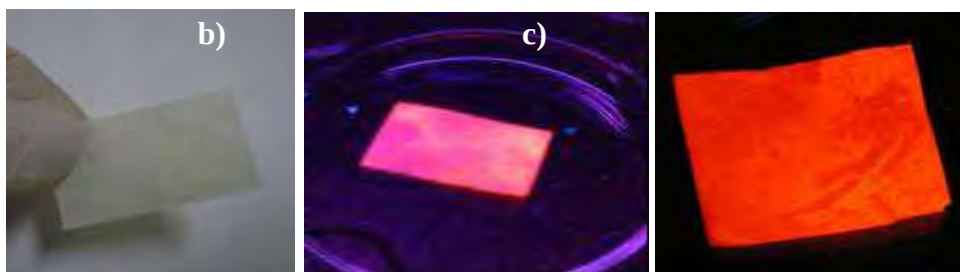


Figura 12- Membrana luminescentes: a) CBEu, b) CBEutta e c)CBEutta-LI irradiadas com uma lâmpada ultravioleta no comprimento de onda de 365nm.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.

As figuras 13, 14 e 15 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios x (EDS) das membranas CBEu, CBEutta e CBEutta-LI, respectivamente.

A análise das micrografias das membranas CBEu (fig.13) mostra que a estrutura fibrosa da celulose bacteriana manteve-se inalterada. Observa-se ainda a presença de sítios com formação de cristais e aglomerados dispersos sobre as nanofibras da celulose. Medidas de EDS (fig.13c) confirmam que os cristais são formados por átomos característicos do sal inserido na membrana ($\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

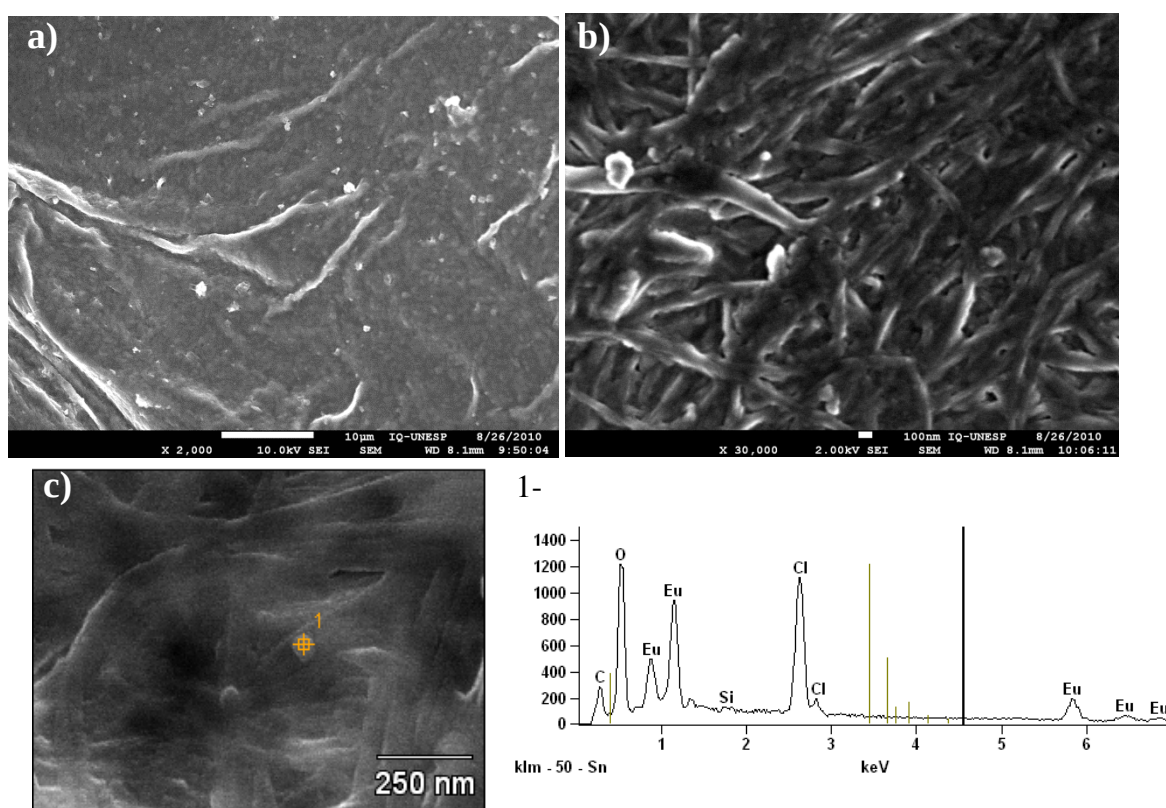


Figura 13- a) e b) Imagens representativas de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEu; c) EDS representativo das membranas CBEu.

As micrografias das membranas CBEutta (fig.14), assim como as imagens de MEV da membrana CBEu, demonstram que a morfologia da celulose bacteriana foi preservada. As imagens mostram ainda, que com o aumento da concentração, ocorre o surgimento de cristais e aglomerados sobre as fibras de celulose. As análises de EDS dos cristais (fig.14e)

demonstraram à presença do ligante tta e o íon Eu^{3+} . Esses resultados indicam que os íons európio dispersos através da celulose quando em contato com o ligante tta em meio de acetonitrila, coordena-se gerando o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_n$, que além de estar disperso por toda a malha da membrana, cristaliza-se sobre as nanofibras de celulose.

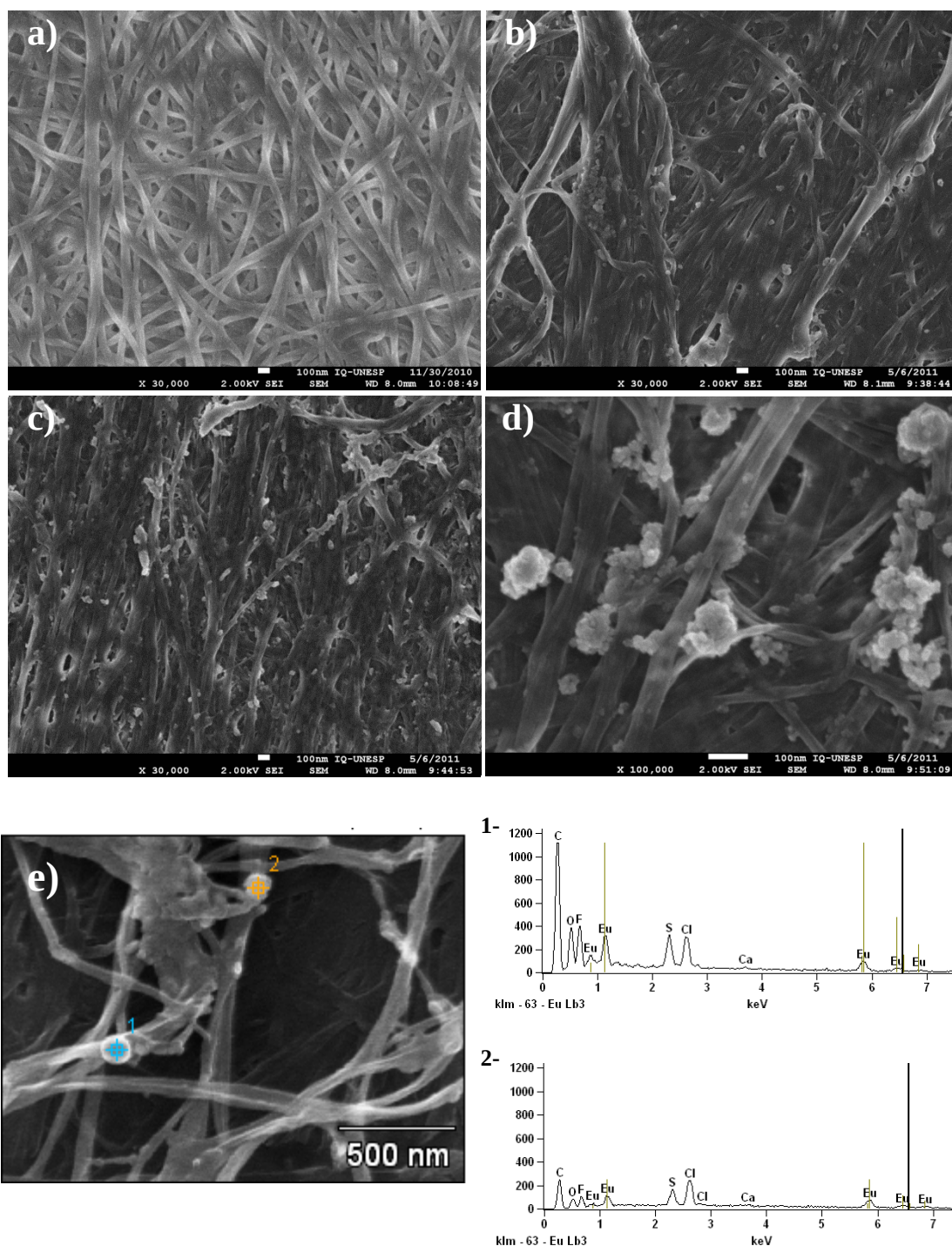


Figura 14- Imagens de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEutta a) CBEutta 1,7%, b) CBEutta3,2% c) e d) CBEutta 4,7% e) EDS da membrana CBEutta 4,7%.

No caso das membranas luminescentes CBEutta-LI, ocorre uma aparente modificação na superfície da membrana celulose bacteriana, o que pode ser observado na figura 15a, possivelmente causada pela inserção de líquido iônico na CB. O líquido iônico pode estar atuando com um solvente, dissolvendo a membrana de celulose. Observa-se também, como no caso da membrana CBEutta, a formação de aglomerados sobre as fibras, com o aumento da concentração de európio na membrana. As medidas de EDS mostram os elementos constituintes do ligante tta, assim como a presença de átomos de Eu. Este resultado, evidenciam a ocorrência da complexação do íon Eu^{3+} dispersos sobre membrana CBEu na presença do ligante tta e do líquido iônico $[\text{C}_6\text{min}][\text{Tf}_2\text{N}]$, gerando o complexo $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.

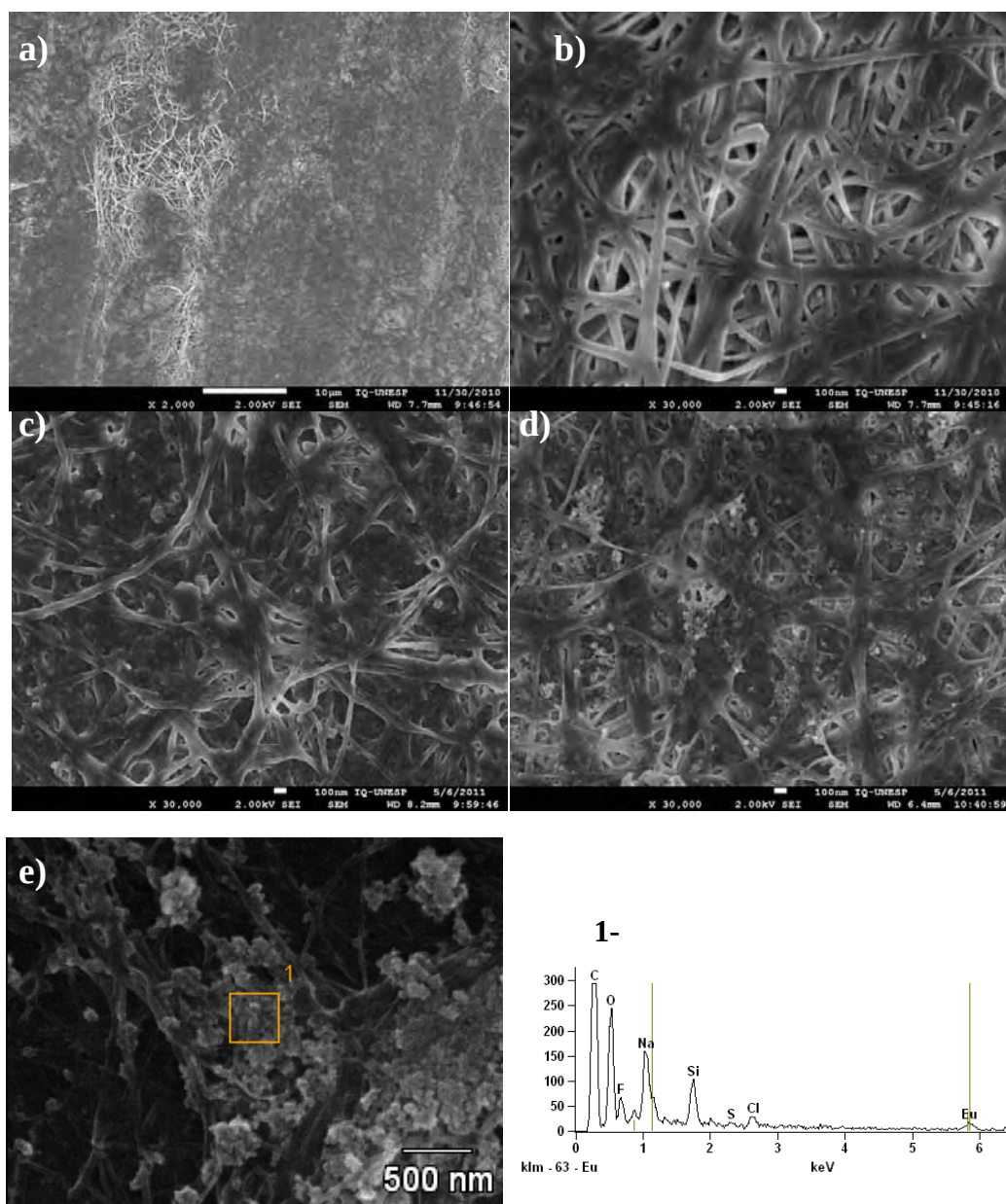


Figura 15- Imagens de MEV utilizando elétrons secundários das membranas CBEutta/liq.iônico: a) e b) CBEutta-LI 1,5%, c) CBEutta-LI 8,2%, d) CBEutta-LI 9,8% e) EDS da membrana CBEutta-LI 9,8%.

4.1.2- Análise Termogravimétrica.

A figura 16 apresenta as curvas Termogravimétricas (TG). As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante e a quantidade de Eu^{3+} presente nas membranas foi estimada através do resíduo da TG.

Os resíduos observados para as amostras CBEutta foram 1,7%, 3,2% e 4,7% . Os resíduos observados para as amostras CBEutta-LI foram 1,5%, 8,9% e 9,8%.

A curva TG da CB apresenta na temperatura entre 80° e 100° C uma perda de massa (aproximadamente 5%) devido à evaporação da água superficial. A degradação térmica de membrana de CB ocorre em duas etapas localizadas aproximadamente nas temperaturas de 330°C e 460°C tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de CO₂ e água ²². Similarmente, as amostras de CBEutta e CBEutta-LI também apresentam curvas de decomposição sobre atmosfera oxidante com uma perda de massa devido a evaporação de água superficial entre 80-100°C e dois eventos de decomposição.

Observa-se, porém, que as membranas luminescentes exibem uma diminuição na estabilidade térmica com o aumento da porcentagem de Eu³⁺. Este comportamento pode ser atribuído a quebra de ligações de hidrogênio e a redução na cristalinidade da CB. Um comportamento muito similar a esse foi demonstrado por Gao et al⁸¹. Os autores relataram uma diminuição na T_{onset} da CB com a incorporação de nanocristais de hidroxiapatita. Recentemente, outro trabalho relatou um comportamento similar, demonstrando a dependência da estabilidade térmica de filmes híbridos à base de CB e com o acréscimo de boehmita na membrana⁷⁹.

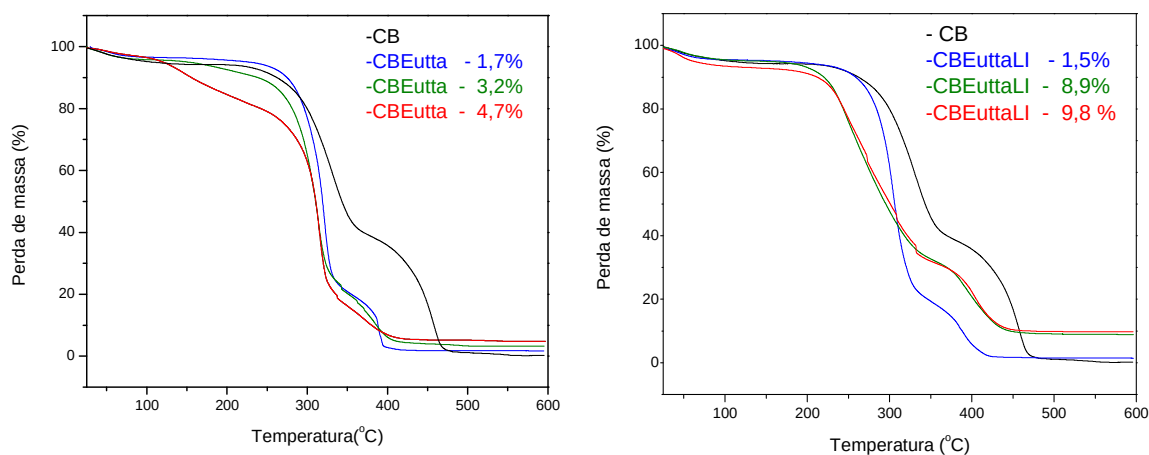


Figura 16- Curvas termogravimétricas: a) Membranas CB e CBEutta 1,7%, CBEutta 3,2% e CBEutta 4,7% ; b) Membranas CB e CB CBEutta-LI 1,5%, CB CBEutta-LI 8,9% e CB CBEutta-LI 9,8%.

4.1.3- Espectroscopia na região do Infravermelho.

A figura 17 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho da CB pura, do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e das membranas CBEutta.

As principais atribuições que caracterizam a CB são: 3500 cm^{-1} - estiramento OH; 2900 cm^{-1} - estiramento CH e estiramento assimétrico CH_2 ; 2700 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 1640 cm^{-1} deformação OH; 1400 cm^{-1} - deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} deformação CH_3 ; 1340 cm^{-1} - deformação OH e $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ deformação CO^{79} .

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é apresentado na figura 17(a). As bandas relacionadas aos modos vibracionais da H_2O são atribuídas à região $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s e $\nu_{as}\text{OH}$). As bandas características do complexo observadas no espectro na tabela 1⁸⁰. A banda em 1605 cm^{-1} caracteriza a formação do complexo, já que esta é deslocada em relação à banda esperada para o TTA livre, mostrando que o a coordenação ocorreu através dos oxigênios da carbonila.

