

ROBSON ROSA DA SILVA

Estudo da preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes unidimensionais
baseados em telúrio

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

Orientador: Dr. Sidney J. L. Ribeiro

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e	Silva, Robson Rosa da Estudo da preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes unidimensionais baseados em telúrio / Robson Rosa da Silva. - Araraquara : [s.n], 2012 185 p. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Sidney José Lima Ribeiro 1. Nanocompósitos. 2. Magneto-luminescentes. 3. Telúrio1D. 4. Propriedades ópticas não lineares. I Título.
-------	--

DADOS CURRICULARES

Dados Pessoais

Nome: Robson Rosa da Silva

Data de nascimento: 31/12/1988

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Itauçu-GO

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Baltazar Rosa da Silva e Doracilda Rodrigues da Silva

Profissão: Químico

Endereço: Rua Silvio Pinheiro Bailão Qd. 17 L.12-A, Vale das Goiabeiras, Inhumas-GO

Formação Acadêmica

Bacharel em Química.

Curso de Bacharelado em Química concluído em Dezembro de 2009 no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

Produção Bibliográfica

Artigos completos

SILVA, R. R.; ALVES, L. O.; CANGUSSU, D. Síntese e estudo da condutividade em hexaazomacrocíclicos de cobalto (II) com ligantes aromáticos. **Enciclopédia biosfera**. Goiânia. v. 6, p. 9, Jan. 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

SILVA, R. R.; RIBEIRO, S. J. L. Preparação de nanomateriais magneto-luminescentes baseados em nanoestruturas 1D de telúrio. In: JORNADA DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA ASOCIACIÓN DE UNIVERSIDADES DEL GRUPO MONTEVIDEO, 2011, Ciudad del Este-Paraguai. Ciencia en el bicentenario de los pueblos latino-americanos, 2011. CDROM: XIX Jornadas de Jóvenes Investigadores.

SILVA, R. R.; BERMUDEZ, V. C. Z. Estudo térmico-espectroscópico do sistema polietileneimina linear/triflato de cálcio In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUIMICA, 49, 2009, Porto Alegre-RS. CDROM: XLIX Congresso Brasileiro de Química - Química e a Sustentabilidade-Anais, 2009.

SARTORATTO, P. P. C.; SILVA, R. R.; FOGIA, M. P. S. A. Funcionalização de nanopartículas de maghemita com bicamadas de ácidos carboxílicos de cadeia longa In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, 4, 2009, Goiânia. CDROM: VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão- Pesquisas:. 2009. p. 8452-8456.

SILVA, R. R.; ALVES, L. O.; CANGUSSU, D. Preparação e estudo de condutividade de hexaazomacrocíclicos de cobalto (II) com ligantes aromáticos In: VII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E A IV JORNADA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS (UEG), 2009, Anápolis. CDROM: VII Seminário de Iniciação Científica e IV Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação da UEG. 2009.

SILVA, R. R.; FOGIA, M. P. S. A.; SARTORATTO, P. P. C. Recobrimento de nanopartículas de maghemita com polímero anfifílico In: VI CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, 6, 2009, Goiânia. VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da Universidade Federal de Goiás, 2009. p. 8528 – 8533.

SILVA, R. R.; ALVES, L. O.; CANGUSSU, D. Síntese e estudo de condutividade de hexaazomacrocíclicos de cobalto (II) com ligantes aromáticos In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUIMICA, 49, 2009, Porto Alegre. CDROM: XLIX Congresso Brasileiro de Química: Química e a Sustentabilidade-Anais, 2009.

SILVA, R. R.; SARTORATTO, P. P. C.; CAIADO, K. L. Obtenção de Nanocompósitos de Sílica-Maguemita In: JORNADA DA INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15, 2008, Campinas. Anais/Resumos da 60ª Reunião Anual da SBPC, 2008.

SILVA, R. R.; SARTORATTO, P. P. C. Preparação e estudo das propriedades ópticas e magneto-ópticas de nanocompósitos à base de sílica-maguemita In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, 4, 2007, Goiânia. CDROM: Anais do IV Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão: Ciência, Educação e Compromisso Social, 2007. p.1175 – 1178.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

SILVA, R. R.; BARUD, H. S.; MAIA, L. Q. M.; RIBEIRO, S. J. L. Crescimento de telúrio unidimensional em celulose bacteriana. In: 34ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34, 2011, Florianópolis. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

SILVA, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; MAIA, L. J. Q. Preparação e estudo de compósitos multifuncionais 1D. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34, 2011, Florianópolis. Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011

SILVA, R. R.; FOGIA, M. P. S. A.; SARTORATTO, P. P. C. Preparação e caracterização de suspensões coloidais de suspensões coloidais de maghemita/Pluronic®. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33, 2010, Águas de Lindóia. CD-ROM: 33ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química. 2010.

SILVA, R. R.; SARTORATTO, P. P. C. Obtenção de monolitos de sílica-maguemita In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31, 2008, Águas de Lindóia. CD-ROM: 31ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química-Programa e Resumos, 2008.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

SILVA, R. R.; RIBEIRO, S. J. L. Preparação de nanomateriais magneto-luminescentes baseados em nanoestruturas 1D de telúrio. In: JORNADA DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA ASOCIACIÓN DE UNIVERSIDADES DEL GRUPO MONTEVIDEO, 19, 2011, Ciudad del Este-Paraguai. XIX Jornadas de Jóvenes Investigadores, p. 486.

RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, R. R, VORPAGEL, A. J.; SANTOS, M. V.; SANTOS, D. B.; CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M. Multifunctional organic-inorganic hybrids based on biocellulose, fibroin membranes and vegetable oils. In: XIV International Sol-Gel Conference, 2011, Hangzhou, China.

DAMAS, J. O.; RICCI, G. P.; SILVA, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, M. L. A.; LIMA, O. J. DE, FARIA, E. H. DE, CALEFI, P. S.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; ROCHA, L. A. Catalytic performance of mesoporous sílica-coated maghemite compounds. In: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado-RS, Brasil.

Trabalhos submetidos para eventos

SILVA, R. R.; DOMINGUES, C. T.; SANTOS, M. V. DOS, MELO, L. S. A.; BARBOSA-SILVA, R.; CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M.; RIBEIRO, S. J. L.; ARAUJO, C. B. DE, GOMES, A. S. L. Efficient Distributed Feedback Dye Laser in Silk Fibroin Films. In: CONGRESS OF LASER AND ELETRICO-OPTICS, 2012, San-Jose-Estados Unidos. Laser Science for Photonic Applications, 2012.

CAVICCHIOLI, M.; CHRISTOVAM, L. M.; SILVA, R. R.; RIBEIRO, S. J. L, luminescent films and porous scaffolds prepared with the biopolymer fibroin extracted from silk. POLYCHAR WORLD FORUM ON ADVANCED MATERIALS, 20, 2012 Dubrovnik-Croatia.

Intercâmbio internacional

Bolsa de Estudos do Programa de Bolsas Luso-Brasileiras Santander Universidades, Banco Santander S.A no período de 06/2008 a 02/2009 pela a Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, UTAD. Vila Real, Portuga. Neste mesmo período, o aluno foi bolsista de Iniciação à Investigação Científica sob orientação da Dra. Verónica de Zea Bermudez do Departamento de Química da mesma universidade.

ROBSON ROSA DA SILVA

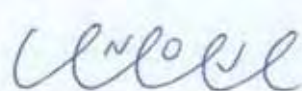
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 15 de março de 2012.