Os espectros de FT-IR das membranas CBEutta revelaram que não houve o surgimento de nenhuma nova banda e que o espectro é formado basicamente pelo somatório das bandas presentes na CB e no complexo. Este resultado corrobora com os resultados de MEV/EDS e confirmam a complexação “in situ” do Eu^{3+} com o ligante tta.

A análise dos espectros mostra que a membrana com menor concentração possui o perfil do espectro da celulose bacteriana pura, porém com o aumento da concentração observa-se o surgimento de bandas característica do complexo, em 1607 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$), em 1508 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$) e 1311 cm^{-1} ($\nu\text{ C-F}_3$). As bandas se encontram deslocadas alguns centímetros em relação ao espectro do complexo, provavelmente devido à interação com do complexo preparado “in situ” com a celulose bacteriana.

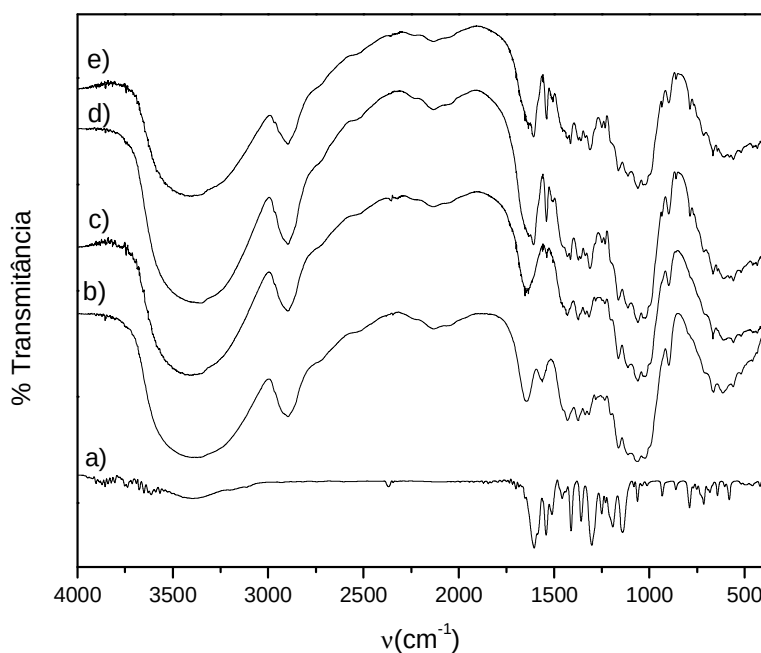


Figura 17- Espectroscopia na região do infravermelho: a) complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ b) membranas de CB c) CBEutta 1,7%, d) CBEutta3,2% e e) CBEutta 4,7%.

Tabela 1 - Frequência das vibrações características do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Vibração	Frequência (cm^{-1})
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1605, 1542
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1510
$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C}=\text{O})$	1458
$\nu(\text{C-F}_3)$	1303, 1138
$\delta(\text{C-H}) + \nu(\text{C}=\text{C})$	1250, 1230
$\delta(\text{CH}_3)$	1410, 1357
$\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{O})$	928
$\nu(\text{C-S})$	642

O espectro do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ é apresentado na figura 18(b). As bandas características do complexo são observadas no espectro na tabela 3⁸⁰. A banda em 1609 cm^{-1} referente ao modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$, caracteriza a formação do complexo e indica a coordenação através dos oxigênios da carbonila, já que esta banda se apresenta deslocada em relação à banda esperada para o TTA livre.

Analisando o perfil dos espectros das membranas verifica-se que a membrana CBEutta-LI 1,7%, com menor concentração de acordo com a curva TG, é similar ao espectro do complexo $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, possuindo bandas características do ligante tta em 1609 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1513 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{C}$), 1415 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$) e 1315 cm^{-1} ($\nu \text{C-F}_3$). Com o aumento da concentração essas bandas diminuem de intensidade ou deixam de ser observadas, indicando uma diminuição na quantidade de complexo formado. Estes resultados aliados aos resultados de MEV/EDS e análise térmica, demonstram que apesar do aumento da concentração de európio nas membranas, a concentração de complexo está diminuindo. Como já discutido anteriormente, a presença do líquido pode ter modificado a estrutura da membrana e possivelmente está também interferindo na complexação dos íons Eu^{3+} com o ligante tta.

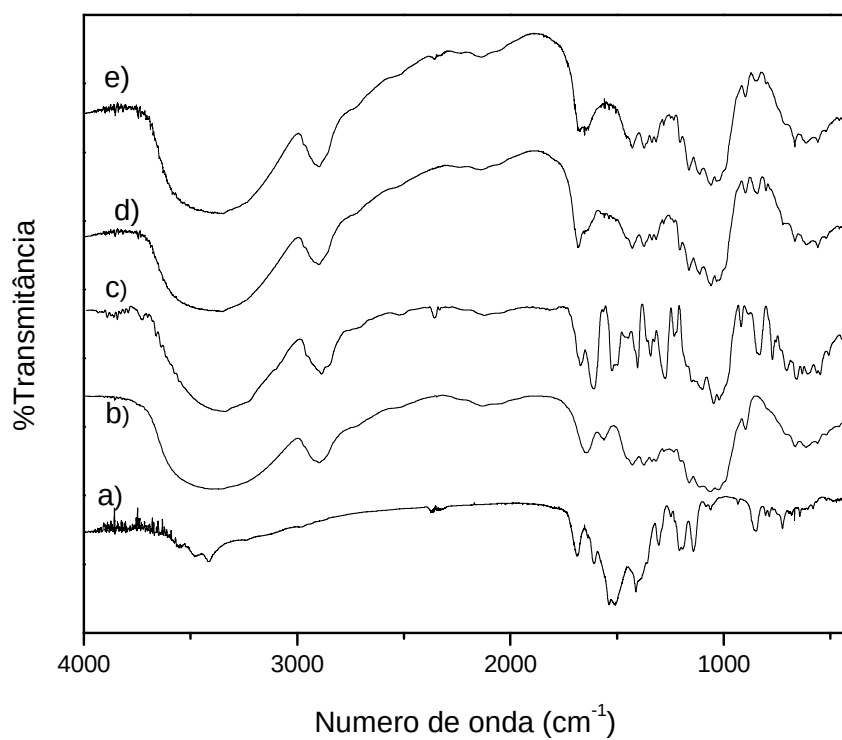


Figura 18- Espectroscopia na região do infravermelho: a) membrana de CB, b) complexo $[C_6min][Eutta_4]$, c) CBEutta-LI 1,5%, d) CBEutta-LI 8,2% e e) CBEutta-LI 9,8%.

Tabela 2- Freqüência das vibrações características do complexo $[C_6min][Eu(tta)_4]$.

Vibração	Freqüência (cm^{-1})
$\nu(C=O)$	1686,1609, 1542
$\nu(C=C)$	1509
$\nu(C-F_3)$	1308, 1141
$\delta(C-H) + \nu(C=C)$	1250
$\delta(CH_3)$	1413, 1353
$\nu(C=C + C=O)$	935
$\nu(C-S)$	643

4.1.3- Espectroscopia de espalhamento Raman.

Foram realizadas medidas de espalhamento Raman do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, da CB pura e das membranas CBEu e CBEutta, os espectros podem ser observados na figura 19.

As principais bandas que caracterizam a CB: na região de $600\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ em que as vibrações predominantes se referem aos modos vibracionais δ (CCC), δ (CCO) δ (COC), δ (CO), τ (COH).; a região de $1.150\text{ cm}^{-1} - 1.120\text{ cm}^{-1}$ que as principais vibrações se referem aos modos vibracionais (CH_2) , δ (HCC), δ (HOC), δ (COH) ν (CC), ν (CO) e em 896 cm^{-1} que se deve aos modos vibracionais δHCC e δHCO ⁷⁹.

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tem como principais bandas 1517 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{C}$), 1447 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H} + \nu\text{ C=O}$), 1361 cm^{-1} ($\nu\text{ C-F}_3$) e 940 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{C} + \text{C=O}$). Outras atribuições podem ser encontradas na tabela 3⁸⁰.

Os resultados obtidos a partir da espectroscopia de espalhamento RAMAN das membranas híbridas CBEutta apresentaram contribuições da celulose bacteriana e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. As bandas características do complexo em 1447 cm^{-1} ($\delta\text{ C-H} + \nu\text{ C=O}$), 1361 cm^{-1} , ($\nu\text{ C-F}_3$) e 938 cm^{-1} ($\nu\text{ C}=\text{C} + \text{C=O}$) se intensificam com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Os resultados evidenciam a formação do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_n$ na matriz de CB e concordam com os resultados de IFRT e MEV/EDS discutidos anteriormente.

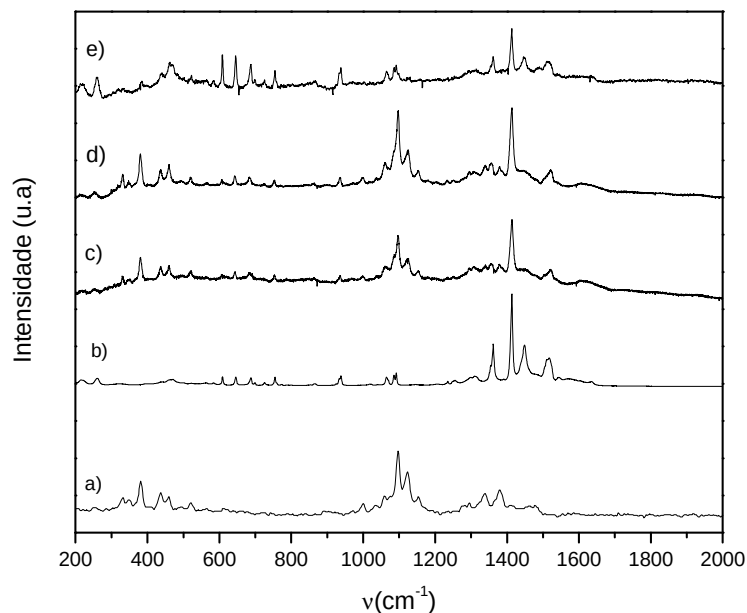


Figura 19. Espectros de Espalhamento Raman : a) CB, b) complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, c) CBEutta 1,7%, d) CBEutta 3,2% e e) CBEutta 4,7%.

4.1.3- Luminescência.

A figura 20 e, 21 e 22 apresentam respectivamente os espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento da luminescência das membranas CBEu, CBEutta 4,7% e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A presença dos íons európio na amostra CBEu e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_n$ na amostra CBEutta foi evidenciada pelos estudos de luminescência das membranas. A figura 20a apresenta bandas de excitação estreitas referentes às transições eletrônicas do íon Eu^{3+} disperso na CB, (transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$ 320nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 360nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ 380nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 394nm, e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 464nm). Já o espectro de emissão, figura 21a, da membrana CBEu apresenta as bandas relativas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (580, 590, 613, 650 e 699nm, respectivamente), uma característica interessante desse espectro de emissão é o desdobramento das transições, consequência de um campo cristalino relativamente forte.

No espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, figura 20c, observa-se bandas largas excitação referentes transições do ligante $\text{tta } \pi \rightarrow \pi^*$ no anel contendo enxofre (325 nm)

e nas carbonilas do sistema β -dicetônico (aproximadamente 380 nm). Estas bandas são atribuídas ao processo de absorção do ligante seguida pela transferência de energia para os níveis do estado excitado do íon Eu^{3+} que posteriormente através decaimentos não radiativos populam o nível emissor $^5\text{D}_0$. Este processo é conhecido como efeito antena, além das bandas largas de excitação referentes às transições do ligante, observa-se ainda uma banda estreita de baixa intensidade em 464nm referente à transição do íon Eu^{3+} , $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$. A proporção entre as intensidades relativas das bandas largas do ligante e as bandas intrínsecas do íon metálico dá uma idéia da eficiência do efeito antena^{12,27}.

O espectro de emissão da membrana complexo, figura 21c, apresenta as bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (579, 589, 611, 651 e 698nm, respectivamente). A transição de mais alta intensidade é dominada pela transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 611nm.

O espectro de excitação da membrana CBEutta, figura 20b, caracteriza a formação de complexo entre os íons Eu^{3+} e os ligantes tta. As bandas estreitas de excitação da membrana CBEu dão lugar as bandas largas de excitação, similares as observadas no espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Neste caso, porém, somente as bandas largas na região do UV são observadas. A banda estreita da transição f-f do íon Eu^{3+} não é mais observada o que caracteriza que o efeito antena do ligante do complexo na matriz de celulose bacteriana é mais eficiente do que no complexo puro.

O espectro de emissão da membrana CBEutta, figura 21c, mostra se muito similar ao espectro de emissão do complexo puro, apresentando bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (579, 589, 611, 651 e 698nm, respectivamente). O deslocamento e alargamento das bandas em relação ao complexo puro evidenciam a interação do complexo com a matriz de celulose bacteriana, resultado esperado e que concorda com a análise dos resultados de tempo de vida e de eficiência quântica.

A figura 22 mostra as curvas de decaimento da luminescência, as curvas foram obtidas através do monitorando a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e excitação em 375nm. A formação do complexo foi corroborada pelas medidas de tempo de meia vida para o estado excitado $^5\text{D}_0$; na amostra CBEu o tempo de meia vida observado foi de 0,12ms, já para a amostra CBEutta 4,7%, o tempo de meia vida foi de 0,48 ms, os tempos de vida das demais amostras, assim como a eficiência quântica para as amostras CBEutta podem ser observados na tabela 3.

Os tempos de vida e a eficiência quântica observados para as amostras CBEutta se mostraram maiores que o tempo de vida do complexo puro (0,27ms), indicando processos radiativos mais eficazes, possivelmente devido a uma diminuição na quantidade de moléculas de H₂O na esfera de coordenação do complexo, pois a alta energia de vibração O-H é muito eficiente como supressor de luminescência dos lantanídeos. Esse resultado concorda com outros sistemas poliméricos e híbridos orgânicos-inorgânicos^{12-27,32-33} contendo complexos de európio β -dicetonados, estes estudos sugerem que a complexação do Eu³⁺ com as moléculas de H₂O são substituídas pela interação com os átomos de oxigênio da matriz.

Na tabela 3 podemos observar que o tempo de vida e a eficiência quântica aumentam com o aumento da concentração, um importante aumento é observado na membrana CBEutta 4,7% (41%) em contraste com a eficiência quântica do complexo puro (26%) .

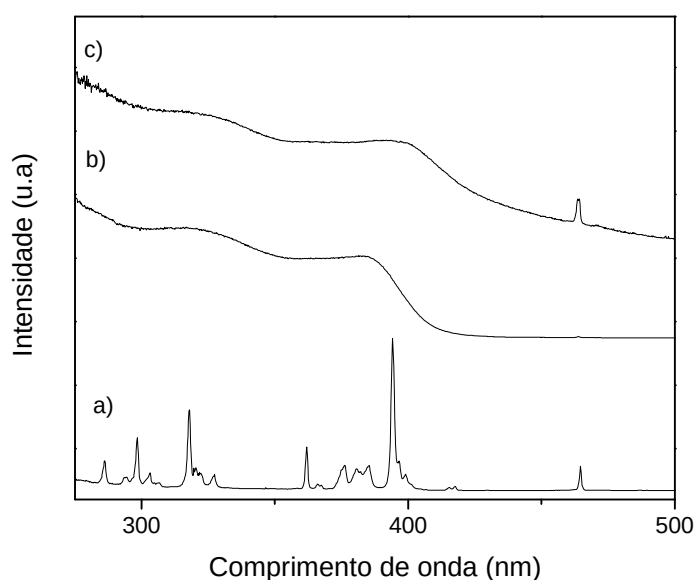


Figura 20. Espectros de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: a) CBEu, b)CBEutta e c) [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

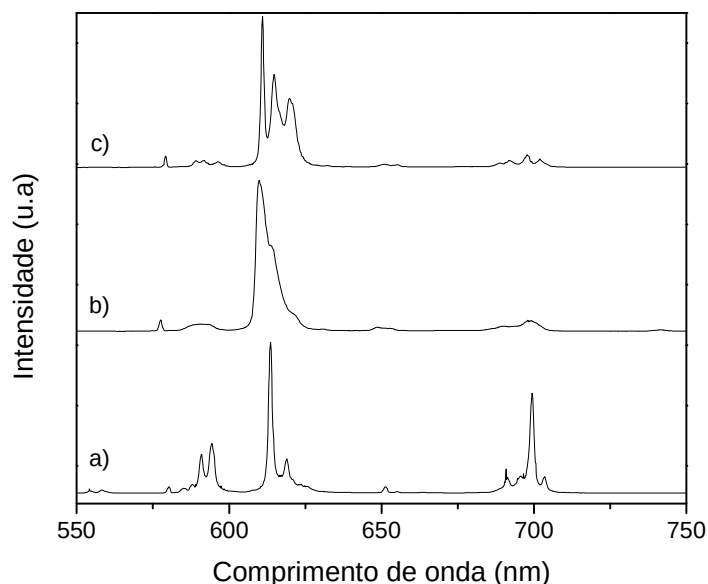


Figura 21. Espectros de emissão sob excitação a 375 nm: a) CBEu, b)CBEutta e c) [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

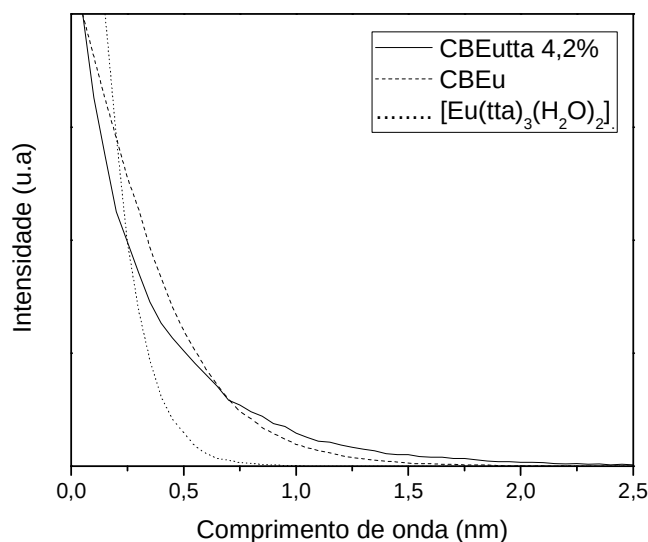


Figura 22. Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e excitação em 375nm: a) CBEu, b)CBEutta e c) [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

Tabela 3. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) das membranas CBEutta e do complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂:

Amostra	τ (ms)	η (%)
[Eu(tta) ₄ (H ₂ O) ₂]	0,27	26
CBEutta 1,7%	0,34	30
CBEutta 3,2%	0,41	29
CBEutta 4,7%	0,48	41

A figura 23, 24 e 25 apresentam respectivamente os espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento da luminescência das membranas CBEu, CBEutta-LI 1,5% e do complexo [C₆min] [Eu(tta)₄].

A figura 23c apresenta o espectro de excitação do complexo [C₆min] [Eu(tta)₄]. O espectro apresenta duas bandas largas excitação na região do UV referentes transições do ligante tta $\pi \rightarrow \pi^*$ no anel contendo enxofre (325 nm) e nas carbonilas do sistema β -

dicetônico (aproximadamente 385 nm). Observa-se ainda uma banda estreita de baixa intensidade em 464nm referente à transição do íon Eu^{3+} , ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$.

O espectro de emissão do complexo $[\text{C}_6\text{min}] [\text{Eu}(\text{tta})_4]$, figura 24c, apresenta as bandas relativas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, (580, 595, 612, 651 e 701nm, respectivamente). A transição de mais alta intensidade é dominada pela transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em torno de 612nm.

O espectro de excitação da membrana CBEutta-LI 1,5%, figura 23b, caracteriza a complexação “in situ” entre os íons Eu^{3+} e os ligantes tta. Como no caso da membrana CBEutta, as bandas estreitas de excitação da membrana CBEu dão lugar as bandas largas de excitação, similares as observadas no espectro de excitação do complexo puro. Neste caso, também, a proporção entre as intensidades relativas das bandas largas do ligante e a banda referente à transição do íon Eu^{3+} , ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 464nm, é maior quando comparada com o complexo puro, o que demonstra que a o efeito antena do complexo é mais eficiente quando este está incorporado na matriz de CB. O mesmo comportamento foi observado recentemente por Caiut et. al.¹² que demonstrou o aumento da eficiência do efeito antena de complexos de európio β -dicetonados quando incorporados em membranas de celulose bacteriana.

Na figura 24b podem ser observados o espectro de emissão da amostra CBEutta-LI 1,5%. A semelhança entre os espectros de emissão confirma que complexo $[\text{C}_6\text{min}] [\text{Eu}(\text{tta})_4]$ assim como as medidas de tempo de vida para o estado excitado ${}^5\text{D}_0$ confirma que complexo $[\text{C}_6\text{min}] [\text{Eu}(\text{tta})_4]$ (figura 25); o tempo de vida observado da amostra CBEutta-LI 1,5% (0,46 ms) é similar ao tempo de vida do complexo puro (0,47ms). Os tempos de vida das demais amostras, assim como os valores de eficiência quântica podem ser observados na tabela 4.

Analisando a tabela 4 observar-se que a eficiência quântica das amostras CBEutta-LI 1,5% (49%) e CBEutta-LI 8,2% (46%) um são próximos a eficiência quântica do complexo puro (47%), porém a amostra CBEutta-LI 9,8% apresenta um tempo de vida menor e uma significativa diminuição da eficiência quântica (26%) . Como já havia sido discutido nos resultados de espectroscopia de na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, sugere-se que a presença do líquido iônico na membrana está interferindo na formação do complexo.

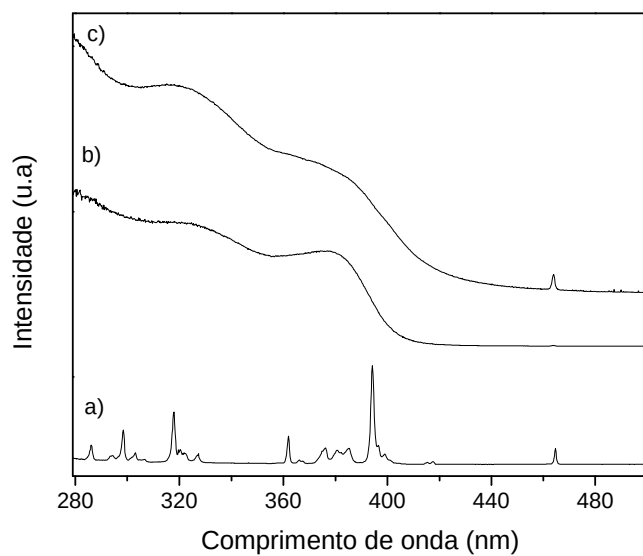


Figura 23. Espectros de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: a) CBEu, b) CBEutta-LI 15% e c) $[C_6min] [Eu(tta)_4]$.

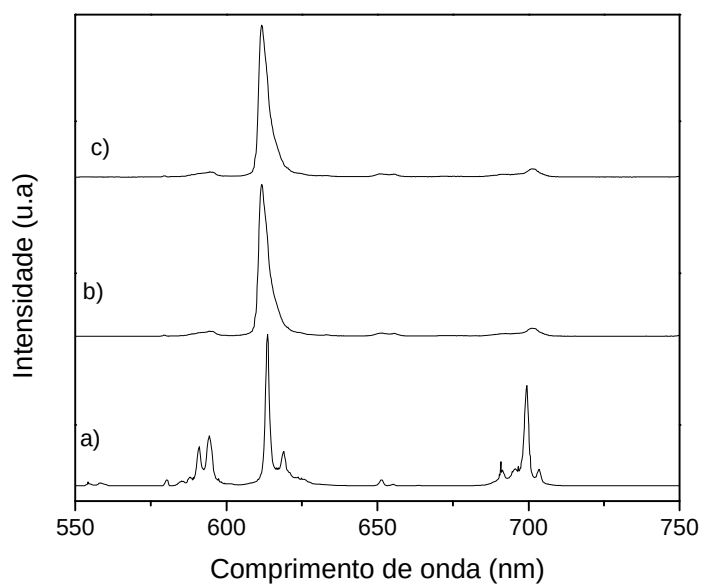


Figura 24. Espectros de emissão sob excitação a 375 nm: a) CBEu, b) CBEutta-LI 1,5% e c) $[C_6min] [Eu(tta)_4]$.

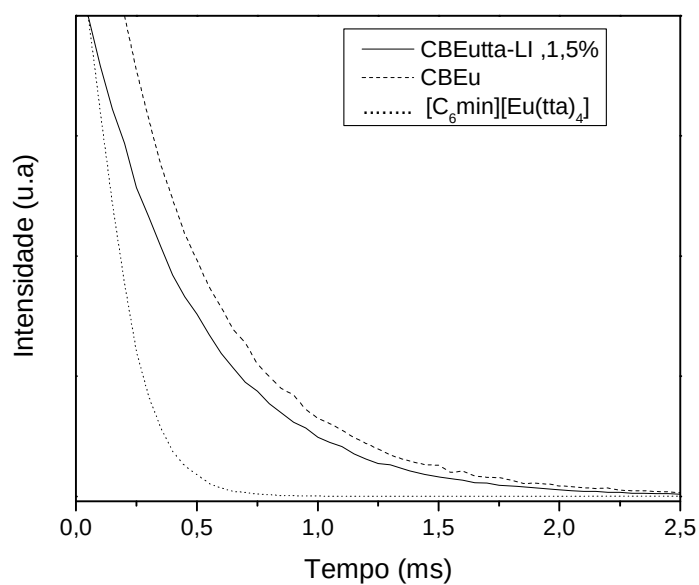


Figura 25. Curvas de decaimento monitorando a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e excitação em 375nm: a) CBEu, b) CBEutta-LI 1,5% e c) $[C_6min][Eu(tta)_4]$.

Tabela 4. Tempo de vida experimental (τ) e rendimento quântico (η) das membranas CBEutta-LI e do complexo $[C_6min][Eu(tta)_4]$.

Amostra	τ (ms)	η (%)
$[C_6min][Eu(tta)_4]$	0,47	47%
CBEutta-LI 1,5%	0,46	49%
CBEutta-LI 8,2%	0,45	46%
CBEutta-LI 9,8%	0,42	26%

4.2 - Colóides metálicos.

4.2.1 - Preparação e caracterização das nanopartículas esféricas de ouro e prata.

A figura 26 mostra o espectro de UV-VIS da solução coloidal de ouro, assim como uma imagem da mesma. A coloração vermelho apresentada pela solução de nanopartículas de ouro (NEAu) é atribuída à banda de ressonância de plasmon, que pode ser observada no espectro de UV-VIS que possui uma banda de absorção com máximo de absorção em 515nm. A banda de absorção observada é característica de nanopartículas esféricas de ouro. A morfologia das nanopartículas foi comprovada através de microscopia eletrônica de transmissão, figura 27, que mostra as nanopartículas com forma preferencialmente esférica. A distribuição de tamanho das partículas pode ser observada na figura 27c, o tamanho médio do diâmetro das partículas é 5,5nm.

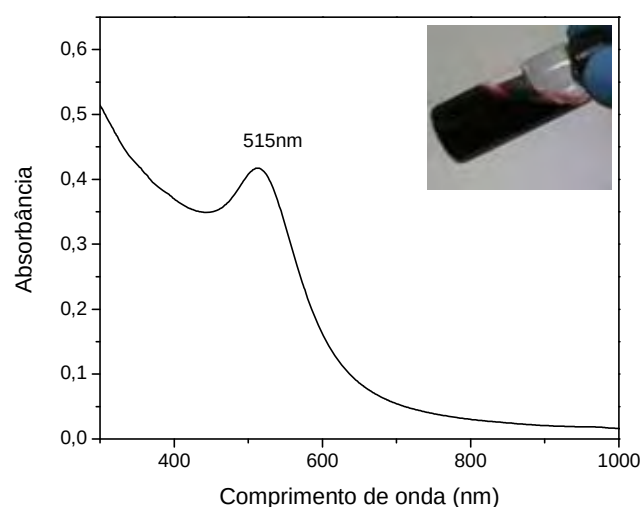


Figura 26: Espectro de UV-vis das nanopartículas esféricas de ouro; Imagem da suspensão de nanopartículas de ouro.

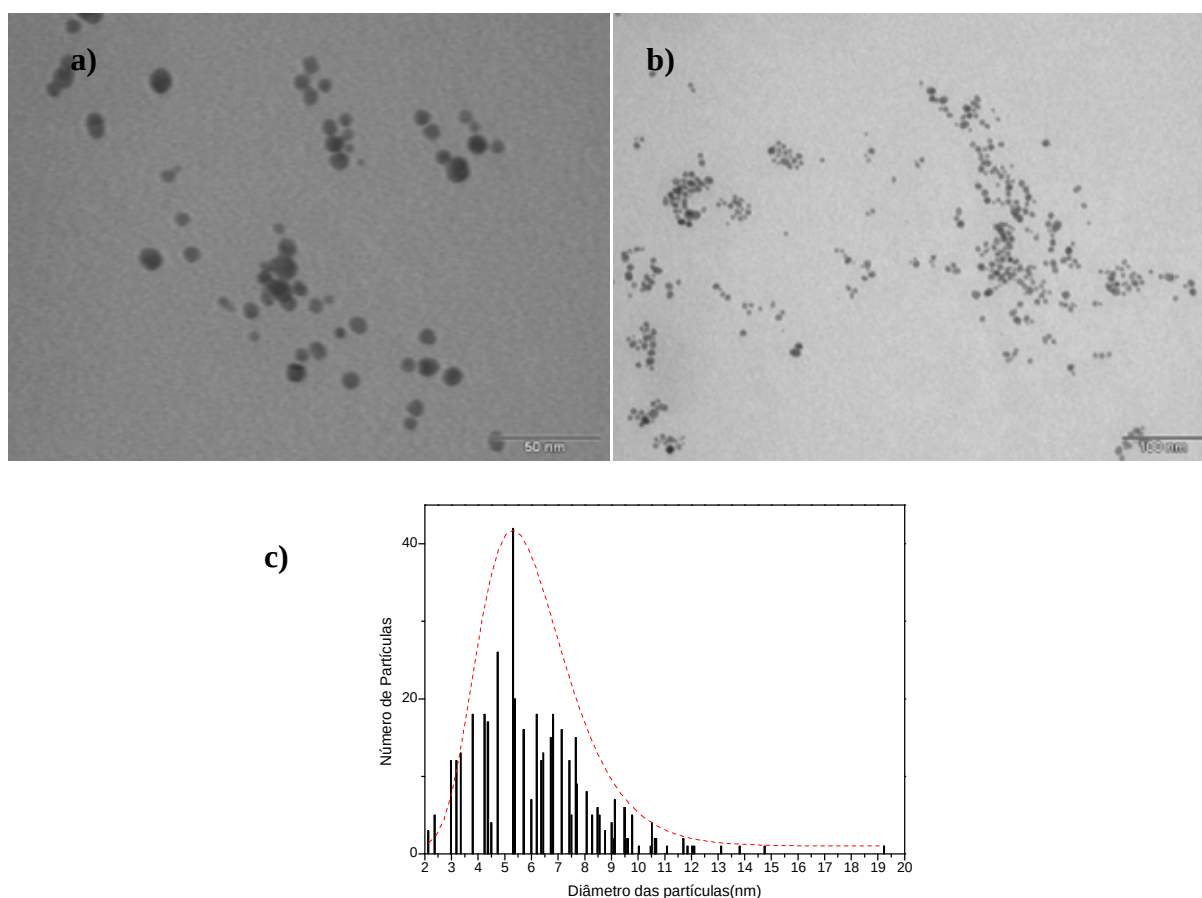


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da solução coloidal das nanopartículas esféricas de ouro. a) e b) Nanopartículas de ouro; c) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de ouro referente à figura 27b.

A solução coloidal de prata preparada apresentou coloração amarela. A coloração da solução de AgNP é atribuída à banda de ressonância de plasmon, que pode ser observada no espectro de UV-vis, figura 28. O espectro possui uma banda de absorção estreita ao redor de 400nm. A morfologia da partícula pode ser observada nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na figura 29, que apresenta nanopartículas de prata esféricas com larga distribuição de tamanhos com diâmetro médio de aproximadamente 20nm.

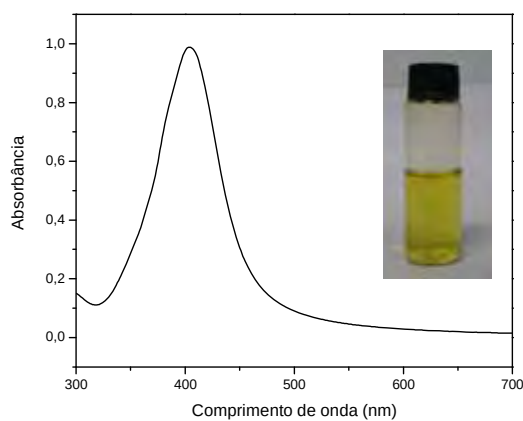


Figura 28: Espectro de UV-vis das nanopartículas esféricas de prata.

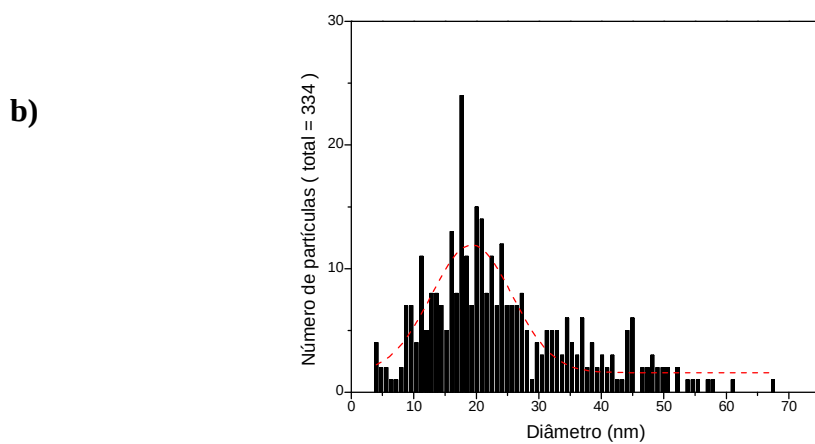
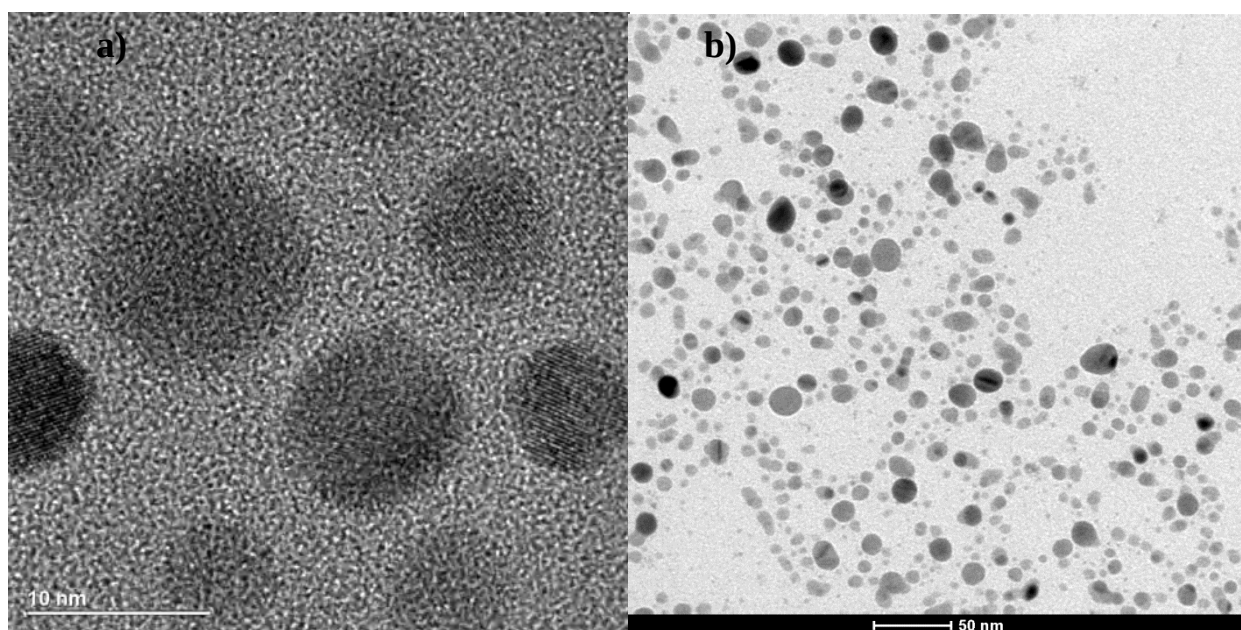


Figura 29: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da solução coloidal das nanopartículas esféricas de prata. a) e b) Nanopartículas de prata; c) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de prata referente à figura 29b.

4.2.2 - Caracterização das nanopartículas de Au, Ag e bimetálicas de Au-Ag utilizando pectina como agente estabilizante.