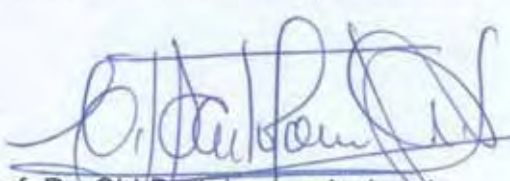
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior
Instituto de Física – USP, São Carlos



Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Centro de Ciências Exatas e da Natureza – UFPE, Recife

DEDICATÓRIA

Dedico este texto a minha família que sempre confiou na minha capacidade de ir mais além e nunca mediu o mínimo esforço para proporcionar o indispensável para chegar até aqui. O indispensável pode ser traduzido em palavras muito significantes para mim: amor, privação e paciência.

Dedico em especial à minha mãe e meu pai que tem me proporcionado um imenso orgulho. Em meio à dedicação do trabalho que sustém o dia-a-dia, se empenharam no retorno aos estudos e, frutuosamente, se aplicaram em cursos universitários de considerado nível. Conte sempre comigo pois sempre eis um torcedor fanático pelo sucesso de vocês.

Dedico este texto aos meus amigos da cidade de Inhumas-GO, que sempre torceram por mim nas muitas vitórias conquistadas até aqui. Vocês fazem parte dessa história em constante construção.

À minha namorada Ranyella dedico todos os frutos conquistados até aqui. Dedico este texto a esta pessoa especial que dividiu angústias e alegrias; dúvidas e certezas e, mesmo com a distância, sempre me impulsionou a seguir em frente e erguer a cabeça.

AGRADECIMENTOS

Agradeço esta oportunidade primeiramente a Deus, pelo dom da vida... pelo fato de sempre colocar pessoas muito especiais que ao longo desta trajetória foram e sempre serão os “blocos construtores” para continuar em frente.

Agradeço de maneira especial ao Prof. Dr. Lauro Maia, que aqui chamo simplesmente de amigo, a qual caráter tenho me espelhado desde o momento que eu o conheci ainda no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (IF-UFG).

Agradeço também a todos as pessoas que durante todo este caminho acadêmico criticaram sobre o desenvolvimento das atividades até aqui propostas. A partir destas pessoas que os meus maiores desafios são traçados. Agradeço de maneira muito especial ao Prof. Sidney à oportunidade e credibilidade e, em sua valorável amizade, o incondicional suporte para ultrapassar estes desafios.

Agradeço à hospitalidade do povo araraquarense, em especial, a dona Rô (Rosange) e a dona Bebé (Inês). A estas senhoras da melhor idade, agradeço a paciência e a “adoção”. Obrigado por terem me ‘suportado’ nesta pequena estadia.

Agradeço também a imprescindível amizade de todos os colegas e amigos conquistados no IQ-UNESP e em especial ao Grupo de Materiais Fotônicos por todo apoio desde as primeiras semanas na cidade de Araraquara. Obrigado a todos estes caras...pelos momentos de descontração...pelos momentos de partilha de frustrações... pelos incipientes momentos gástricos... e não menos, as importantes colaborações para a execução deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Adolfo Franco Júnior do IF-UFG pelas medidas de magnetização e de maneira especial à Luciana e ao colombiano Hans (o Kra do Z-Scan) & CIA, e não muito menos ao peruano Christian Tolentino (o Kra do laser aleatório) pela hospedagem e acolhimento na cidade do Recife. Neste pequeno intervalo tempo, creio que não apenas colaborações, mais também uma amizade muito saudável que almejo sempre valorar. Tudo isso devo a oportunidade confiada pelo Prof. Cid Araújo e Prof. Sidney. Agradeço por tudo mais uma vez.

RESUMO

Este trabalho baseou-se no estudo da preparação de novos nanomateriais multifuncionais baseados em nanoestruturas 1D de telúrio (Te1D), as quais foram obtidas pela redução de óxido de telúrio através da síntese por modelagem assistida de protetores de colóide. Os protetores de colóide utilizados foram baseados em surfactantes iônicos e não iônicos, copolímeros em blocos ou carboidratos de cadeias lineares. Nanoestruturas de Te1D na forma de filamentos ou fios longos e flexíveis, ou ainda bastões rígidos, foram obtidas em dispersões aquosas estáveis. A morfologia e tamanho das nanoestruturas de Te1D foram dependentes da razão molar Te: H_3PO_2 e da natureza do protetor de colóide empregados.

Novos nanobiocompósitos de Te1D foram obtidos pelo crescimento de nanoestruturas de Te1D em molde sólido formado pela rede tridimensional de nanofibras entrecruzadas de celulose bacteriana (CB-hidrogel). O arranjo das nanofibras de CB atua como barreira de difusão no controle da formação de nanoestruturas de Te1D. Além disso, a formação de nanofios de Te1D foi dependente da proporção mássica de telúrio/CB empregada.

Nanopartículas de maghemita de diâmetro médio de 11 nm ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram obtidas pela oxidação de magnetita previamente sintetizada pelo método de coprecipitação de íons ferro em meio alcalino. As nanopartículas apresentaram perfil superparamagnético e foram funcionalizadas com camada de sílica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$) pelo método modificado de Stöber. Novos nanocompósitos bifuncionais magneto-luminescentes foram obtidos pela associação de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ com complexo emissor na região do visível de N-((4'-metil-[2,2'-bipiridina]-4-il)metil)-3-(triétoxissilil)propano-1-amino tris tenoiltrifluoroacetato de európio (III). O nanocompósito apresentou banda larga de excitação entre 290-380 nm e banda estreita de emissão em 611 nm, característico da transição $^5\text{D}_6 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} .

Medidas de varredura-Z indicaram alternância do coeficiente de absorção não linear entre os eventos de absorção saturada e absorção saturada reversa, o qual foi dependente da intensidade de pico (I_p) e do fator de preenchimento (f) respectivamente para as nanoestruturas de Te1D e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por sua vez, nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exibiram índice de refração não linear negativo e suscetibilidade não linear de terceira ordem com magnitude de $\chi^{(3)} \sim 10^{-12}$ esu.

Palavras-chave: telúrio 1D, magneto-luminescentes nanocompósitos, propriedades ópticas não lineares.

ABSTRACT

This work was based on the study of the preparation of novel nano multifunctional 1D nanostructures based on tellurium (Te1D), which were obtained by reduction of tellurium oxide at template synthesis by a colloid protector. The colloid protectors used were based on ionic and nonionic surfactants, block copolymers or carbohydrates of linear chains. Te1D nanostructures in the shape of filaments or wires long and flexible, or rigid rods were obtained in stable aqueous dispersions. The morphology and size of Te1D nanostructures were dependent to the molar ratio of $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$ and the nature of the colloid protector employed. New Te1D nanobiocomposites were obtained by the growth of Te1D nanostructures into solid template of the intersecting three-dimensional network of bacterial cellulose nanofibers (BC-hydrogel). The arrangement of nanofibers CB acts as a diffusion barrier into control of the nanostructures Te1D formation. Moreover, the formation of Te1D nanostructure was dependent to the weight proportion between tellurium and CB employed. Maghemite nanoparticles with average diameter about 11 nm ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) were obtained by oxidation of magnetite previously synthesized by the coprecipitation method of iron ions in alkaline media. The nanoparticles exhibits a superparamagnetic profile and they were functionalized with a silica layer ($\text{SiO}_2@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by the modified Stöber method. New magneto-luminescent bifunctional nanocomposites were prepared by anchoring the visible emitter complex of N-((4'-methyl-[2,2'-bipyridin]-4-yl)methyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine tris thenoyltrifluoroacetate of europium (III) into $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ nanoparticle surface. The nanocomposite had a broad excitation band between 290-380 nm and narrow band emission centered at 611 nm, characteristic of the transition $^5\text{D}_6 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} ion. The Z-scan measurements indicated a switching of the absorption coefficient between the non-linear saturable absorption and reverse saturable absorption events which was dependent of the peak intensity (I_p) and the fill factor (f) respectively to the nanostructures of Te1D and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles exhibited a negative nonlinear refractive index and an absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility about $\chi^{(3)} \sim 10^{-12}$ esu.

Key-words: 1D tellurium, magnetic –luminescent nanocomposites, non-linear optical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Maiores produtores de telúrio refinado no mundo.....	24
Figura 2 - Potencial de redução padrão (volts) do telúrio em a) meio ácido e b) meio básico.....	25
Figura 3 - a) Representação da estrutura cristalina de telúrio elementar b) Projeção da estrutura do telúrio perpendicular ao plano do eixo c.....	25
Figura 4 - Microscopia eletrônica de nanoestruturas 1D de telúrio provenientes de hidrosóis de coloração A: azul B: púrpura C: vermelho e D: ambar	26
Figura 5 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de forças de cisalhamento...	30
Figura 6 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de um campo elétrico	31
Figura 7 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de um campo magnético	31
Figura 8 – Estrutura cristalina de espinélio inverso das ferritas : Sítio A= sítio octaédrico dos cátions M^{2+} e Fe^{3+} e B= sítio tetraédrico dos íons Fe^{3+} e O^{2-}	33
Figura 9 – Influência do tamanho de um material em suas propriedades magnéticas a) multidomínio b) monodomínio magnético e c) domínio superparamagnético	35
Figura 10 – a) vetor momento magnético de uma nanopartícula com ângulo θ entre o momento magnético e o eixo fácil de magnetização. b) Energia potencial que uma partícula magnética deve ultrapassar para sofrer reversão entre dois estados de equilíbrio do vetor momento magnético.	36
Figura 11 - Estratégia ex situ para preparação de nanocompósitos magnéticos 1D através de a) interações hidrofóbicas ou b) eletrostáticas	40
Figura 12 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro in situ na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de coprecipitação	41
Figura 13 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de redução de Fe^{3+}	42
Figura 14 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de síntese hidrotermal.....	43
Figura 15 - Estratégia de preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes 1D através de a) interações eletrostáticas entre luminóforos iônicos ligados à superfície de nanopartículas magnéticas e ancoradas na superfície de nanoestruturas 1D de carga oposta b) interações hidrofóbicas entre nanopartículas magneto-luminescentes hidrofóbicas e associação com nanoestruturas 1D recobertas com polímeros anfifílicos e c) associação de nanopartículas magnéticas e luminóforos hidrofóbicos com nanoestruturas 1D recobertas com polímero anfifílico	47
Figura 16 - Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano com indicação dos valores de ordem de grandeza das separações entre níveis.....	51
Figura 17 - Os níveis de energia para o íon Eu^{3+}	52
Figura 18 - Processos de transferência de energia por efeito antena de um cromóforo orgânico para íons lantanídeos. Legenda: Abs: Absorção; FL: Fluorescência FF: Fosforescência; CI= Conversão Interna; CIS = Cruzamento Intersistema ; TE= Transferência de energia; S_0 : Estado de energia singlete fundamental; S_1 : Estado de energia singlete excitado; T_1/T_2 : Estado de energia triplete excitados;	53
Figura 19 - Representação do equilíbrio tautométrico da tenoiltrifluoroacetato....	54
Figura 20 – Representação dos eventos que ocorrem na absorção região do infravermelho e na espectroscopia de espalhamento de Rayleigh e de Raman	59

Figura 21 - Interferômetro de Michelson e o arranjo empírico de uma medida de FTIR	61
Figura 22 – a) Representação do micro-Raman modelo LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) e b) medida de Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	63
Figura 23 - Esquema da instrumentação do espectrômetro de duplo feixe Cary 500	64
Figura 24 - Esquema da instrumentação do espectrômetro de luminescência Fluorolog 3	65
Figura 25 - Representação dos planos de um cristal obedecendo a Lei de Bragg...	66
Figura 26 - Resposta de um material do tipo Kerr a uma radiação eletromagnética incidente de alta intensidade na geração de soma e diferença de frequências ou de terceiro harmônico.....	69
Figura 27 - Representação da resposta de auto-focalização em um material do tipo Kerr com índice de refração não linear positivo pela passagem de uma radiação eletromagnética de alta intensidade.....	69
Figura 28 - Representação de uma medida de varredura-Z no modo fenda fechada. As linhas em vermelho correspondem à trajetória do feixe ao atravessar uma amostra do tipo Kerr com $n_2 > 0$ na região a) pré e b) pós focal	72
Figura 29 - Representação de uma medida de varredura-Z no modo fenda aberta para material tipo Kerr e absorção não linear de dois fótons.	73
Figura 30 - Representação da cintura do feixe no foco	75
Figura 31 - Diagrama de energia para um processo de absorção saturada (AS).....	77
Figura 32 - Diagrama de energia referente ao processo de absorção saturada reversa (ASR).....	78
Figura 33 - Diagrama de energia para processos de absorção multifotônica incluindo o ADF, absorção por dois fótons, onde S_0 , S_v e S_1/S_2 representam os estados fundamental, virtual (intermediário) e final respectivamente	80
Figura 34 - Representação do aparato experimental utilizado para uma medida típica de varredura- Z.....	82
Figura 35 - Representação ampliada na região do eixo de translação da amostra na direção da propagação do feixe utilizado para medida de varredura-Z com a indicação dos componentes básicos para uma medida típica. A região sombreada de azul refere-se à aquisição do sinal referente ao modo de fenda aberta e área sombreada de vermelho refere-se ao modo de fenda fechada.	83
Figura 36 - Curva de Magnetização ou ciclo de histerese magnética de uma amostra hipotética.....	84
Figura 37 – Esquema utilizado para a síntese de nanoestruturas de Te1D em molde sólido de hidrogel celulose bacteriana	89
Figura 38 - Esquema da síntese de nanopartículas de maghemita.....	90
Figura 39 - Esquema da metodologia utilizada para o recobrimento da superfície da nanopartícula de maghemita com sílica	92
Figura 40 - Representação da nanopartícula magneto-luminescente γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{SiBpyEu}(\text{TTA})_3$	95
Figura 41 - a) Representação esquemática ilustrando a preparação de nanofios via síntese por modelagem assistida por surfactante b) Microscopia eletrônica de transmissão criogênica de micelas em forma de fios em CTAB.....	96
Figura 42 - Imagens das soluções coloidais de Te1D obtidas.....	97
Figura 43 - a) FEG-SEM e b) Microscopia óptica de nanofios preparados em CTAB (ampliação de 100x).....	98