As pectinas são um dos principais componentes da parede celular primária das plantas e engloba uma gama de polissacarídeos ricos em ácido D-galacturônico. A pectina apresenta uma estrutura complexa composta predominantemente de unidades esterificadas do ácido D-galacturônico (D-galA) ligadas através de ligação glicosídica α -(1 $\rightarrow$ 4). Os grupos ácidos ao longo da cadeia encontram-se esterificados com grupos metoxilas nos materiais naturais. Apresenta uma proporção de 1 a 4% de unidades de L-rhamnose (Rha) unidas através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 2) que interrompem a cadeia principal (fig.19).

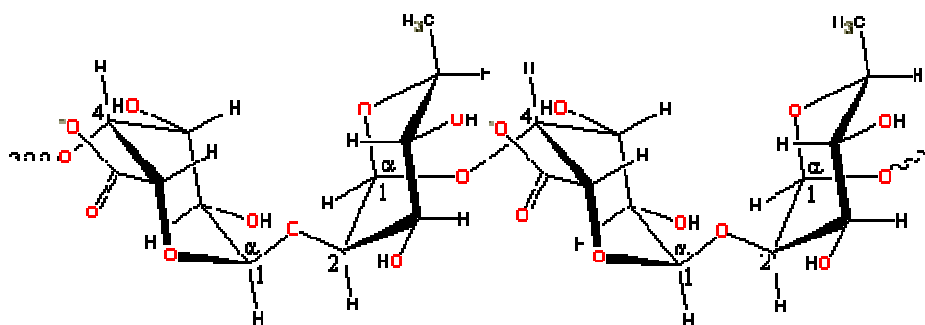


Figura 30. Representação simplificada da estrutura da pectina. Unidades de do ácido D-galacturônico e de L-rhamnose unidas através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 2).

Estudos recentes relatam uma grande variedade de polímeros associados às nanopartículas e atuando como agentes estabilizantes formando uma camada protetora conhecida como camada passivadora, prevenindo a aglomeração das partículas, assim como atua em um importante papel no controle do tamanho e forma das nanopartículas⁵⁴.

A estabilização de partículas de metais coloidais com o uso de polímeros depende da funcionalização das partículas que pode ocorrer devido à presença de grupos ligantes, iônicos ou grupos químicos com forte interação com os metais em questão. Os grupos carbonilas das unidades do ácido D-galacturônico na pectina podem funcionar como bons ligantes e, portanto interagir de forma eficiente com metais.

Diferentes razões molares Au/Ag foram utilizadas na síntese das nanopartículas (0:1, 0.25: 0.75, 0.5 : 0.5, 0.75 : 0.25 e 1 : 0) estas foram denominadas respectivamente como NPAu, NPAuAg1:3, NPAuAg 1:1, NPAuAg 3:1 e NPAg. As suspensões coloidais exibiram diferentes colorações, as quais podem ser observadas na figura 31. Enquanto as dispersões de

nanopartículas de prata e de ouro exibiram coloração amarelo e rosa respectivamente, as demais composições resultaram em colorações intermediárias.

É conhecido que as bandas de superfície de plasmon são características para nanopartículas metálicas e nanopartículas de ligas metálicas. Para nanopartículas formadas por núcleo-casca o espectro de UV-VIS possui duas bandas de absorção de plasmon de superfície de as intensidades individuais das bandas dependem da composição inicial de íons do metal⁴⁷. Uma situação similar é encontrada para uma dispersão contendo distintas nanopartículas de ouro e de prata ao invés de homogêneas partículas bimetálicas⁶².

Nos espectros de UV-vis da figura 32a, observa-se somente uma única banda para cada suspensão coloidal. Os máximos de absorção variam entre as bandas das nanopartículas de prata, em 410nm, e das nanopartículas de ouro em 530nm, indicando que a formação de nanopartículas de composições intermediárias dos dois metais. É esperado que um sistema de partículas bimetálicas o máximo de absorção de plasmons de superfície deve estar linearmente relacionado com a composição da liga. O gráfico do máximo de absorção versus a fração Au é apresentado na figura 32 b. O gráfico demonstra uma relação linear entre a fração molar de Au e o máximos de absorção das nanopartículas, resultado que corrobora com os espectros de UV-VIS sugerindo que a formação de partículas mistas dos dois metais Au e Ag.



Figura 31- Imagens das suspensões coloidais estabilizadas com pectina: a) NPAg, b)NPAuAg 1:3, c) NPAuAg 1:1, d) NPAuAg 3:1 e e) NPAu.

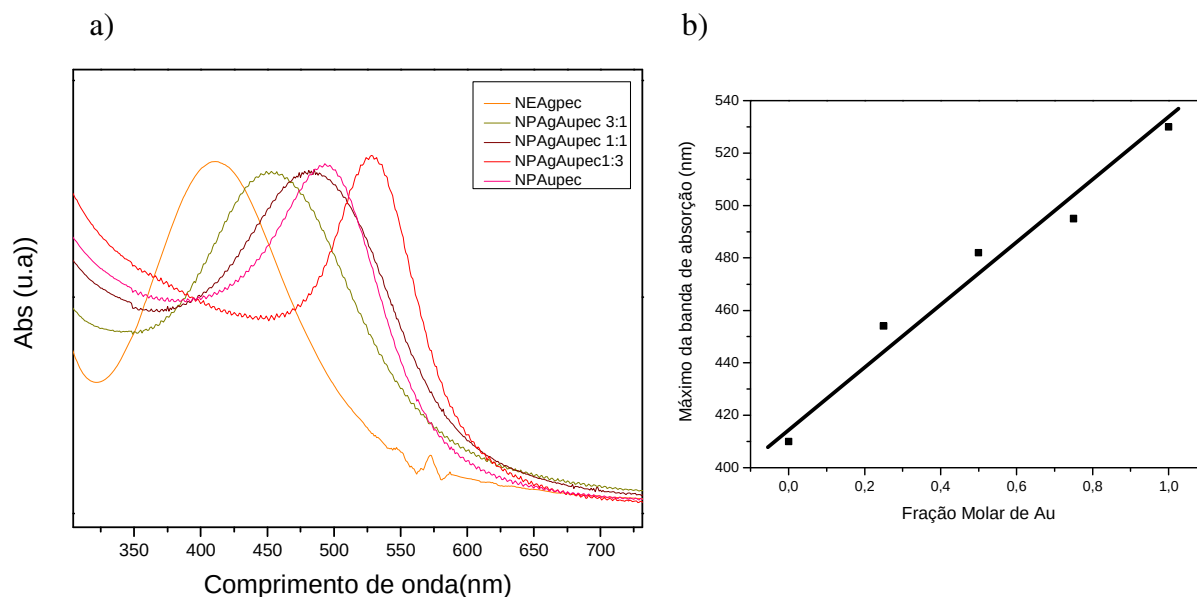


Figura 32: a) Espectro de UV-vis das soluções coloidais NPAu, NPAuAg1:3, NPAuAg 1:1, NPAuAg 3:1 e NPAg. b) Gráfico do máximo de absorção versus a fração Au.

Com intuito de verificar a morfologia das soluções coloidais sintetizadas foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A figura 33 mostra as micrografias das nanopartículas de ouro, observa-se que a morfologia das partículas é aproximadamente esférica. O tamanho médio observado das NPAu foi aproximadamente 20nm (fig. 33c). A figura 33 d apresenta a difração de elétrons das partículas. As distâncias interplanares obtidas na imagem de difração de elétrons foram 0.2353 nm, 0.2025 nm, 0.1446 nm e 0.1234 nm esses valores são compatíveis com os seguintes planos, (111), (200), (220) e (113) característicos da estrutura cúbica de face centrada do ouro⁸².

As micrografias das nanopartículas de prata podem ser observadas na figura 34. A morfologia das partículas também é aproximadamente esférica e uma larga distribuição de tamanhos é observada, sendo o tamanho médio das partículas de 19 nm (fig.34d).

As nanopartículas NPAuAg 1:3, NPAuAg 1:1 e NPAuAg 1:3 podem ser visualizadas nas imagens de MET da figura 35, 36 e 37 respectivamente. Observa-se que mistura dos dois metais (Ag e Au) na síntese não modifica o formato das nanopartículas em relação as suspensões coloidais dos metais puros. Observa-se, porém uma diminuição no diâmetro das partículas. Analisando as micrografias da figura 35 observa-se que as partículas NPAuAg 1:3, apresentam diâmetro de aproximadamente 17 nm, enquanto as NPAuAg 1:1 e 1:3 apresentaram tamanho médio, 4 nm e 15 nm (fig. 36c e 37c). A difração de elétrons das partículas NPAuAg 1:1 e NPAuAg 1:3 são apresentadas nas figuras 36 d e 37d

respectivamente. As distâncias interplanares obtidas na imagem de difração de elétrons foram 0.2350 nm, 0.2038 nm, 0.1450 nm e 0.1230 nm esses valores são compatíveis com os seguintes planos, (111), (200), (220) e (113) característicos da estrutura cúbica de face centrada dos metais Ag e Au⁸².

A figura 36 mostra a medida de dispersão em energia de Raio x (EDS) das partículas NPAuAg 1:1. O EDS apresenta picos tanto do elemento Au como Ag. Esse resultado corrobora com os resultados de UV-VIS, e sugere a formação de partículas bimetálicas.

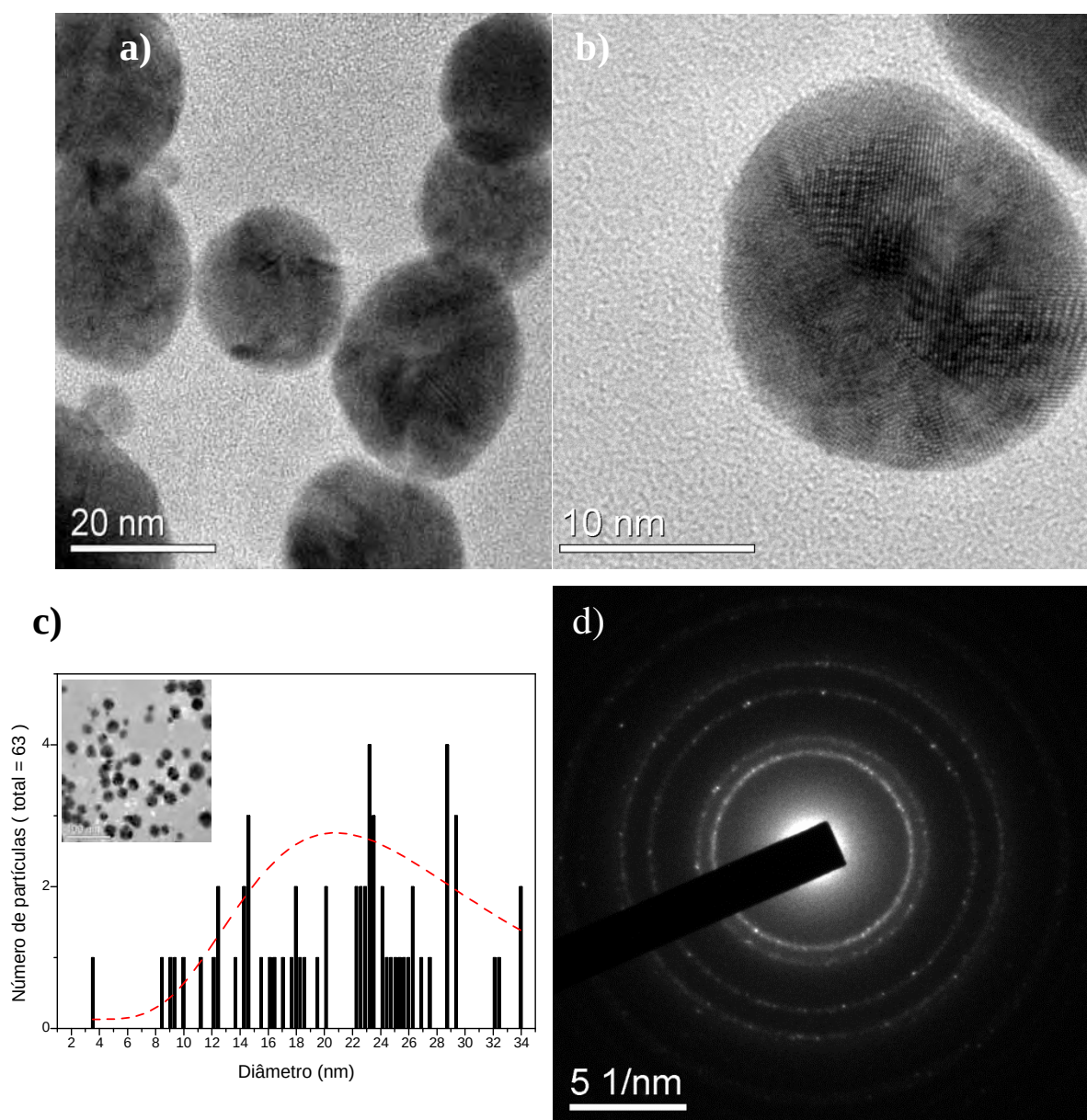


Figura 33: a-b) Imagens de MET das NPAu c) Distribuição de tamanho das NPAu e d) Difração de elétrons das NPAu.

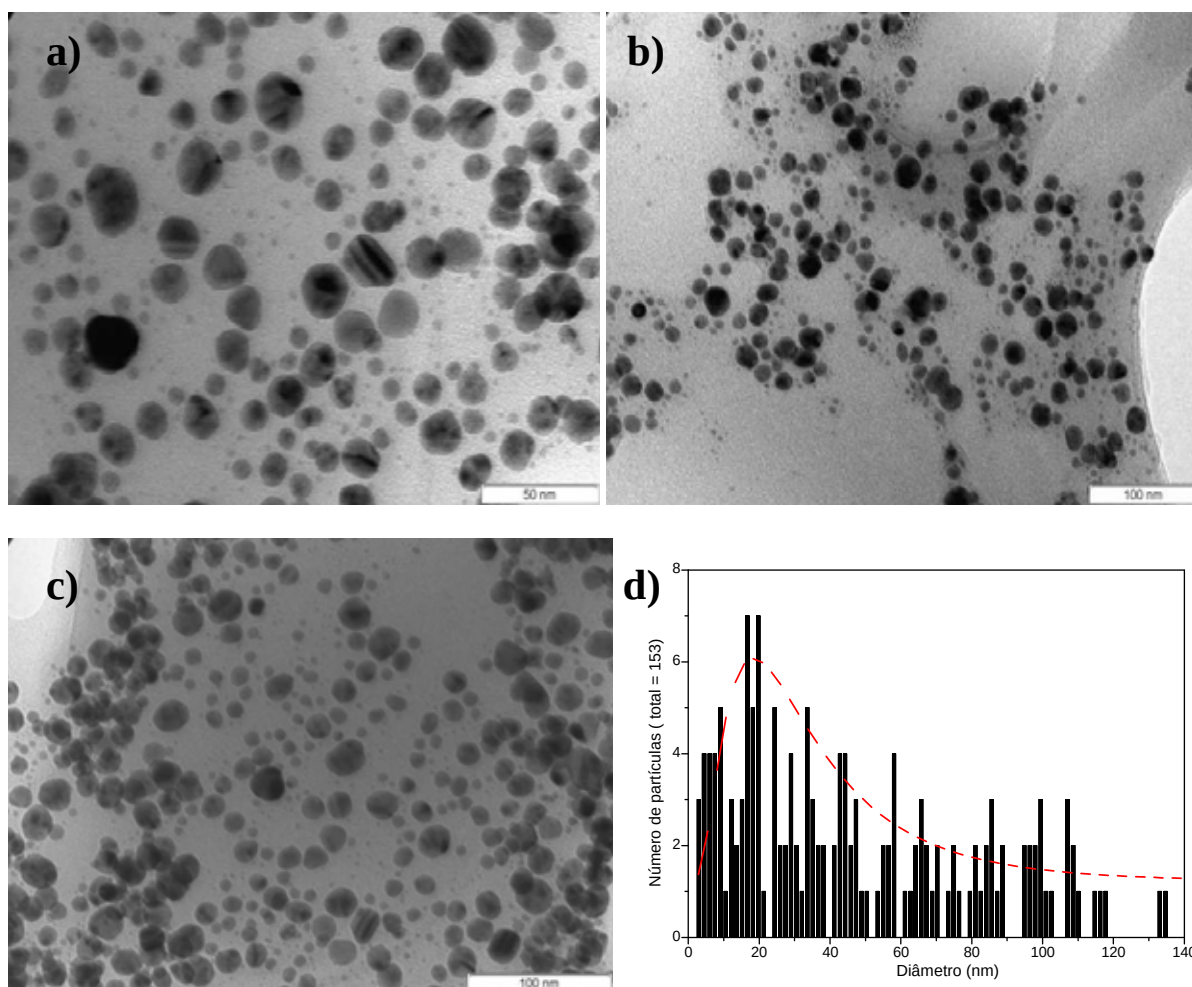


Figura 34 : a-c) Imagens de MET das NPAg d) Distribuição de tamanho das partículas referente à imagem a).

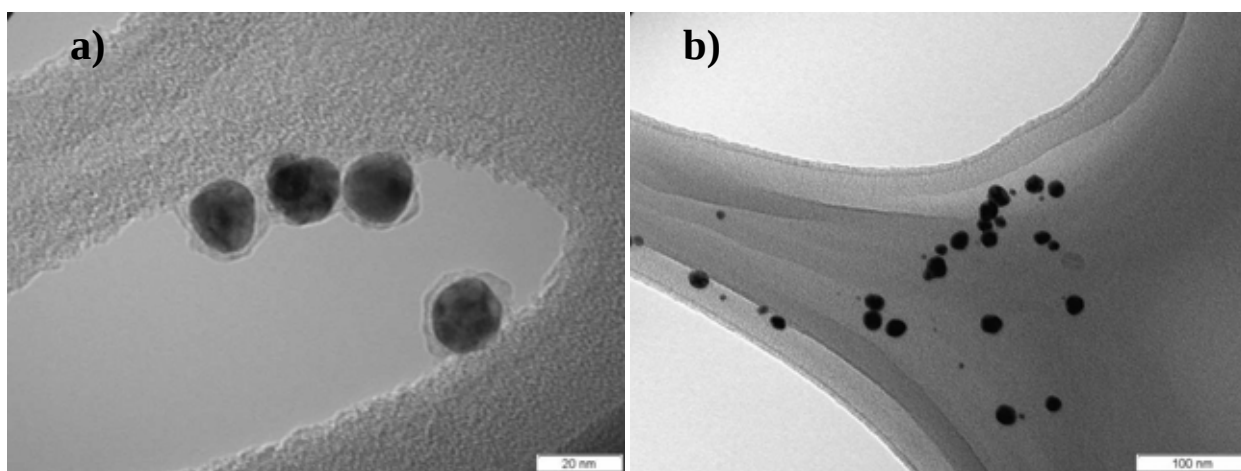


Figura 35: a-b) Imagens de MET das NPAuAg 1:3.

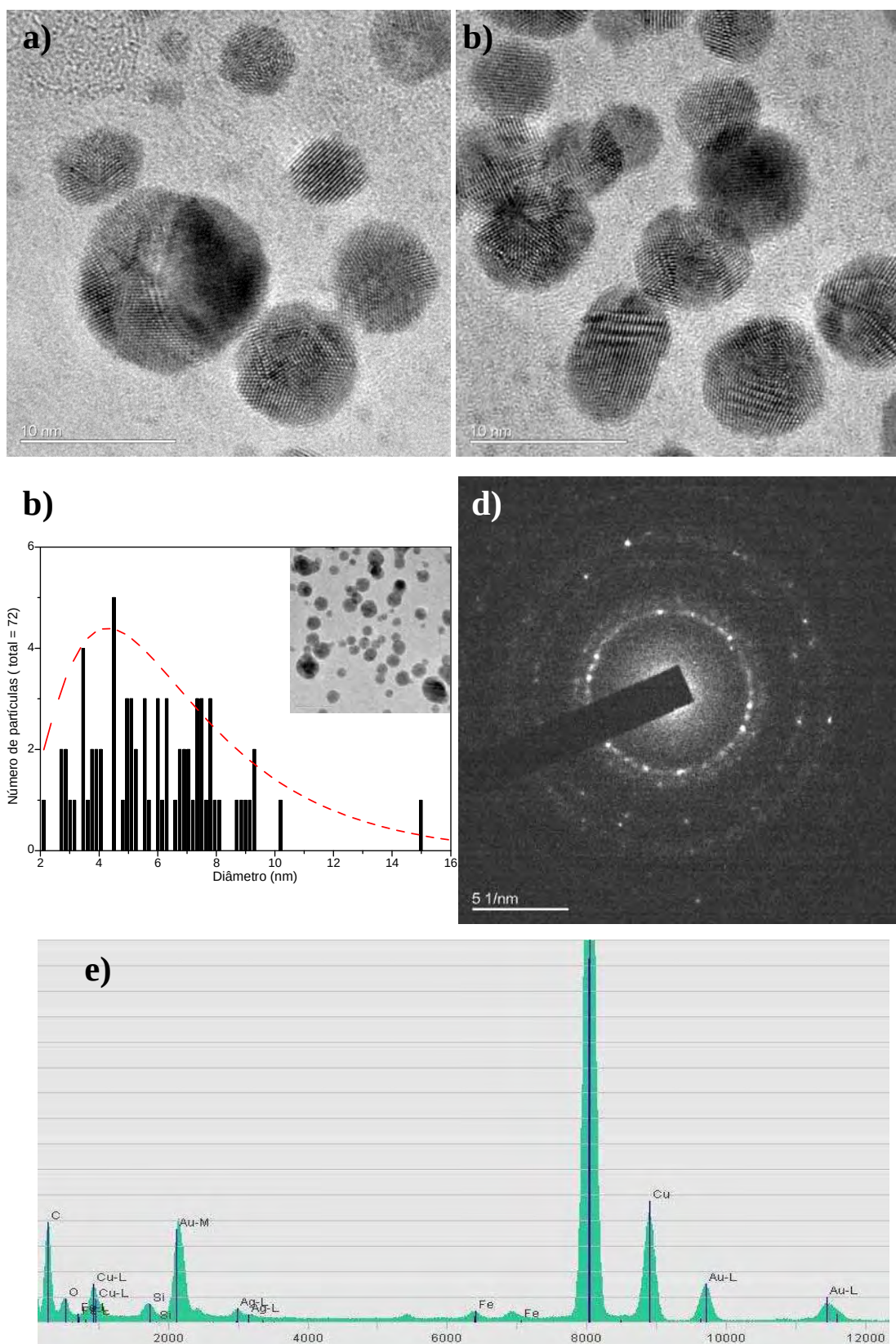


Figura 36: a-b) Imagens de MET das NPAuAg1:1, c) Distribuição de tamanho das partículas, d) Difração de elétrons das partículas, e) EDS referente a imagem a).

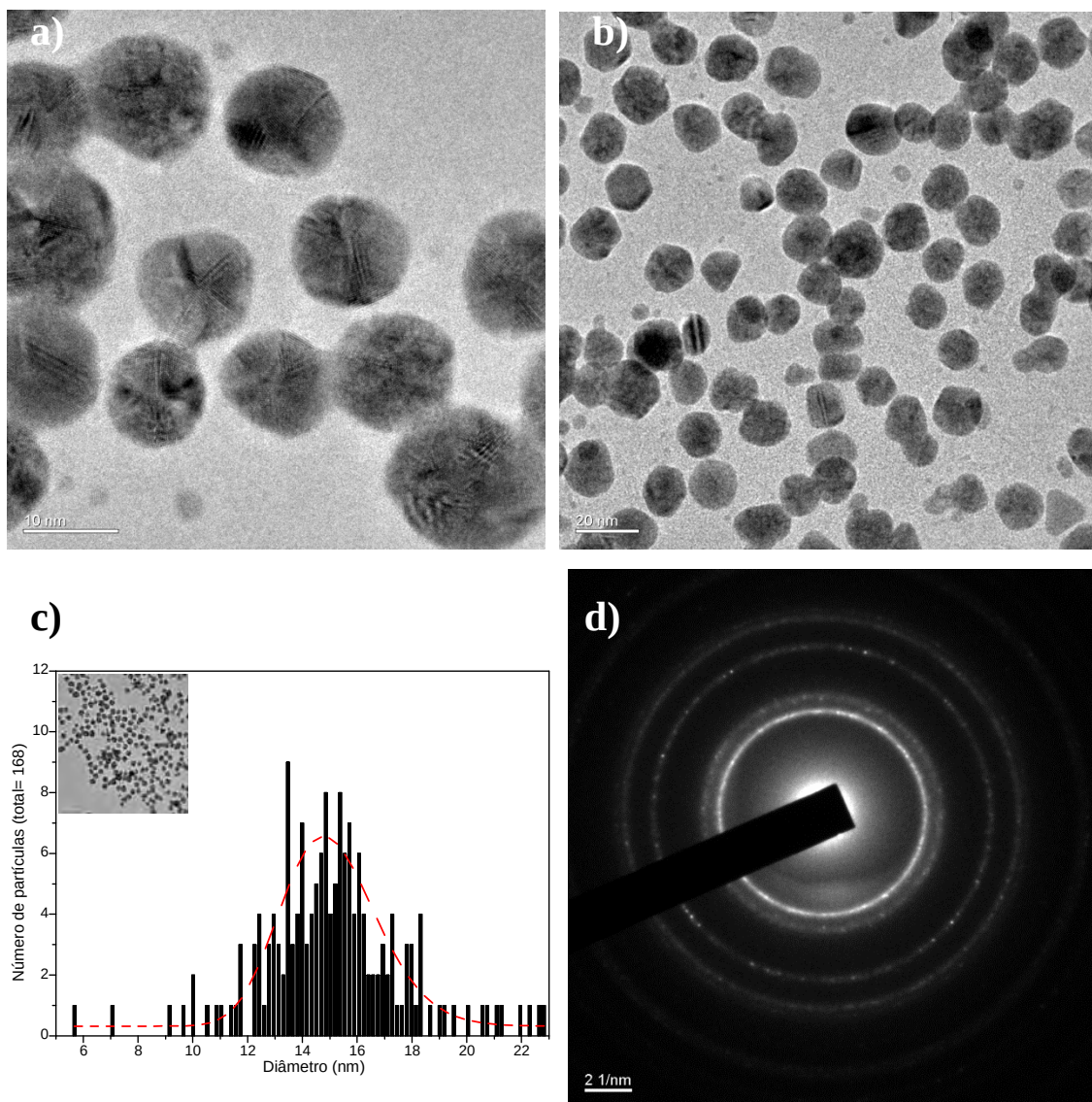


Figura 37: a-b) Imagens de MET das NPAuAg 3:1 c) Distribuição de tamanho das partículas , d) Difração de elétrons das partículas.

4.3 – Compósitos baseados em celulose bacteriana e colóides metálicos.

4.3.1 – Caracterização dos compósitos baseados em celulose bacteriana e nanopartículas esféricas de Au e Ag .

Membranas de CB contendo as nanopartículas de prata e ouro foram preparadas gerando as amostras CBNEAu e CBNEAg respectivamente.

Com intuito de analisar a morfologia das membranas foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 38. Analisando as imagens 38(a) e 38 (c),

pode-se verificar que a estrutura fibrosa da celulose bacteriana foi mantida e que as nanopartículas se encontram dispersas de forma homogênea pela matriz, pois a não é observado à presença de aglomerados. Na mesma região das imagens 38(a) e 38(c), utilizando o efeito de retro-espalhamento, foram obtidas as imagens 38(b) e 38(d), mostrando a dispersão nanopartículas pela matriz de celulose. Observa-se também que conjuntos de partículas muito próximas indicando que elas tendem a coalescer quando inseridas na membrana de CB.

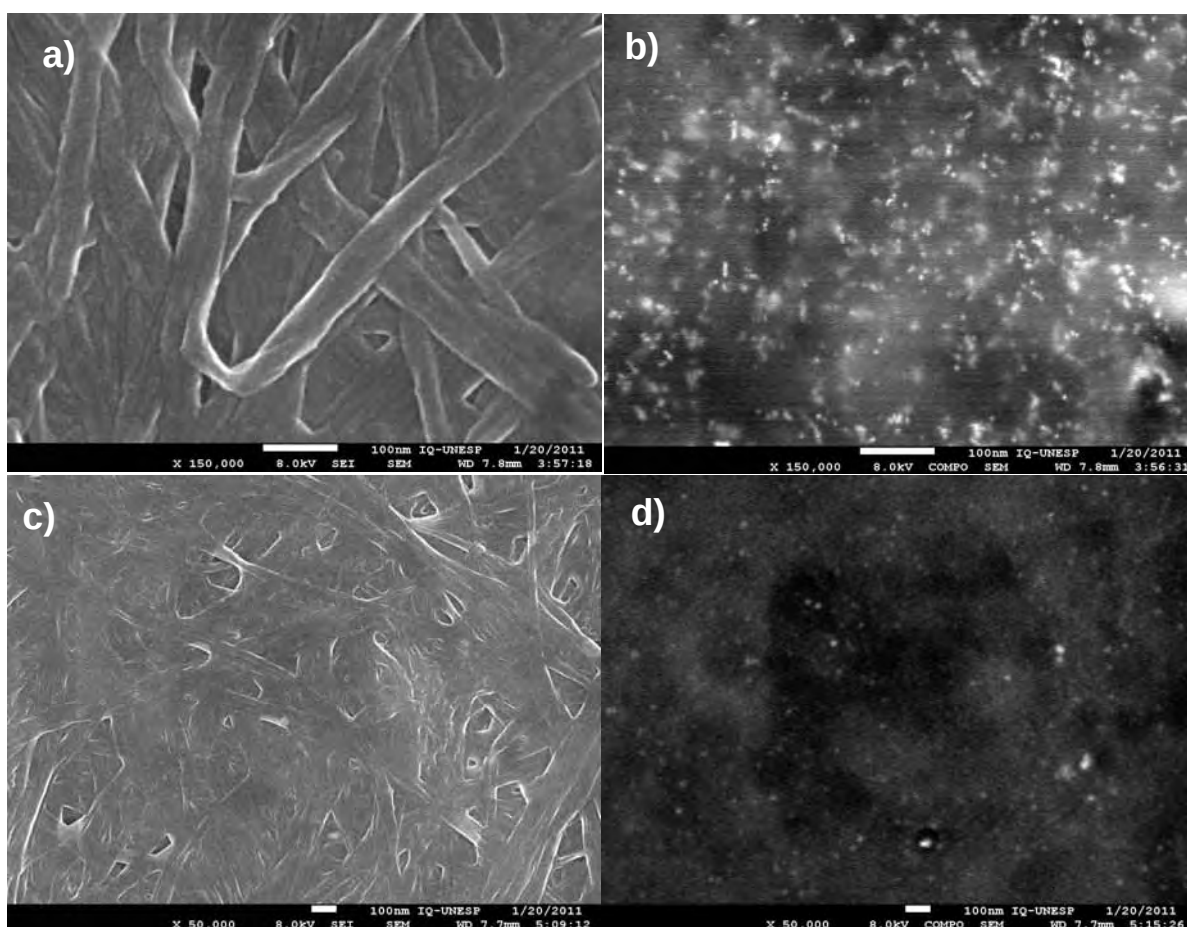


Figura 38: Imagens de MEV: a) membrana CBNEAu 1% b) imagens da amostra CBNEAu 1% utilizando retroespalhamento c) membrana CBNEAg 1% b) imagens da amostra CBNEAg 1% utilizando o retroespalhamento.

A figura 39 apresenta microscopia eletrônica de transmissão da amostra CBNEAg 1%. As micrografias comprovam a incorporação das nanopartículas na membrana de celulose bacteriana. Analisando as imagens, assim como nas imagens de MEV, observa-se que parte das partículas de prata coalesceram e cresceram quando inseridas na CB.

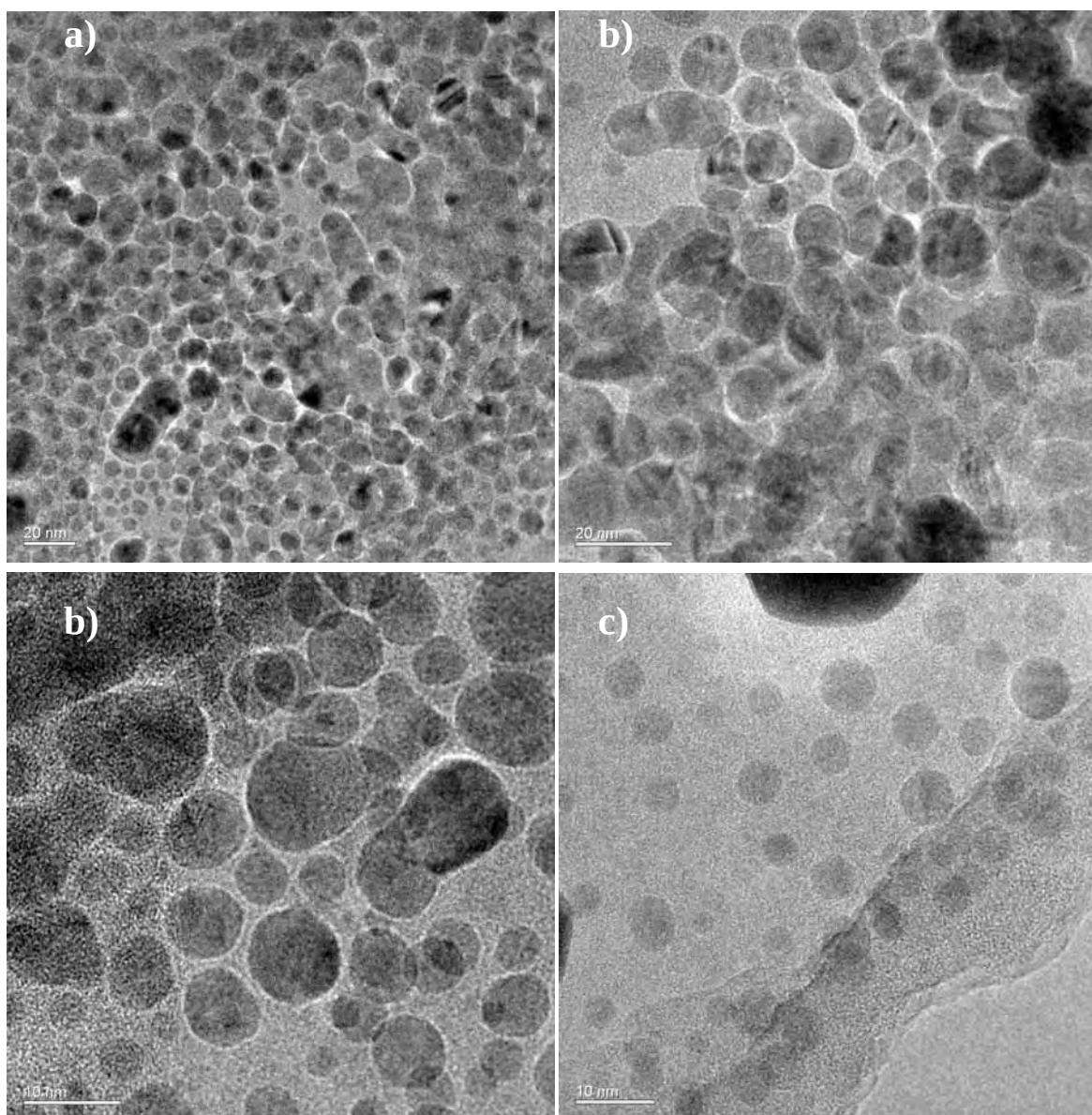


Figura 39: a-d) Imagens de MET da amostra CBNEAg 1% .

4.3.2 – Caracterização dos compósitos baseados em celulose bacteriana e nanopartículas de Au, Ag e Au-Ag .

Membranas de CB contendo as nanopartículas de Au, Ag e Au-Ag utilizando pectina como agente estabilizante foram preparadas gerando as amostras CBNPAu e CBNPAg, CBNPAuAg 1:1, CBNPAuAg 1:3 e CBNPAuAg 3:1. Com intuito de analisar a morfologia das membranas foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 40 e 41. Analisando as imagens pode-se verificar que a estrutura fibrosa da celulose

bacteriana foi mantida e que as nanopartículas se encontram dispersas de forma homogênea pela matriz, pois não são observados à presença de aglomerados. Na mesma região imagens utilizando o efeito de retro-espalhamento mostraram a dispersão nanopartículas pela matriz de celulose.