Figura 44 - a) FEG-SEM de BRIJ10 b) F6810 e c) SDS d) P123-5 b)P123-10 e c)P123-500.....	99
Figura 45 - Espectros de espalhamento Raman para P123. Em <i>inset</i> encontra-se a deconvolução das bandas dos modos vibracionais do telúrio A1 e E o qual movimento é demonstrado pela representação lateral.....	101
Figura 46 - FEG-SEM de a) e b) P123-5 c)F68-5 d) micrografia de HRTEM de BRIJ50 em campo claro e f) micrografia de HRTEM de BRIJ35 em campo escuro f) proposta do mecanismo de crescimento de nanoestruturas de Te1D.	103
Figura 47 - FEG-SEM de a) CB seca b) CBTe1% c) CBTe15% d) imagem FEG-SEM exibindo a formação de núcleos de crescimento de Te em regiões de distintas níveis no molde de CB e) e f) ampliação da região destacada pelo retângulo amarelo e branco do item “d)” respectivamente.....	105
Figura 48 - FEG-SEM com detector de elétrons retroespalhados de CBTe25% o qual mostra o crescimento de nanoestruturas Te1D na celulose bacteriana	109
Figura 49 - a) FEG-SEM e b) EDS de CB-Te1D utilizando detector de elétrons retroespalhados.....	110
Figura 50 – micrografia FEG-SEM da amostra CBTe50% o qual mostra o excesso de telúrio na superfície do nanocompósito.	111
Figura 51 – Mecanismo de crescimento de telúrio em molde sólido de hidrogel de celulose bacteriana. I- Formação de núcleos de crescimento com grande energia superficial que se aglomeram em II na forma de clusters macicos em baixa proporção de Te:H ₃ PO ₂ . A contribuição da energia de anisotropia e energia da interface telúrio/celulose dá origem a nanopartículas de telúrio (grãos de crescimento) em III. Em IV a formação de Te1D é facetado pela nano fibras de celulose bacteriana em IV. O excesso de telúrio em V provoca a formação de aglomerados micrométricos.	111
Figura 52 – a) Espectros de ATR-FTIR de nanocompósitos de CBTe b) e c) espectro de absorção de FTIR das amostras a: CBTe1%, b: CBTe2%, c: CBTe15% e d: CBTe50% . Em <i>inset</i> imagens representativas do processo de redução de telúrio no hidrogel de CB para a amostra CBTe50%. Uma coloração âmbar é obtida logo após a adição de H ₃ PO ₂ (2) que com o tempo o processo finda-se com a tonalidade azul(3).	112
Figura 53 -a) Espectros de espalhamento Raman dos nanobiocompósitos CBTe1%, CBTe2%, CBTe15% e 25% b) c) e d) ampliação das bandas de CBTe1% e e) relação linear entre a concentração de telúrio e CB.....	114
Figura 54 - Crescimento de telúrio em soluções ácidas de composição A: HCl 28,5% B: HCl 28,5% : H ₂ SO ₄ 100% (1:1) C: HCl 28,5% : CH ₃ CH ₂ COOH.99,8% (1:1) D: HCl 28,5%: Ácido Cítrico (1:1) E: H ₂ SO ₄ 100% : CH ₃ CH ₂ COOH.99,8% (1:1) G: H ₂ SO ₄ 100% I: HCl 28,5% : Ácido Oxálico (1:1) K: HCl 28,5%: Ácido Lático 100% (1:1) L: HCl 28,5%: Ácido o-Fosfórico (1:1)	115
Figura 55 - Estruturas de telúrio elementar em a)HCl 28,5% b)HCl 28,5% : H ₂ SO ₄ 100% (1:1) c c)H ₂ SO ₄ 100% : CH ₃ CH ₂ COOH.99,8% (1:1) d)H ₂ SO ₄ 100% e)H ₃ PO ₂ f) H ₂ SO ₄ 50%.....	117
Figura 56 - Transições eletrônicas do telúrio elementar	118
Figura 57 - Espectros de absorção das amostras com Te:H ₃ PO ₂ de 1:1 - 1:1000 preparadas na presença de a) CTAB b)P23 c)SDS e d)F68.....	120
Figura 58 – Espectros de absorção de nanoestruturas de Te1D preparadas na presença de a) carboximetilcelulose b) goma arábica. No gráfico c), comparação dos espectros de absorção em protetores de colóides derivados de carboidratos lineares	

e CTAB. Em d) comparação da variação da posição da Banda II entre surfactantes e o carboidrato de cadeia linear de pectina.....	121
Figura 59 - Imagens de FEG-SEM de nanoestruturas de Te1D obtidas em pectina 0,5% como agente protetor de colóide onde a razão $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$ foi a) 1:2000 b) 1:750 c) 1:300 d) 1:150 e) 1:50 e f) 1:2	122
Figura 60 –a) Complexo iônico intermediário formado por polissacarídeos lineares e cátion Te^{4+} em um arranjo do tipo cadeia b) Moléculas de surfactantes poderiam facetar faces específicas para o crescimento de materiais Te1D. As micelas consistem de arranjos supramoleculares organizados que servem como molde para crescimento de Te1D	123
Figura 61 - Espectro de excitação e de emissão (deconvoluido) de CTAB-1000...	125
Figura 62 - a) e b) FEG-SEM c) TEM de campo claro d) TEM de campo escuro e) e f) HRTEM de BRIJ50.....	128
Figura 63 - a) Espectro de absorção UV-VIS e b) medida de varredura-Z no modo fenda aberta para as nanoestruturas de Te1D de BRIJ50 c) a f) As curvas tracejadas em preto representam os dados experimentais obtidos nas medidas de varredura-Z no modo de fenda aberta e a linha sólida em vermelho consiste do ajuste teórico para a determinação do coeficiente de absorção não linear (β) variando-se a intensidade de pico (I_p).	129
Figura 64 – Auto organização de nanoestruturas de Te1D depositados na parede dos recipientes de vidro soda lime obtidas pelas soluções de a) BRIJ 50 e b) F68 50	133
Figura 65 - a) interação de moléculas de surfactante na superfície da sílica b) interação de nanoestruturas de Te1D (revestidas por bicamada de surfactante) com a o arranjo dos surfactante na sílica.....	134
Figura 66 - Fotografia da suspensão de nanopartículas magnéticas de maghemita suspensas em água e atraídas por um ímã	134
Figura 67 - Curva de histerese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O inset da figura demonstra a ausência de histerese, confirmando o perfil superparamagnético.....	135
Figura 68 - Difratoograma de raios-X das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtido pelo método do pó. Em <i>inset</i> , a tabela com valores de 2θ e B utilizados para o cálculo dos domínios cristalinos da maghemita	136
Figura 69 – a) e b) Imagens TEM c) e d) imagem HRTEM e) SAED das das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	137
Figura 70 - Espectros FTIR para a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @citrato c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2	138
Figura 71 - Curva padrão para determinação do teor de ferro pelo método da ortofenantrolina. A curva apresenta alto coeficiente de correlação de 0,9999	140
Figura 72 - a) Variação do Potencial zeta e do Raio hidrodinâmico das nanopartículas em relação ao pH do ferrofluido b) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no ferrofluido iônico	141
Figura 73 - Curva de titulação do potencial zeta com o pH da suspensão e b) imagens de FEG-SEM das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2	142
Figura 74 - Espectros de FTIR (vermelho) e espectros de Espalhamento Raman (preto) de $\text{Nd}(\text{TTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) Deconvolução em bandas gaussianas da região entre 1450-1700 do espectro de Raman de TTA e $\text{Nd}(\text{TTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ c) espectros de FTIR de $\text{Nd}(\text{TTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{TTA}-\text{Si})$	145
Figura 75 - Espectros de a) excitação e b) emissão de $\text{Nd}(\text{TTA})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{Si}-\text{TTA})$	146