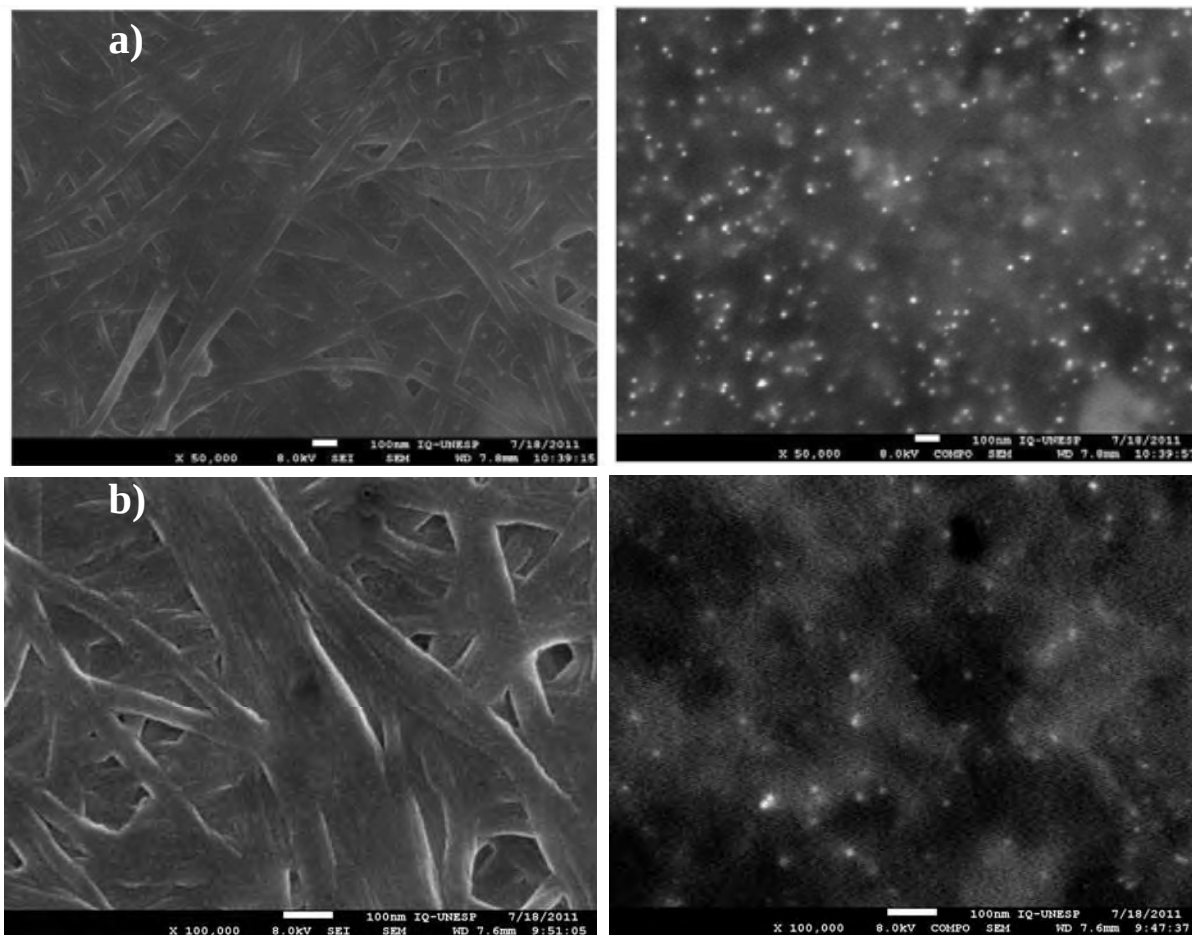


Figura 40: Imagens de MEV (à esquerda) e imagens utilizando retroespalhamento (à direita): a) membrana CBNPAu 1% b) membrana CBNPAg 1%.

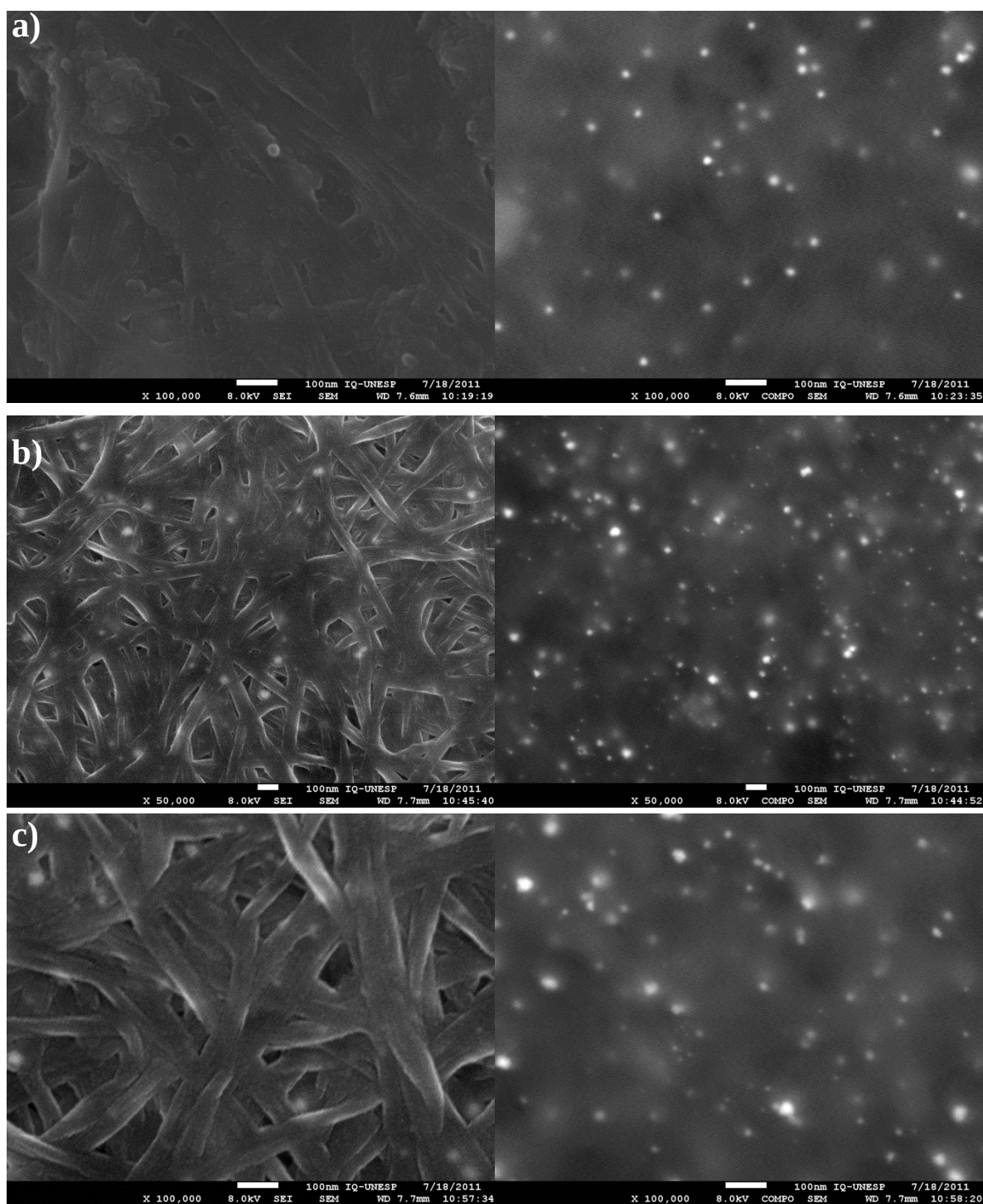


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (à esquerda) e imagens utilizando retroespalhamento (à direita): a) membrana CBNPAuAg 1:1 1% b) membrana CBNPAuAg 1:3 e c) CBNPAuAg 3:1 1%.

4.4 – Compósitos baseados em celulose bacteriana e sílica.

4.4.1 – Caracterização dos compósitos CB-sílica.

4.4.1.1- Microscopia eletrônica de varredura

De acordo com a metodologia já descrita por Barud et. al¹³ os compósitos CB-sílica foram preparados.

Nas figuras 42 e 43 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varreduras das amostras CB-sílica 18% e 37% respectivamente. Analisando as micrografias observam-se partículas de sílica, entre 20-30nm de diâmetro, sobre a rede CB demonstrando que a estrutura nanométrica das fibras de celulose está atuando como um suporte para a hidrólise e condensação do TEOS.

As nanopartículas encontram-se dispersas sobre a matriz celulose. Com o aumento da concentração de sílica na membrana ocorre à formação de aglomerados, como pode ser observado na figura 43b. Ambas as figuras demonstram que o depósito de partículas de sílica não altera a morfologia da CB.

A presença das partículas de sílica na CB, aliadas às propriedades mecânicas da celulose bacteriana³ fazem com que os compósitos CB-sílica demonstrem serem potencialmente interessantes para aplicações em laser aleatório. As partículas de sílica dispersas sobre as fibras de celulose podem atuar como partículas espalhadoras promovendo a realimentação necessária para produzir a ação laser. Recentemente, Brito-Silva e colaboradores ⁶⁹ prepararam lasers aleatórios utilizando como partículas espalhadoras nanopartículas esféricas de SiO₂ sintetizadas pelo método Stöber em uma solução etanólica de Rh 640.

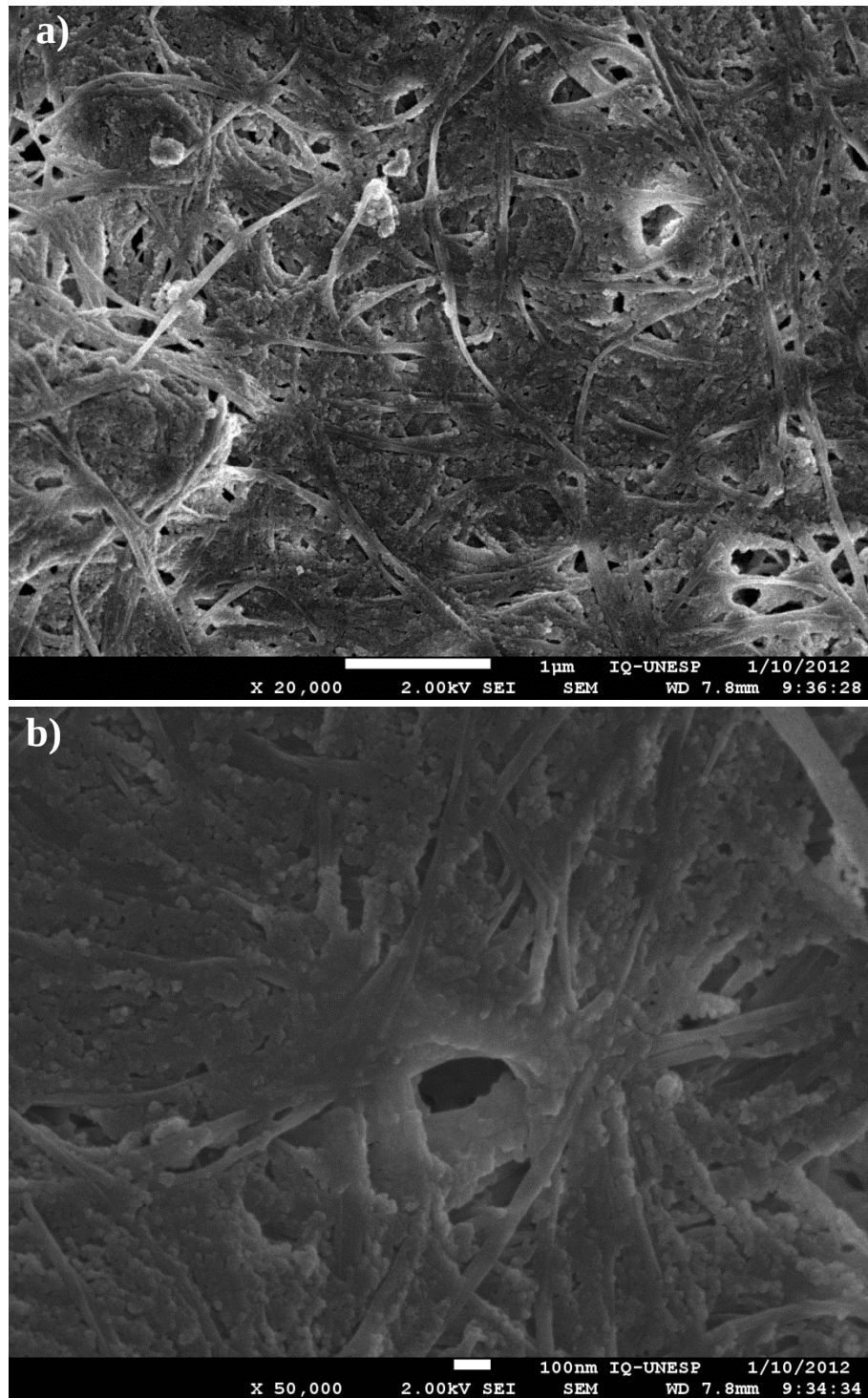


Figura 42: Imagens de MEV utilizando elétrons secundários: a) e b) amostras CB-silica 18%.

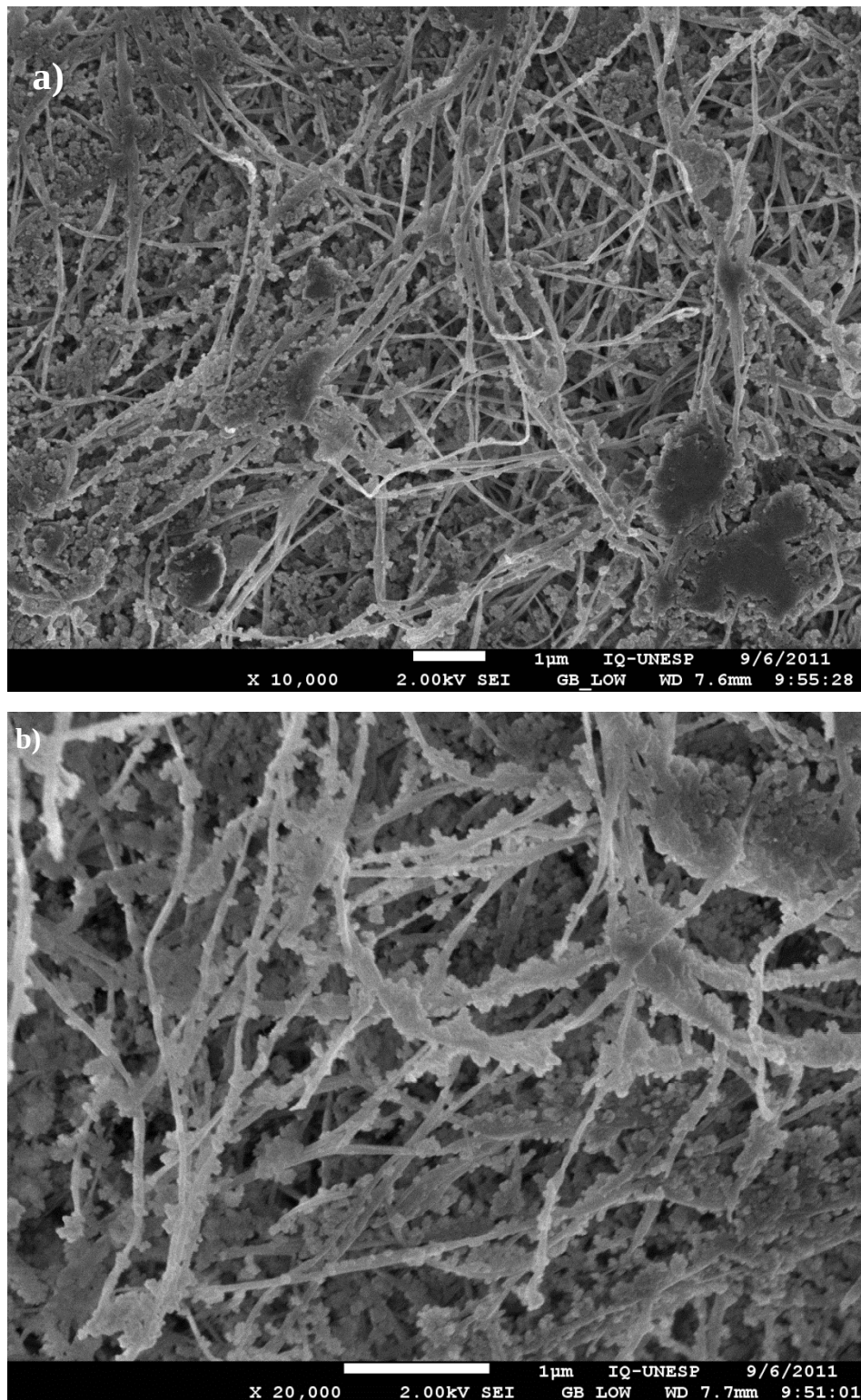


Figura 43: Imagens de MEV utilizando elétrons secundários: a) e b) amostra CB-silica 37%.

4.4.1.2-Análises termogravimétricas.

A figura 44 apresenta as curvas Termogravimétricas (TG) da CB, da sílica amorfa e dos híbridos CB-sílica. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante. A porcentagem de sílica presente nas membranas foi estimada através da através do resíduo da TG. Foram preparadas amostras que apresentaram 5%, 18% e 37% de resíduo.

A curva TG da CB apresenta na temperatura entre 80° e 100° C uma perda de massa (aproximadamente 5%) devido à evaporação da água superficial. A degradação térmica de membrana de CB ocorre em duas etapas localizadas aproximadamente nas temperaturas de 330°C e 460°C tais como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas seguido pela formação de CO₂ e água ²². Similarmente, as amostras CB-sílica também apresentam curvas de decomposição sobre atmosfera oxidante com uma perda de massa devido à evaporação de água superficial entre 80-100°C e dois eventos de decomposição da celulose bacteriana. Nota-se uma variação da estabilidade térmica da celulose com o acréscimo de sílica. As partículas inorgânicas depositadas sobre as fibras de celulose bacteriana levam a formação de materiais termicamente mais estáveis em relação à celulose bacteriana.

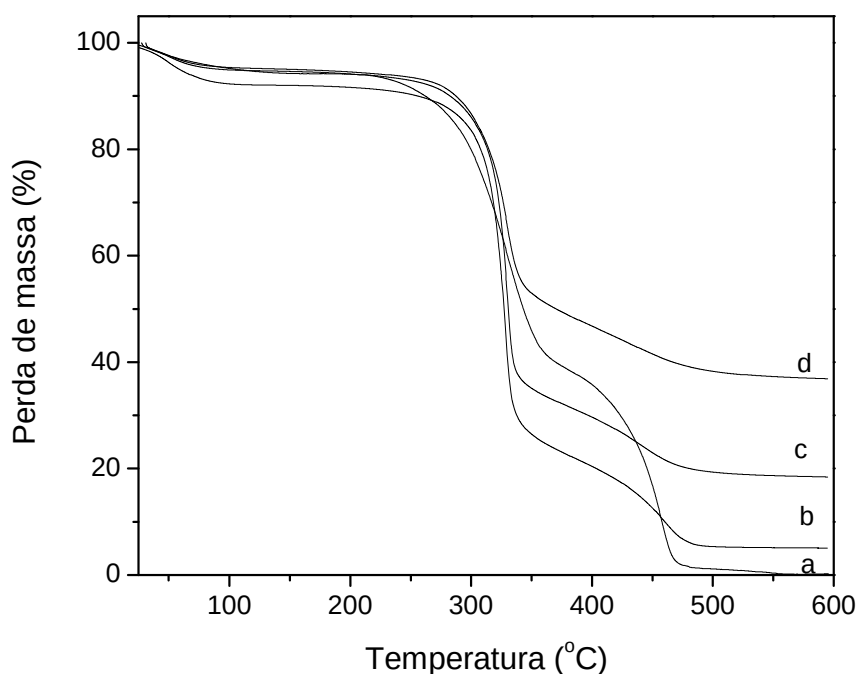


Figura 44 - Curvas termogravimétricas: a) Celulose Bacteriana; b) Sílica amorfa; c) CB-sílica 5%; d) CB-sílica 18%; e) CB- sílica 37%.

4.4.1.3-Espectroscopia na região do infravermelho

A figura 45 apresenta os espectros de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para a celulose bacteriana, sílica amorfa e os compósitos CB-sílica.

As principais atribuições que caracterizam a CB são: 3500 cm^{-1} - estiramento OH; 2900 cm^{-1} - estiramento CH e estiramento assimétrico CH_2 ; 2700 cm^{-1} - estiramento simétrico CH_2 ; 1640 cm^{-1} deformação OH; 1400 cm^{-1} - deformação CH_2 ; 1370 cm^{-1} deformação CH_3 ; 1340 cm^{-1} - deformação OH e $1320\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ deformação CO^{13} .

A figura 45b mostra o espectro obtido da sílica amorfa. As principais bandas do espectro são: 3460 cm^{-1} estiramento OH; 1640 cm^{-1} - deformação OH; 1110 cm^{-1} - estiramento SiO; 949 cm^{-1} - estiramento Si-OH; 804 cm^{-1} estiramento simétrico Si-O-Si; 462 cm^{-1} deformação Si-O-Si¹³.

Os espectros dos compósitos CB-sílica podem ser considerados como o resultado da soma dos espectros descritos para a CB e para a sílica amorfa, confirmando a presença de sílica depositada sobre as fibras de CB. Com o acréscimo de sílica na membrana, observa-se a intensificação das bandas em 460 cm^{-1} $\delta(\text{Si-O-Si})$, 785 cm^{-1} $\text{vs}(\text{Si-O-Si})$, 940 cm^{-1} $\nu(\text{Si-OH})$ e 1085 cm^{-1} $\text{vs}(\text{Si-O-Si})$.

Com o aumento da concentração de sílica na membrana os espectros dos híbridos apresentam uma diminuição de bandas referentes à celulose bacteriana em 2900 cm^{-1} (νCH_2), 2700 cm^{-1} ($\nu_a\text{CH}_2$), 1400 cm^{-1} (δCH_2) e 1370 cm^{-1} δCH_3 , observa-se também um alargamento na região de 3500 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$). Essas modificações, podem estar relacionadas a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de CB e os grupos hidroxilas da sílica⁷⁹.

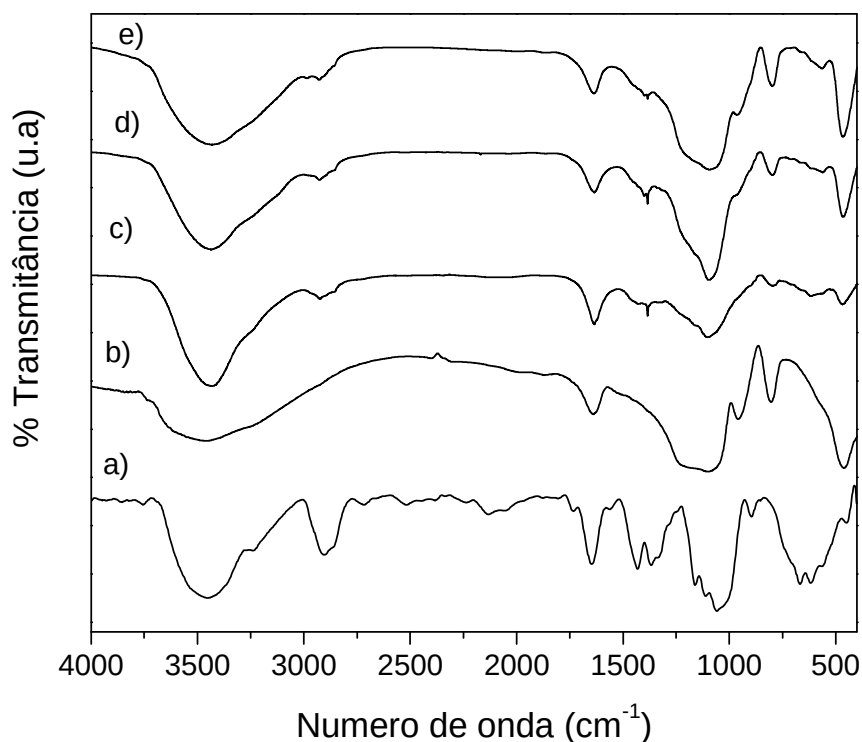


Figura 45 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho: a) Celulose Bacteriana; b) Sílica amorfa; c) CB-sílica 5% ; d) CB-sílica 18%; e) CB- sílica 37%.

4.5-Aplicações laser

4.5.1-Laser aleatório utilizando compósitos CBNEAg contendo rodamina 6G.

Dois parâmetros principais foram usados na caracterização do laser aleatório: o comportamento do limiar laser, a partir do gráfico dos dados experimentais de intensidade de emissão em função da energia de excitação e a largura de linha da emissão em função da energia da excitação.

As figuras 46a e 46b mostram, respectivamente, a intensidade e a largura da linha de emissão em função da energia de excitação. O limiar laser para este sistema é $2,3 \text{ mJ/cm}^2$ e foi obtido a partir do gráfico da figura 46b , considerando o valor da fluência de bombeamento correspondente á metade da máxima largura de linha⁷⁴. Acima desse limiar, observa-se que o aumento da intensidade de emissão e estreitamento da banda.

A figura 47 mostra dois espectros de emissão do corante rodamina 6G (Rh6G) presente na membrana CBNEAg 0,1% . Uma banda larga de aproximadamente 48 nm largura correspondente á fluorescência do corante Rh6G é observada quando a fluência do laser de bombeamento é $0,025\text{mJ}/\text{cm}^2$ (abaixo do limiar laser). A largura de linha é reduzida para 6 nm quando a fluência é $5,18\text{mJ}/\text{cm}^2$ (acima do limiar laser). O estreitamento da largura linha foi de oito vezes, comparável com outros sistemas de laser aleatórios que utilizam nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas^{70,74}. Os espectros da figura 47 foram normalizados para mostrar mais claramente a diferença entre os espectros, porém a intensidade laser obtida acima do limiar é aproximadamente 1400 vezes maior do que a intensidade da fluorescência obtida abaixo do limiar.

As nanopartículas de prata atuam na intensificação da fluorescência do corante Rh6G. A intensificação da emissão de moléculas nas vizinhanças das nanoestruturas plasmônicas ocorre como resultado da interação entre o estado excitado do fluoróforo com o campo próximo de uma nanoestrutura metálica, aumentando a taxa de excitação óptica⁴⁸. Já quando o fluoróforo se localiza muito próximo da nanopartícula metálica, o índice de relaxação não radiativa pode prevalecer e a luminescência da molécula ser suprimida. Como a intensificação da luminescência depende da distância entre o fluoróforo e a nanopartícula, a relação entre a concentração de nanopartículas e de fluoróforo é um fator importante e, portanto deve ser otimizada.

Neste trabalho o comportamento laser foi somente observado na amostra CBNEAg que possui menor concentração de nanopartículas de prata (0,1% m/m NEAg/CB). Nas amostras CBNEAg 0,5% e CBNEAg 1%, o mesmo comportamento laser não foi observado. Estes resultados sugerem que nestas concentrações o corante e nanopartículas devem estar localizados muito próximos, sendo assim a probabilidade de supressão da luminescência é alta, já que a rodamina é uma molécula catiônica que possui dois grupamentos amina (NH) que podem se ligar na superfície do colóide e, portanto, aumentar a taxa de transferência de energia do corante para a partícula⁷⁴.

O mesmo estudo de laser aleatório foi realizado com todas as demais amostras de nanocompósitos baseados em celulose bacteriana e os colóides metálicos obtidos. Nestas amostras também não foi observada a ação laser. Estudos futuros serão realizados com intuito de verificar o razão da ação laser não ser observada nestas amostras. Acredita-se que será necessário otimizar a relação entre as concentrações de corante e de nanopartículas metálicas nos compósitos.

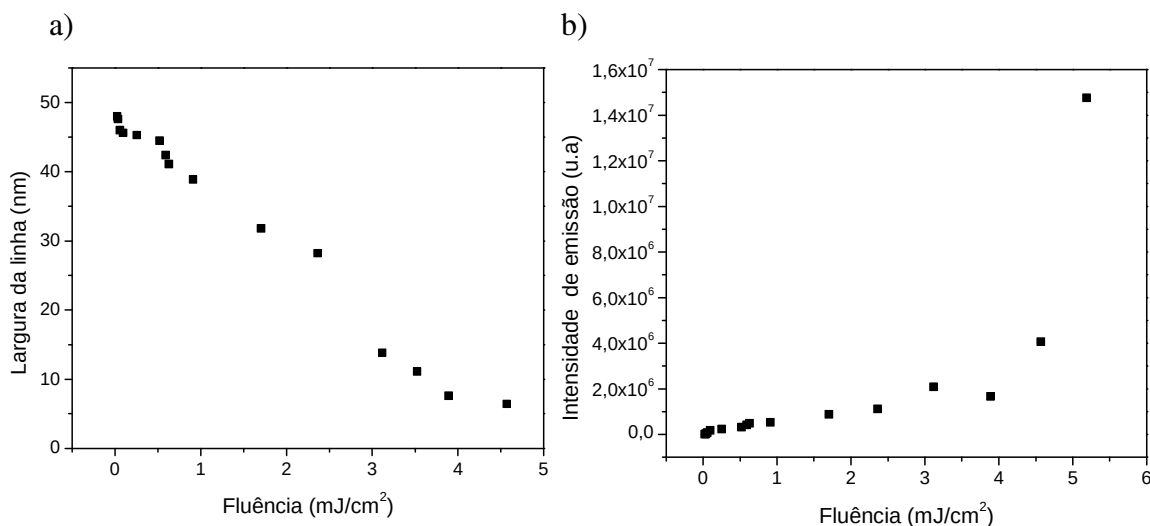


Figura 46: a) Largura de linha em função da energia de bombeio; b) Intensidade de emissão da rodamina 6G presente na amostra CBNEAg 0,1% versus a fluência de bombeio

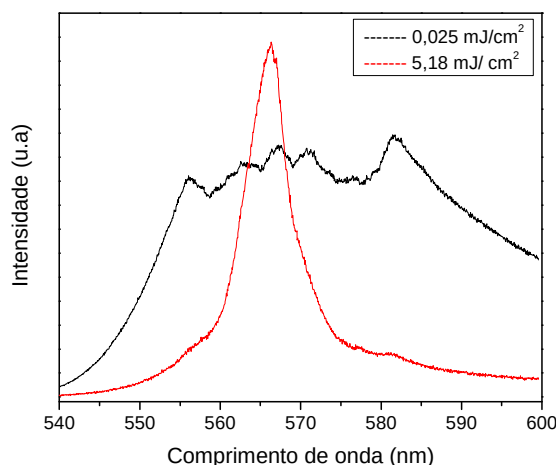


Figura 47: Espectros de emissão da rodamina 6G presente na amostra CBNEAg 0,1% abaixo (em preto) e acima (em vermelho) do limiar laser.

A figura 48 apresenta os espectros de UV-vis da solução coloidal de nanopartículas de prata e da solução de rodamina 6G 10^{-4} M. Observa-se que a região em que a banda mais de absorção mais intensa da solução de corante se sobrepõe a banda referente a solução coloidal é estreita indicando que para o material apresentar ação laser não é necessário uma grande região de sobreposição. Como já descrito na literatura o espectro de absorbância da mistura da suspensão coloidal de prata com solução de rodamina 6G apresenta uma intensificação da absorbância na região entre as bandas (400-500) referentes ao colóide e ao corante. Este

aumento na absorbância ocorre devido à influência da superfície de plasmons localizada das nanopartículas.

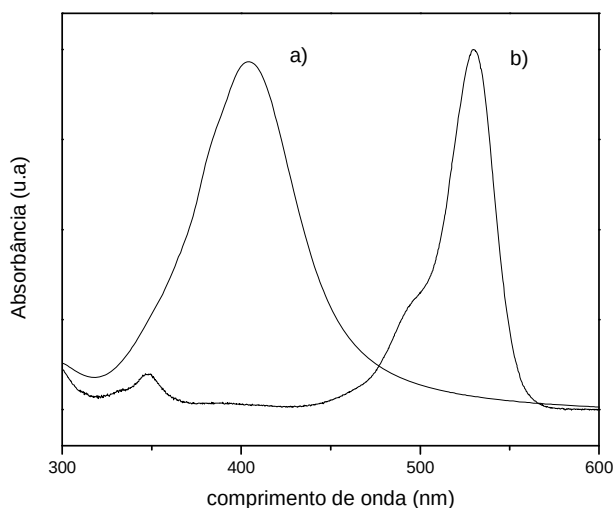


Figura 48. Absorção das amostras: a) NEAg e b) solução aquosa de Rh6G 10^{-4} M.

4.5.2-Laser aleatório utilizando os compósitos CB-sílica contendo rodamina 6G.

Nos compósitos CB-sílica foi incorporado o corante Rh6G no intuito de investigar o potencial desses materiais para aplicações laser.

As figuras 49a e 49b, mostram a dependência da intensidade de emissão e da largura de linha em função da energia de excitação para a CB e para os compósitos CB-sílica com diferentes concentrações de sílica. O limiar laser para estas amostras pode ser observado na tabela 4. O limiar laser foi obtido a partir do gráfico da figura 49a, considerando o valor da fluência de bombeamento correspondente à metade da máxima largura de linha⁷⁴.

Analisando a tabela 5 observa-se a diminuição do limiar laser com o acréscimo de sílica na membrana de celulose bacteriana. Na figura 49b observa-se que o estreitamento da largura da linha do espectro de emissão é maior nas membranas de CB que contém maiores quantidades de sílica. O gráfico também apresenta uma significativa diminuição (~ 20 nm) da largura da linha abaixo do limiar laser ($0,025 \text{ mJ/cm}^2$) na amostra de maior concentração de sílica (37%). Estas observações confirmam o papel da sílica depositada sobre as nanofibras de CB na realimentação do sistema para a ação laser.

A figura 50 apresenta os espectros de emissão da amostra CB-sílica 37% obtidos com energia de excitação acima e abaixo do limiar laser. A largura a meia altura no espectro de emissão obtido abaixo do limiar laser ($0,025 \text{ mJ/cm}^2$) é 39 nm. Acima do limiar ($5,18 \text{ mJ/cm}^2$) ocorre um estreitamento da linha e largura a meia altura observada é 5nm. O estreitamento de nove vezes similar a outros sistemas lasers aleatórios apresentados na literatura 69,74-75. Os espectros de emissão foram normalizados para melhor visualização, porém a intensidade real da banda obtida acima do limiar laser é aproximadamente de 2000 vezes maior do que a intensidade da banda obtida abaixo do limiar.

A figura 51 apresenta os espectros das amostras CB-sílica acima do limiar laser $5,2 \text{ mJ/cm}^2$. Como demonstrado no gráfico da figura 49a, o acréscimo de sílica na CB promove o estreitamento da linha de emissão. Observa-se também que o aumento da concentração de sílica ocorre um deslocamento da emissão para maiores energias.

A explicação do deslocamento da emissão para o azul com o aumento da concentração de sílica pode ser baseada na teoria do espalhamento de luz por pequenas partículas, chamada de “espalhamento Rayleigh”. Essa é uma aproximação para a solução das equações de Maxwell no caso de espalhamento da radiação eletromagnética elasticamente por partículas esféricas menores que o comprimento de onda da luz. A luz espalhada é a luz emitida pelo corante ($\sim 570 \text{ nm}$) e as partículas de sílica têm 20-30 nm de diâmetro.

O espalhamento Rayleigh diz que a intensidade da luz espalhada é proporcional a λ^{-4} . Ou seja, fótons de comprimentos de onda menores são em sua maioria espalhados, portanto o aumento da concentração de sílica favorece o ganho para menores comprimentos de onda deslocando a emissão para maiores energias.

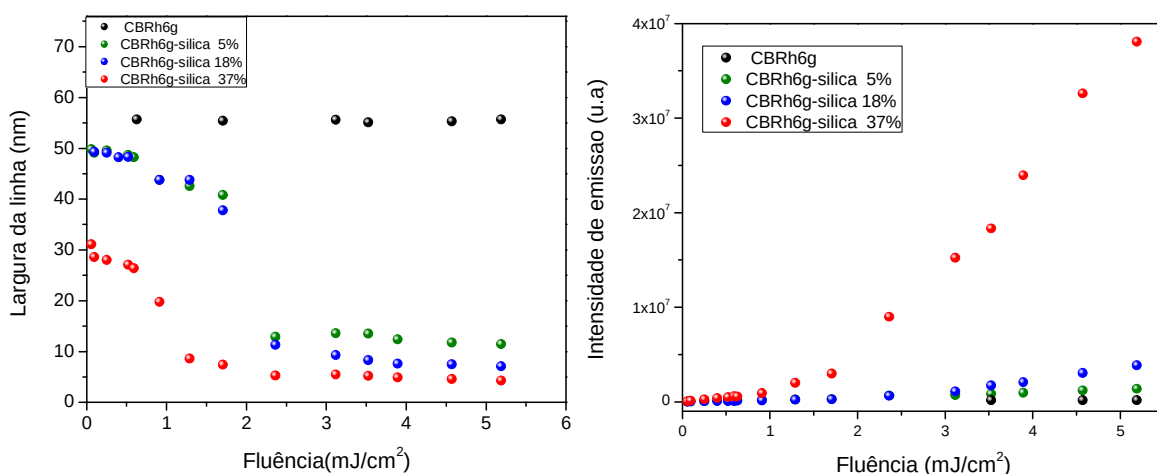


Figura 49: a) A espessura da banda em função da fluência de bombeio; b) Intensidade de emissão da rodamina 6G das amostras CB-sílica de diferentes concentrações de sílica versus a fluência de bombeamento.