Figura 76-a) espectro de excitação monitorando-se a emissão em 1060 nm e b) espectro de emissão com excitação em 370 nm para Nd(Si-TTA) ancorado na superfície de nanopartículas de sílica mesoporosa.....	147
Figura 77 - Espectro de ATR-FTIR do complexo de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$	148
Figura 78 - Nanocompósito de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})$ a) sob luz branca b) luz com $\lambda = 365$ nm e c) sob ação do campo magnético externo e luz com $\lambda = 365$ nm d) espectros de excitação e e) espectro de emissão de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ (preto) e complexo puro	149
Figura 79- a) Absorção das amostras MF1, MF2, MF3 e MF4 b) diagrama de Tanabe-Sugano para íon Fe^{3+}	152
Figura 80 - Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ para transição direta e indireta de nanopartículas de óxido de ferro	155
Figura 81 – a) Curva de varredura-Z no modo de operação fenda fechada e b) curva de varredura-Z para modo de fenda aberta para nanopartículas de óxido de ferro.	158
Figura 82 – a) Curva de varredura-Z no modo fenda aberta para a) MF1 ($I_p = 1,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 2,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ e b) MF2 ($I_p = 1,89 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 6,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$).....	159
Figura 83 - Curva de correlação entre o coeficiente de refração não linear e o fator de preenchimento.....	160
Figura 84 - a) FEG-SEM e b) EDS de Te1D @ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -AO preparado em P123-20	162
Figura 85 - Representação da interação hidrofóbica das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -AO com a superfície da nanoestrutura 1D de Te1D (P123 -10).....	163
Figura 86- FEG-SEM de nanoestruturas Te1D P123 1:10 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ revestidas com ácido oleico. O excesso de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas é prejudicial para a interação com Te1D.	163

LISTA DE TABELAS

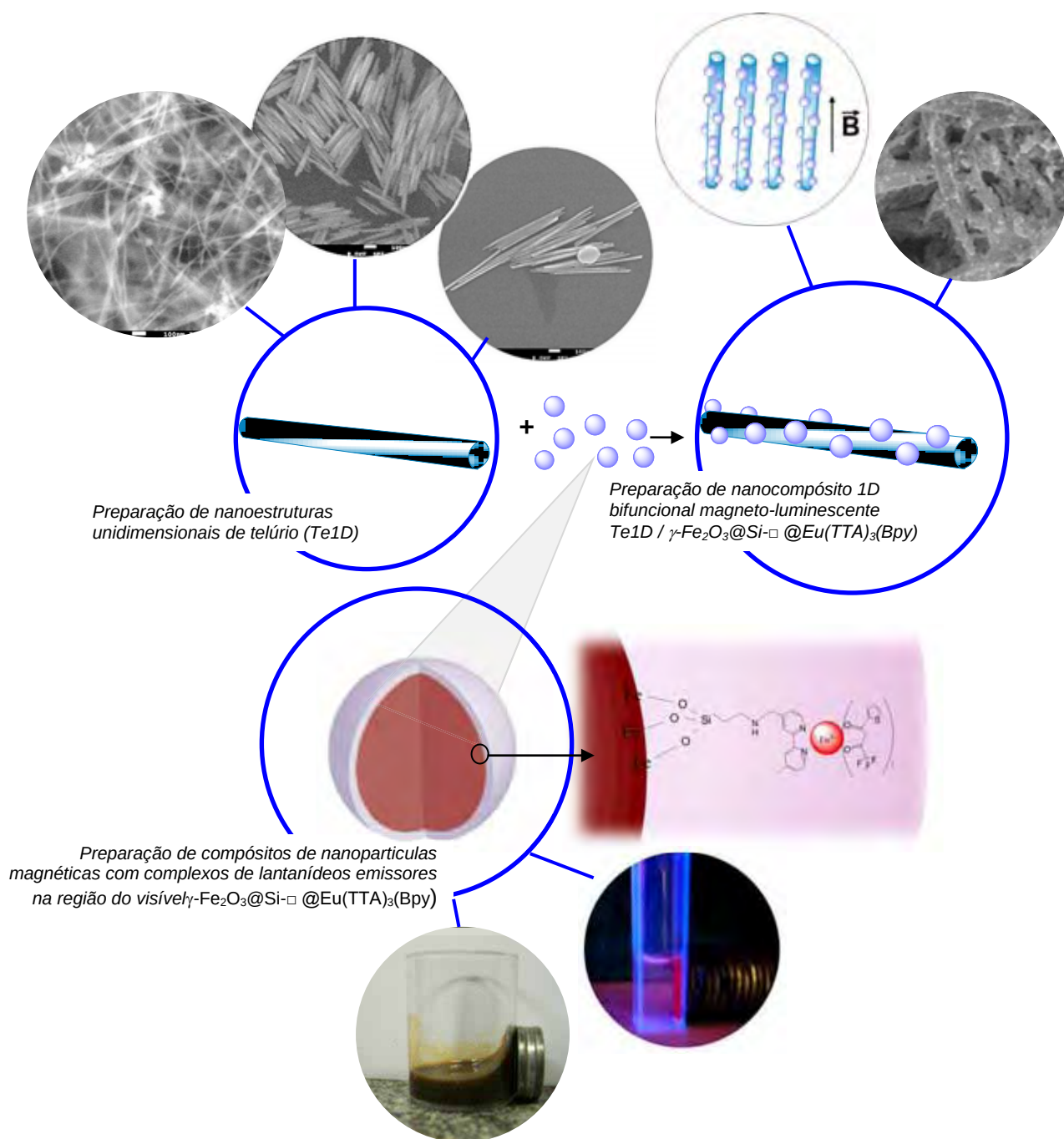
Tabela 1 - Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de ferro	32
Tabela 2 - Comparação dos métodos de preparação de nanopartículas de maghemita.....	39
Tabela 3 - Razão molar dos componentes das soluções coloidais de Te1D.....	87
Tabela 4 - Características das nanoestruturas de Te1D preparadas.....	98
Tabela 5 - Tabela de caracteres para o grupo pontual D_3	101
Tabela 6 - Designação das bandas de absorção do nanobiocompósito CBTe.....	112
Tabela 7 - Relação do comprimento médio das nanoestruturas de Te1D obtidas em pectina 0,5%.....	123
Tabela 8 - Comparação entre morfologias de nanoestruturas de telúrio versus banda de emissão.	124
Tabela 9 - Concentração das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas medidas de óptica (não) linear	152
Tabela 10 - Relação entre as transições de campo ligante e a posição relativa no espectro de UV-VIS da amostra MF1.....	153
Tabela 11 - Valores de α , α_2 e n_2 encontrados para as amostras MF1, MF2, MF3 e MF4 bem como os valores de I_p e I_s utilizados durante as medidas.....	159

SUMÁRIO

1	Introdução	21
1.1	Apresentação	21
1.2	Nanoestruturas unidimensionais de semicondutores	22
1.2.1	Telúrio.....	24
1.2.2	Nanoestruturas unidimensionais de telúrio	26
1.3	Organização de nanoestruturas 1D	30
1.3.1	Alinhamento por indução mecânica.....	30
1.3.2	Alinhamento por indução elétrica.....	30
1.3.3	Alinhamento por indução magnética.....	31
1.4	Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	32
1.4.1	Domínios magnéticos e superparamagnetismo.....	34
1.4.2	Métodos de obtenção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	39
1.5	Estratégias de Síntese de nanocompósitos 1D contendo nanopartículas de óxido de ferro	39
1.5.1	Síntese <i>ex situ</i> de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e posterior interação com a superfície das nanoestruturas 1D	39
1.5.2	Síntese <i>in situ</i> de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na superfície das nanoestruturas 1D.....	41
1.6	Estratégia na preparação de Nanocompósitos 1D Magneto-Luminescentes..	45
1.7	Luminóforos	48
1.7.1	Luminóforos orgânicos	48
1.7.2	Luminóforos baseados em pontos quânticos (<i>Quantum Dots</i>)	48
1.7.3	Luminóforos baseados em complexos de íons terras raras	49
1.8	Estratégias de imobilização de complexos luminescentes de íons terras-raras em nanopartículas de óxido de ferro	55
2	Objetivos	58
2.1	Objetivo geral	58
2.2	Objetivos específicos	58
2.2.1	Síntese e caracterização de suspensões coloidais estáveis de nanoestruturas unidimensionais de telúrio 1D;.....	58
2.2.2	Síntese e caracterização da suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas de maghemita;	58
2.2.3	Funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas de maghemita com revestimentos de citrato e sílica;.....	58
2.2.4	Preparação de nanopartículas magnéticas luminescentes à base de complexo derivados de ligantes β -dicetonas sililados contendo íons terras raras de Nd^{3+} (luminóforo emissor na região do infravermelho) e Eu^{3+} (luminóforo emissor na região do visível).	58
3	Técnicas de Caracterização.....	59
3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (IR) e Espectroscopia de Espalhamento Raman	59
3.1.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	60
3.1.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	61
3.2	Espectroscopia na região do UV/Visível/NIR e Espectroscopia de Fotoluminescência	63
3.2.1	Espectrofotometria UV-VIS-NIR	63
3.2.2	Espectroscopia de Luminescência	64