Tabela 5. Dependência do limiar laser com a concentração de sílica na membrana de celulose bacteriana.

Amostras	Limiar laser (mJ/cm^2)
CB	-
CB-sílica 5%	2,1
CB-sílica 18%	1,9
CB-sílica 37%	0,9

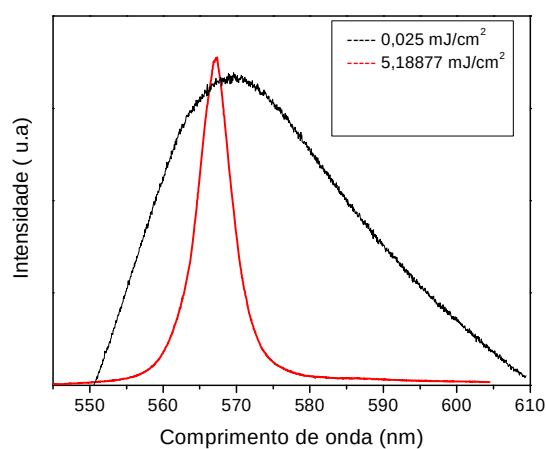


Figura 50: Espectros de emissão da rodamina 6G presente na amostra CB-sílica 37% abaixo do limiar laser (em preto) e acima do limiar laser (em vermelho).

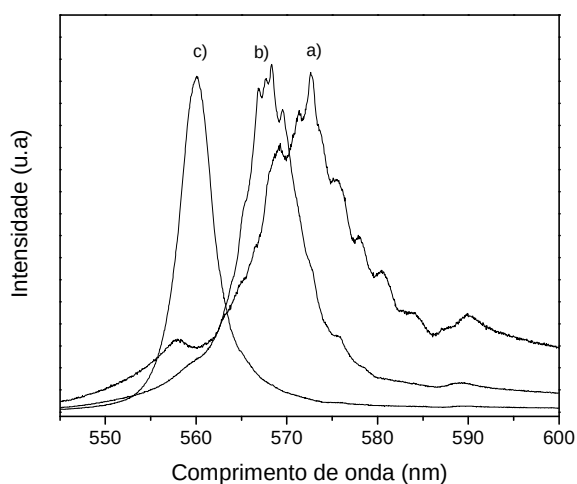


Figura 51: Espectros de emissão da Rh6G presente na amostra CB-sílica acima do limiar laser ($5,2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$): a) CB-sílica 5%; b) CB-sílica 18%; c) CB-sílica 37%.

Conclusão

A membrana de celulose bacteriana (CB) foi utilizada como base para a produção de novos materiais compósitos para aplicações ópticas.

Novos materiais luminescente auto-suportados foram obtidos pela incorporação de íons Eu^{3+} , seguida da síntese dos complexos $\text{Eu}(\text{tta})_n$ e $[\text{C}_6\text{min}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ “in situ” na celulose bacteriana. Os materiais compósitos foram obtidos na forma de membranas macroscopicamente homogêneas e flexíveis e luminescentes. A complexação foi confirmada através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de luminescência. Os compósitos CBEutta demonstraram um aumento do tempo de vida e da eficiência quântica em relação ao complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, sugerindo que a habilidade de coordenação da matriz é suficientemente forte para se ligar ao metal substituindo as duas moléculas de água. Já os compósitos CBEutta-LI apresentaram uma diminuição no tempo de vida e da eficiência quântica com o aumento da concentração, provavelmente devido a presença do líquido iônico na membrana. O efeito antena do ligante nas membranas luminescentes mostrou maior eficiência quando comparado com complexo sólido, demonstrando a importância da celulose bacteriana como matriz na preparação de novos materiais multifuncionais potencialmente interessantes para aplicações em dispositivos luminescentes.

Nanopartículas (NP) esféricas de prata, ouro e prata-ouro foram preparadas utilizando citrato de sódio e/ou pectina como agentes ao mesmo tempo redutores e estabilizantes. A síntese de partículas bimetálicas foi evidenciada por medidas de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis e microscopia eletrônica de varredura. As nanopartículas preparadas foram inseridas na CB. Os compósitos baseados em celulose bacteriana e colóides metálicos foram obtidos. Imagens de MEV e MET confirmaram a presença das nanopartículas dispersas sobre as nanofibras da membrana de celulose. Estes novos materiais compósitos mostram-se potencialmente promissores para serem utilizados em aplicações ópticas, como substratos SERS e laser aleatórios.

Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana e sílica foram preparados e caracterizados. Imagens de MEV demonstraram que a sílica encontra-se dispersas na forma de nanopartículas sobre as fibras de CB.

Lasers aleatórios auto-suportados e flexíveis foram obtidos utilizando as amostras CBNEAg e CB-sílica contendo o corante rodamina 6G. As amostras demonstraram ação

laser, com baixo valor de limiar laser, alta intensidade e abrupta redução da largura da banda de emissão. Os resultados confirmaram o papel da superfície de plasmon das nanopartículas de prata na intensificação da emissão do corante, assim como o papel das nanopartículas de sílica depositadas sobre as nanofibras de CB na realimentação do sistema laser. Este trabalho abre a possibilidade de novas aplicações de laser aleatório em biomedicina como medicina regenerativa onde a luz com estreita largura da banda é necessária para ativar o processo.

REFERÊNCIAS

- 1 KENNEDY, J. F. **Cellulose and its derivatives**: chemistry, biochemistry and applications. Chichester: Ellis Horwood, 1985. 551 p.
- 2 PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3627-3635, 2007.
- 3 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; UDHARDT, U.; MARSCH, S. Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1561-1603, 2001.
- 4 KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.
- 5 JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation Stability**, v. 59, p. 101-106, 1998.
- 6 LEGNANI, C.; VILANI, C.; CALIL, V.; BARUD, H. S.; QUIRINO, W.; ACHETE, C.; RIBEIRO, S. J. L.; CREMONA, M. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 1016-1020, 2008.
- 7 CLASEN, C.; SULTANOVA, B.; WILHELMS, T.; HEISIG, P.; KULICKE, W. M. Effects of different drying processes on the material properties of bacterial cellulose membranes. **Macromolecular Symposia**, v. 244, p. 48-58, 2006.
- 8 KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEBLER, N.; HORNING, M.; SCHMAUDER, H-P.; MARSCH, S. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application. **Advances in Polymer Science**, v. 205, p. 49-96, 2006.
- 9 ZHANG, D.; QI, L. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes. **Chemistry Communication**, v. 21, p. 2735- 2737, 2005.
- 10 MARQUES, P. A. A. P.; NOGUEIRA, H. I. S.; PINTO, R. J. B.; PASCOAL NETO, C. P.; TRINDADE, T. Silver-bacterial cellulosic sponges as active SERS substrates. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 439-443, 2008.
- 11 ZHANG, T.; WANG, W.; ZHANG, D.; ZHANG, X.; MA, Y.; ZHOU, Y.; QI, L. Biotemplated synthesis of gold nanoparticle-bacteriacellulose nanofiber nanocomposites and their application in biosensing. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p. 1152-1160, 2010.
- 12 CAIUT, J. M. A.; BARUD, H. S.; SANTOS, M. V.; OLIVEIRA, U. L.; MENEZES, J. F. S. MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Luminescent multifunctional biocellulose membranes. **SPIE**, 2011. DOI: 10.1117/12.895418.

- 13 BARUD, H. S.; ASSUNCAO, R. M. N.; MARTINES, M. A. U.; DEXPERT-GHYS, J.; MARQUES, R. F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose-silica organic-inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 46, p. 363-367, 2008.
- 14 YOON, S. H.; JIN, H. J.; KOOK, M. C.; PYUN, Y. R. Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1280-1284, 2006.
- 15 DAOUD, W. A.; XIN, J. H.; ZHANG, Y-H. Surface functionalization of cellulose fibers combined bactericidal activities. **Surface Science**, v. 599, p. 69-75, 2005.
- 16 ZHANG, D.; QI, L. Synthesis of mesoporous titania networks consisting of anatase nanowires by templating of bacterial cellulose membranes. **Chemistry Communication**, v. 21, p. 2735- 2737, 2005.
- 17 BARUD, H. S.; BARRIOS, C. E.; REGIANE, T.; MARQUES, R. F. C.; VERELST, M.; DEXPERT-GHYS, J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes. **Materials Science and Engineering C: Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 28, p. 515-518, 2008
- 18 MARIA, L. C. S.; SANTOS, A. L. C.; OLIVEIRA, P. C.; BARUD, H. S.; VALLE, A. S. S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 72-77, 2010.
- 19 BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4283-4374, 2009.
- 20 LUNSTROOT, K.; DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K.; BELLAYER, S.; BIDEAU, J. L.; VIOUX, A. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. **Chemical Materials**, v.18 , p. 5711-5715, 2006.
- 21 WEISSMAN, S. I. J. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **Chemical Physics**, v. 10, p. 214-217, 1942.
- 22 BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide-containing luminescent molecular edifices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 934-944, 2006.
- 23 SATO, S.; BULL WADA, M. Relation between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth-diketone chelate. **Chemical Society of Japan**, v. 43, p. 1955-, 1970.
- 24 SA, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

- 25 KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2357-2368, 2002.
- 26 LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; BINNEMANS, K. Covalent coupling of luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) complexes on a merrifield resin. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 2148-2154, 2005.
- 27 MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, M. A. P.; BERMUDEZ, V. D.; CARLOS, L. D. Enhanced emission from Eu(III) β -diketone complex combined with ether-type oxygen atoms of di-ureasil organic-inorganic hybrids. **Journal of Luminescence**, v. 104, p. 93-101, 2003.
- 28 BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2303-2345, 2002.
- 29 NOCKEMANN, P.; BEURER, E.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; VAN HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; BINNEMANS, K. Photostability of a highly luminescent europium beta-diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, p. 4354-4356, 2005.
- 30 BINNEMANS, K. Lanthanides and actinides in ionic liquids. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2592-2614, 2007.
- 31 PHILIPS CORP (United States of America). P. K. SHARMA; A. R. VAN DOORN; A. G. J. STARING. **Optical amplifier**. US5490010, abril. 1994, fev. 1996.
- 32 LIU, H. G.; LEE, Y. I.; QIN, W. P.; JANG, K. W.; FENG, X. S. Studies on composites formed by europium complexes with different ligands and polyvinylpyrrolidone. **Materials Letters**, v. 58, p. 1677-1682, 2004.
- 33 KAI, J.; PARRA, D. F.; BRITO, H. F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in film form. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 4549-4554, 2008.
- 34 DRIESEN, K.; NOCKEMANN, P.; BINNEMANS, K. Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 395, p. 306-310, 2004.
- 35 GAILLARD, C.; BILLARD, I.; CHAUMONT, A.; MEKKI, S.; OUADI, A.; DENECKE, M. A.; MOUTIERS, G.; WIPFF, G. Europium(III) and its halides in anhydrous room-temperature imidazolium-based ionic liquids: a combined TRES, EXAFS, and molecular dynamics study. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 8355-8367, 2005.
- 36 NE'OUZE, M. A.; LE BIDEAU, J.; GAVEAU, P.; BELLAYER, S.; VIOUX, A. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 3931-3936, 2006.

- 37 FARADAY, M. The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions Royal Society of London**, v. 147, p. 145-181, 1857.
- 38 HAES, A. J.; VAN DUYN, R. P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, p. 920-930, 2004.
- 39 JIN, R.; CAO, Y. C.; HAO, E.; MÉTRAUX, G. S.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. **Nature**, v. 425, p. 487-490, 2003.
- 40 JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 4065-4067, 2001.
- 41 JIN, R.; CAO, Y. W.; MIRKIN, C. A.; KELLY, K. L.; SCHATZ, G. C.; ZHENG, J. G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. **Science**, v. 294, p. 1901-1903, 2001.
- 42 CORTIE, M. B.; McDONAGH, A. M. Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3713-3735, 2011.
- 43 SCHWARTZBERG, A. M.; ZHANG, J. Z. Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 28, p. 10324-10336, 2008.
- 44 RYCENGA, M.; COBLEY, C. M.; ZENG, J.; LI, W.; MORAN, C. H.; ZHANG, Q.; QIN, D.; XIA, Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3669-3712, 2011.
- 45 MOCK, J. J.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, S. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles. **Nano Letters**, v. 3, n. 4, p. 485-491, 2003.
- 46 KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 668-677, 2003.
- 47 KRUTYAKOV, Y. A.; KUDRINSKIY, A. A.; OLENIN, A. Y.; LISICHKIN, G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, p. 233-257, 2008.
- 48 TAM, F.; GOODRICH, G. P.; JOHNSON, B. R.; HALAS, N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. **Nano Letters**, v. 7, p. 496-501, 2007.
- 49 KUHN, S.; HAKANSON, U.; ROGOBETE, L.; SANDOGHDAR, V. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 017402-1-017402-4, 2006.

- 50 VELIKOV, K. P.; ZEGERS, G. E.; VAN BLAADEREN, A. Synthesis and characterization of large colloidal silver particles. **Langmuir**, v.19, p. 1384-1389, 2003.
- 51 TURKEVICH, J.; STEVENSON P.; HILLIER J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- 52 LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 3391-339, 1982.
- 53 SCHWARTZBER, A. M.; ZHANG, J. Z. Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 28, p. 10324 - 10337, 2008.
- 54 GARCÍA-BARRASA, J.; LÓPEZ-DE-LUZURIAGA, J. M.; MONGE, M. Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. **Central European Journal of Chemistry**, v. 9, p. 7-19, 2011.
- 55 GREEN, M.; ALLSOP, N.; WAKEFIELD, G.; DOBSON, P. J.; HUTCHISON, J. L. Trialkylphosphine oxide/amine stabilised silver nanocrystals the importance of steric factors and Lewis basicity in capping agents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 2671-2674, 2002.
- 56 ZHANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H. Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, n. 1, p. 370-373, 2006.
- 57 WILEY, B. J.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. **Chemistry-A European Journal**, v. 11, p. 454-463, 2005.
- 58 RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. Completely green synthesis and stabilization of metal nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 13940-13941, 2003.
- 59 RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 8, p. 34-38, 2006.
- 60 RIVAS, L.; SANCHEZ-CORTEA, S.; GARCIA-RAMOS, J. V.; MORCILLO, G. Mixed silver/gold colloids: a study of their formation, morphology, and surface-enhanced raman activity. **Langmuir**, v. 16, p. 9722-9728, 2000.
- 61 LU, L.; WANG, H.; ZHOU, Y.; XI, S.; ZHANG, H.; HU, J.; ZHAO, B. Seed-mediated growth of large, monodisperse core–shell gold–silver nanoparticles with Ag-like optical properties. **Chemical Communications**, n. 2, p. 144-145, 2002.
- 62 MALLIN, M. P.; MURPHY, C. J. Solution-phase synthesis of sub-10 nm Au–Ag alloy nanoparticles. **Nano Letters**, v. 2, n. 11, p. 1235-1237, 2002.

- 63 LIZ-MARZAN, L. M.; PHILIPSE, A. Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 15120-15128, 1995.
- 64 LINK, S.; WANG, Z. L.; EL-SAYED, M. A. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3529-3533, 1999.
- 65 CHEN, D.; CHEN, C. Formation and characterization of Au–Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1557-1562, 2002.
- 66 LAWAND, Y. N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L.; SAUVAIN, E. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, p. 436-438, 1994.
- 67 CAO, H.; ZHAO, Y. G.; ONG, H. C.; HO, S. T.; DAI, J. Y.; WU, J. Y.; CHANG, R. P. H. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 3656-3658, 1998.
- 68 CAO, H.; ZHAO, Y. G.; HO, S. T.; SEELIG, E. W.; WANG, Q. H.; CHANG, R. P. H. Random laser action in semiconductor powder. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 2278-2281, 1999.
- 69 BRITO-SILVA, A. M.; GALEMBECK, A.; GOMES, A. S. L.; JESUS-SILVA, A. J.; ARAÚJO, C. B. de. Radom laser action in dye solutions contaning Stöber silica nanoparticles. **Journal Applied Physics**, v.108, p. 033508-1-033508-5, 2010.
- 70 MENG, X.; FUJITA, K.; MURAI, S.; TANAKA, K. Coherent random lasers in weakly scattering polymer films containing silver nanoparticles. **Physical Review** , v. 79, p. 053817-1-053817-7, 2009.
- 71 LAKOWICZ J. R.; MALICKA, J.; GRZYCZYNSKI, I.; GRZYCZYNSKI, Z.; GEDDES, C. D. Radiative decay engineering: the role of photonic mode density in biotechnology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R240-R249, 2003.
- 72 LAKOWICZ J. R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications. **Analytical Biochemistry**, v. 298, p. 1-24, 2001.
- 73 DICE, G. D.; MUJUMDAR, S.; ELEZZABI, A. Y. Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticle-dye random laser. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 131105-1-131105-3, 2005.
- 74 DOMINGUEZ, C. T.; MALTEZ, R. L.; REIS, R. M. S. dos; MELO, L. S. A. de; ARAÚJO, C. B. de; GOMES A. S. L. Dependence of random laser emission on silver nanoparticle density in PMMA films contining rhodamine 6g. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 28, p. 1118-1123, 2011.
- 75 POPOV, O.; ZIBERSHTEIN, A; DAVIDOV, D. Random lasing from dye-gold nanoparticles in polymer films: enhanced gain at the surface- plasmon-resonance wavelength. **Applied Physics Letter**, v. 89, p. 191116-1-191116-3, 2006.

76 MACHADO, A. E. H. Terapia fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. **Química Nova**, v. 22, p. 237-243, 2000.

77 WIER SMA, D. S.; CAVALIERI, S. A. Temperature-tunable random laser. **Nature**, v. 414, p. 708-709, 2001.

78 POLSON, R. C.; VARDEN, Z. V. Random lasing in human tissues. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 1289-1291, 2004.

79 DE SALVI, D. T. B.; BARUD, H. S.; CAIUT J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, 2012. DOI:10.1007/s10971-012-2678-x.

80 LIANG, C. Y. I.R. and raman spectra of europium (III) β -diketonates. **Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 811-831, 1970.

81 GAO, C.; XIONG, G. Y.; LUO, H. L.; REN, K. J.; HUANG, Y.; WANG, Y. Z. Dynamic interaction between the growing Ca-P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process. **Cellulose**, v. 17, n. 2, 2010.

82 JOHNSON, C. J.; DUJARDIN, E.; MURPHY, C. J.; MANN, S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1765-1770, 2002.

83 HIRAI, A.; TSUJI, M.; HORII, F. TEM study of band-like cellulose assemblies produced by *Acetobacter xylinum* at 4 °C. **Cellulose**, v. 9, p. 105-113, 2002.