3.3	Difração de Raios-X	66
3.4	Medida de espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta	66
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM).....	67
3.6	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	68
3.7	Introdução à medidas dos efeitos das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem	68
3.7.1	Técnica de varredura-Z: Fundamentos e análise do sinal detectado	70
3.7.2	Medida de varredura-Z	81
3.8	Medida de curva de Magnetização por Magnetômetro de Varredura por amostra vibrante	84
3.9	Tratamento dos dados	85
4	Metodologia Experimental	86
4.1	Primeira etapa : Preparação de nanoestruturas unidimensionais de telúrio ...	86
4.1.1	Preparação das soluções coloidais de Te1D.....	86
4.1.2	Síntese das nanoestruturas de telúrio utilizando celulose bacteriana como molde sólido de crescimento	89
4.2	- Segunda etapa: preparação dos nanocompósitos magneto-luminescentes.	89
4.2.1	Síntese de nanopartículas de maghemita e preparação de suspensão coloidal	90
4.2.2	Funcionalização da nanopartícula magnética com sílica.....	91
4.3	Preparação de complexos luminescentes contendo ligantes β -dicetona modificados com funções alcóxissilanos	93
4.3.1	Preparação do luminóforo emissor na região do infravermelho	93
4.3.2	Preparação do luminóforo emissor na região do visível	94
4.4	Ancoragem do complexo sililado de $[\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3]$ na superfície das nanopartículas magnéticas	95
5	Resultados e Discussão	96
5.1	Estudo da síntese de nanoestruturas unidimensionais de telúrio (Te1D)	96
5.1.1	Aspectos Morfológicos das nanoestruturas de Te1D obtidas	96
5.1.2	Caracterização das nanoestruturas 1D de telúrio	100
5.1.3	Espectrofotometria na região do UV/VIS/NIR	118
5.1.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	124
5.1.5	Propriedades não lineares de telúrio unidimensionais (Resultados preliminares).....	125
5.1.6	Auto organização de nanoestruturas 1D	132
5.2	Nanopartículas magnéticas.....	134
5.2.1	Caracterização magnética das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	134
5.2.2	Caracterização das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @citrato e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @SiO ₂	135
5.2.3	Estabilidade coloidal da suspensão de nanopartículas de maghemita	141
5.3	Caracterização dos luminóforos emissores na região do infravermelho e visível	143
5.3.1	Caracterização dos luminóforos emissores na região do infravermelho.....	143
5.3.1	Caracterização dos luminóforos emissores na região do visível	146
5.4	Caracterização do nanocompósito magneto-luminescente.....	147
5.4.1	Caracterização estrutural de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @SiO ₂ @Eu(Bpy-Si)(TTA) ₃	147
5.4.2	Espectroscopia de Luminescência	148
5.4.3	Propriedades ópticas lineares de óxido de ferro.....	151

5.4.4	Propriedades ópticas não lineares do óxido de ferro.....	155
5.5	Características do Protetor de Colóide na preparação do compósito multifuncional	162
6	Perspectivas	164
7	Conclusões	166
	Referências	170



1 Introdução

1.1 Apresentação

Os avanços tecnológicos recentes e a busca de novas funcionalidades originaram uma enorme e crescente perspectiva em nanomaterias. A expansão desta área do conhecimento é bastante promissora, devido a versatilidade de combinações dos componentes e as novas ou o controle das propriedades pré existentes dos novos nanomaterias. Materiais nanométricos que se encontram espacialmente confinados em uma direção (materiais unidimensionais; 1D) vem sendo considerados candidatos promissores para a fabricação de dispositivos inovadores e complexos na área de optoeletrônica, por exemplo. Isto se deve ao fato de que suas propriedades dependem da direção (materiais anisotrópicos). Entretanto, um dos grandes desafios está na organização destes nanomateriais. Novas propriedades, ou a melhoria das já existentes, poderiam ser alcançadas quando manipulados em determinados arranjos. A intercalação de propriedades magnéticas a nanoestruturas 1D dá origem a uma nova perspectiva para síntese de materiais multifuncionais organizados. Uma das grandes vantagens do controle de nanomateriais 1D através da ação de um campo magnético é a possibilidade da organização ser efetuada independente do meio. Na literatura, poucos trabalhos são explorados no estudo da combinação entre nanomateriais magnéticos (geralmente zero-dimensionais) com nanomateriais unidimensionais não magnéticos. Apenas um número limitado destes trabalhos apresentam nanocompósitos que exibem arranjo unidirecional e propriedades magnéticas simultaneamente.

Uma grande característica da área de nanomateriais abrange o caráter de multidisciplinaridade. Isto possibilita cogitar que funções diferenciadas poderiam ser adicionadas em certos materiais, como por exemplo, propriedades ópticas. Na natureza, não se tem conhecimento sobre materiais que exibam simultaneamente propriedades magnéticas e luminescentes. A associação destas duas classes abre uma nova perspectiva para a obtenção de dispositivos bifuncionais magneto-luminescentes.

Nesse sentido, para melhor compreensão e clareza sobre o estudo da preparação de nanomateriais 1D magneto-luminescentes, objetivo deste trabalho, a introdução está ordenada em três partes principais. A primeira parte remete-se a abordagem sobre a importância dos nanomateriais unidimensionais, de maneira

especial a classe dos semicondutores, e quais estratégias podem ser executadas para sua manipulação. Neste trabalho, o estudo da preparação de soluções coloidais de nanoestruturas unidimensionais de telúrio (semicondutor do tipo p diamagnético) foi situado na avaliação das melhores condições para a associação de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro. Para tanto, uma sucinta revisão da literatura é realizada, a fim de se identificar os principais avanços na preparação de diferentes nanomateriais 1D contendo esta classe de óxidos magnéticos associados.

Por fim, uma breve abordagem é realizada no que diz respeito a associação de luminóforos na superfície da nanopartícula magnética, evidenciando os diferentes tipos de luminóforos e quais as vantagens dos complexos de íons terras raras para a preparação de nanopartículas magneto-luminescentes. Um dos objetivos deste trabalho inicial é avaliar os parâmetros que regem a associação das nanoestruturas magneto-luminescentes anteriormente citadas, com as nanoestruturas 1D de telúrio. Posteriormente almeja-se estudar qual a dependência de suas propriedades ópticas com a organização controlada através de campo magnético.

1.2 Nanoestruturas unidimensionais de semicondutores

O efeito da dimensionalidade dos materiais quando se encontram na escala nanométrica pode provocar mudanças drásticas nas suas propriedades em relação às encontradas em escala macroscópica. Além disso, novas propriedades podem surgir como consequência do tamanho reduzido de suas partículas ou da organização das mesmas. A mobilidade dos elétrons é limitada quando o material se encontra em tamanho reduzido. Esse limite é dado pelo comprimento de onda de de Broglie ou pelo livre caminho médio dos elétrons, levando-se em consideração a dualidade onda-partícula. Louis de Broglie, considerando a relação do comprimento de onda λ com o momento p propôs uma relação que poderia descrever o comprimento de onda de qualquer material:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (\text{Equação 1})$$

onde h é a constante de Planck.

Quando o tamanho de um nanocristal é menor que o comprimento de onda de de Broglie, elétrons e buracos são espacialmente confinados e dipolos elétricos são

formados. Com isso, níveis de energia discretos (quantizados) poderiam ser formados em todos os materiais, de maneira similar a uma partícula na caixa. Quanto menor as dimensões do cristal (caixa), maior a separação entre os níveis de energia adjacentes. Os efeitos quânticos e a configuração eletrônica dos nanomateriais são significativamente diferentes em relação aos mesmos materiais em dimensões 'bulk'.

As propriedades ópticas dos materiais, por exemplo, são bastante influenciadas em materiais que se encontram na escala de tamanho nanométrico. Os espectros de absorção em nanopartículas metálicas (Au, Ag, etc) e semimetais (Te, Se, etc) e a luminescência em semicondutores (CdSe, CdTe, CdS, etc.) são intimamente dependentes de pequenas variações do tamanho destes materiais. Outros fenômenos, como supercondutividade (Bi,) e superparamagnetismo (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FePt, Co, etc.) são também observados na escala nanométrica.

Muitos materiais naturalmente crescem em nanoestruturas 1D e isso deve-se ao arranjo cristalino que permite a formação de ligações com caráter anisotrópico. Minerais inorgânicos tais como asbesto e crisolita¹ e muitos polímeros orgânicos naturais e biológicos, incluindo celulose² e colágeno³, manifestam preferencialmente estrutura fibrilar. De maneira similar, derivados de polímeros inorgânicos sintéticos de poli nitreto de enxofre (SN)_x, amplamente estudados durante a década de 70⁴, apresentam estrutura de cadeia longa quasi unidimensional. Sua estrutura pode ser definida como um filme epitaxial na qual as cadeias são alinhadas paralelamente em relação umas às outras. Uma importante propriedade encontrada nessa classe de compostos é relacionada à condutividade elétrica comparável aos metais, tal como o mercúrio, sendo mais pronunciada na direção ao longo da cadeia.

Particularmente, nanoestruturas unidimensionais de semicondutores vem sendo avaliadas como a base das novas tecnologias e em mesma magnitude, influentes na evolução das já existentes⁵. Em nanoestruturas 1D de semicondutores (NS1D), como mencionado, o confinamento do comprimento de onda dos elétrons e buracos em dimensões nanométricas provoca uma grande influência na estrutura dos níveis eletrônicos e das propriedades elétricas e ópticas, as quais tendem a ser anisotrópicas nestes materiais.

A utilização de NS1D em aplicações relacionando à conversão de energia, tais como diodos emissores de luz e células de combustível ou células solares, possuem perspectivas com grande potencial para revolucionar a tecnologia atualmente

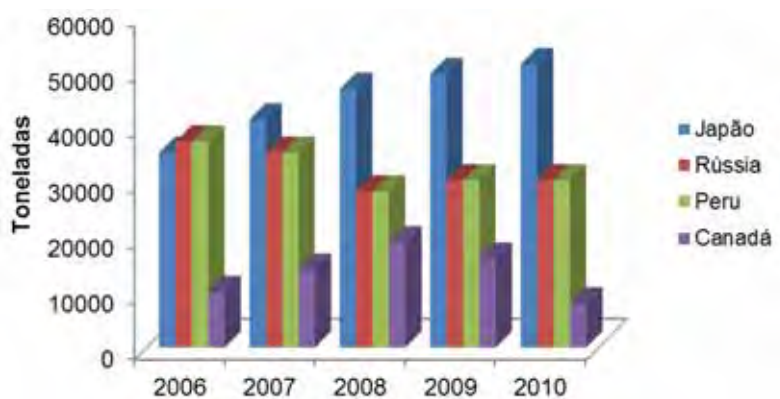
empregada⁵. Por exemplo, devido à pequena seção transversal de nanofios, estes poderiam acomodar uma maior tensão sem sofrer deslocamentos. Nanofios de semicondutores 1D poderiam também ser utilizados como conversores de frequência ou elementos lógicos/roteamento em circuitos optoeletrônicos nanoescalados⁵.

Nanoestruturas de telúrio são candidatas interessantes para aplicações em optoeletrônica. O telúrio é um semicondutor de baixo band-gap (0,35 eV) e exibe uma variedade de propriedades interessantes que serão destacadas no tópico a seguir.

1.2.1 Telúrio

O telúrio é obtido comercialmente dos resíduos provenientes do refino eletrolítico do cobre. O Japão é o maior produtor do elemento refinado (Figura 1)⁶.

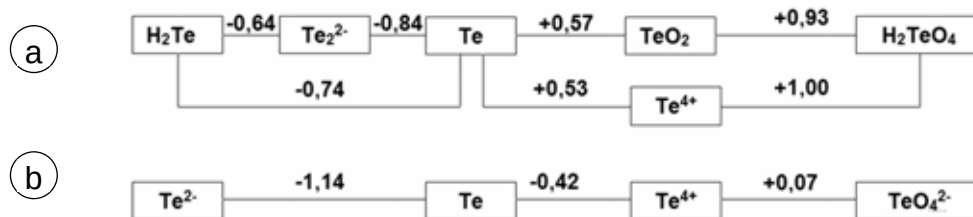
Figura 1 - Maiores produtores de telúrio refinado no mundo.



Fonte: United States Geological Survey⁶

O telúrio é um elemento relativamente estável e insolúvel em água. Ele possui reatividade à quente com os halogênios. Por exemplo, o telúrio reage com excesso de cloro formando cloreto de telúrio (TeCl_2) e tetracloreto de telúrio (TeCl_4). Ele pode ser encontrado na sua forma elementar e também nos estados de oxidação -2, +2, +4 e +6. Na Figura 2, encontra-se ilustrado o potencial de redução padrão do telúrio.

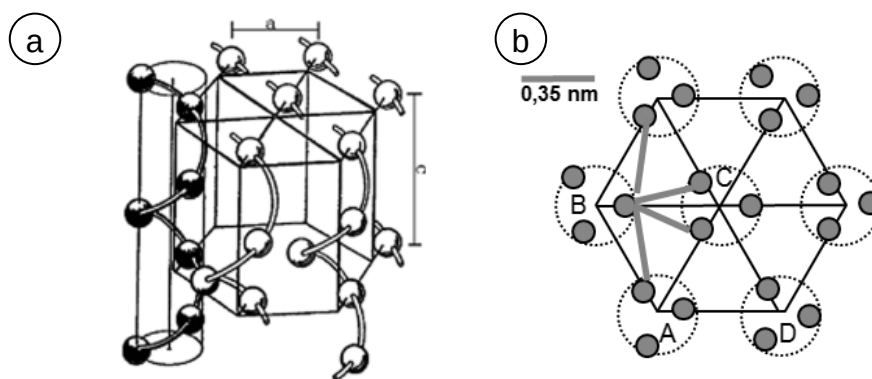
Figura 2 - Potencial de redução padrão (volts) do telúrio em a) meio ácido e b) meio básico



A oxidação de telúrio com ácido nítrico possibilita a obtenção de dióxido de telúrio (TeO₂). Outros óxidos menos conhecidos derivados de telúrio são o TeO, TeO₃ e Te₂O₅. O Te₂O₅ pode ser obtido pela decomposição do ácido telúrio (H₆TeO₆), que por sua vez, pode também ser obtido reagindo-se telúrio elementar com ácido crômico.

O telúrio, na sua forma elementar, é um semimetal e semicondutor do tipo p com band gap de 0,35 eV. O telúrio cristaliza em uma estrutura trigonal (grupo de simetria D₃) com parâmetros de célula unitária igual a $a = 4.4572\text{\AA}$, $c = 5.929\text{\AA}$ e ângulo de ligação 103, 2°. A estrutura cristalina pode ser considerada como infinitas cadeias helicoidais de átomos de telúrio que se interconectam na direção do eixo c em uma rede cristalina hexagonal (Figura 3a e 3b) conduzidas por fracas interações de van der Waals⁷. As propriedades físicas do telúrio são geralmente anisotrópicas devido à cristalização preferencial em um eixo de crescimento (eixo c).

Figura 3 - a) Representação da estrutura cristalina de telúrio elementar b) Projeção da estrutura do telúrio perpendicular ao plano do eixo c .



Fonte: Mayers & Xia (2002)⁷

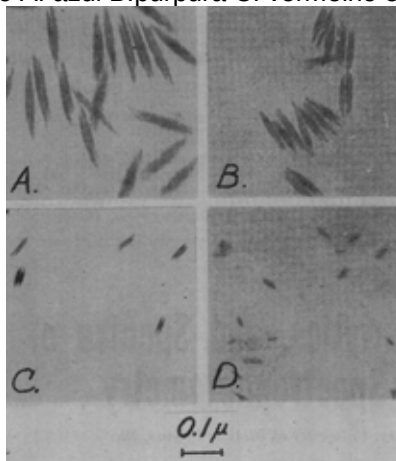
Ele apresenta propriedades bastante especiais, tais como, fotocondutividade⁸, reposta óptica não linear^{9,10}, atividade catalítica em reações de hidratação ou

oxidação¹¹, alta piezo¹² e além de ser um candidato promissor como filtro opto-acústico na região do infravermelho médio-longíquo¹³.

1.2.2 Nanoestruturas unidimensionais de telúrio

A característica de crescimento anisotrópica dos “*building blocks*” para a cristalização do telúrio elementar possibilita a obtenção de nanomateriais unidimensionais (Te1D). Um dos primeiros estudos que relatam a síntese de estruturas 1D de telúrio foram realizadas em 1953, por Johnson, R. A.¹⁴ com o objetivo de explicar as variações das propriedades ópticas dos hidrossóis obtidos com a microestrutura do telúrio (Figura 4).

Figura 4 - Microscopia eletrônica de nanoestruturas 1D de telúrio provenientes de hidrossóis de coloração A: azul B: púrpura C: vermelho e D: ambar



Fonte: Johnson, R. A (1953)¹⁴

Nos dois artigos que foram publicados num mesmo volume da revista *Analytical Chemistry*^{14,15}, Johnson et al (1953) investigaram as mudanças dos espectros de absorção dos colóides de telúrio com o tamanho de suas microestruturas com o objetivo de definir quais as melhores condições para determinação da concentração de telúrio por análise espectrofotométrica na região UV-Vis. Na obtenção dos hidrossóis de telúrio elementar (Te^0), os autores partiram do íon Te^{4+} na presença de goma arábica, a qual atuou como estabilizante (protetor de colóide). A redução foi efetuada utilizando-se uma solução de hipofosfito de sódio. Esta estratégia de obtenção de Te1D (uma estratégia do tipo *bottom-up*) vem sendo bastante explorada na literatura na qual o telúrio em estado de oxidação +2, +4 ou +6 é reduzido para sua forma elementar, entretanto, utilizando-se diferentes agentes

redutores. Além disso, o efeito das características físico-químicas e da concentração dos estabilizantes tem permitido o controle do tamanho e forma de Te1D obtidas. Estas variáveis são diretamente ligadas aos métodos de síntese empregados. A seguir as principais rotas sintéticas estudadas na preparação de nanoestruturas de Te1D serão descritas.

A metodologia experimental que compreende o uso de rotas de síntese hidrotermal é uma das mais estudadas para a preparação de nanoestruturas Te1D. Na síntese hidrotermal, geralmente a fonte de telúrio consiste de derivados de teluratos (Na_2TeO_3 , Na_2TeO_4 ou $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solúveis em água, os quais são adicionados a agentes redutores fortes que comumente podem ser hidrazina (N_2H_2)¹⁶ e borohidreto de sódio (NaBH_4). Os reagentes são levados à temperaturas superiores ao ponto de ebulição da água. Outros agentes redutores são também explorados na literatura tais como etilenamina¹⁷, formamida (HCONH_2)¹⁸, sulfeto de sódio (Na_2SO_3)¹⁹, tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)²⁰, ou biomoléculas tais com ácido algínico²¹, ácido ascórbico²², glucose²³, gluconato²⁴, amino-acidos²⁵ e amido²⁶.

Em muitos trabalhos que abordam a síntese hidrotermal, a preparação de nanoestruturas de Te1D vem sendo realizada também através do uso de uma fonte de telúrio que possua baixa solubilidade em água como, por exemplo, TeO_2 ou Te^0 os quais são adicionados a sistemas contendo agentes de dissolução tais como trietanolamina/ácido fluobórico (HBF_4)²⁷, KOH/DMF ²⁸, NaBH_4 ²⁹, N_2H_2 ³⁰, polietilenoglicol (PEG)³¹, polivinilalcool(PVA)³¹, polivinilpirrolidona (PVP)³¹ ou ainda etc.. afim de aumentar a reatividade, produzindo muita das vezes intermediários instáveis tais como NaHTe ³² ou Na_2Te ^{33,30} que são oxidados pelo oxigênio do ar para a obtenção de Te1D.

Mayers & Xia⁷ detalharam o estudo da preparação de nanoestruturas de telúrio através da redução de H_2TeO_4 e TeO_2 por síntese solvotérmica utilizando etilenoglicol em refluxo, o qual desempenhou ambas funções de solvente e agente redutor. Esse método é denominado processo poliol. O resultado dos estudos deste grupo possibilitou o entendimento dos parâmetros de síntese que regem o mecanismo de crescimento e o consequente controle das formas, que variaram desde nanofios, nanotubos e nanoestruturas filamentadas de Te1D.

Lin et al (2008)³⁴ prepararam nanoestruturas de Te1D através da simples adição de TeO_2 em solução aquosa de N_2H_2 à temperatura ambiente em diferentes tempos reacionais (10-120 min). A purificação foi realizada por seguidas

lavagens na presença de estabilizante de dodecilsulfato de sódio (SDS - surfactante aniônico). Nanobastões de 251-879 nm de comprimento e 8-19 nm de diâmetro foram obtidos.

Song et al. (2007)³⁵ prepararam nanotubos com seção transversal hexagonal e inclinada com longos comprimentos de 150-200 μm , diâmetro de 100-500 nm e espessura de parede entre 50-100nm através da combinação da síntese hidrotermal e a dualidade funcional de etilenoglicol na presença de surfactante catiônico de cetiltrimetilamônio (CTAB) e biopolímero de acetato de celulose.

Outra abordagem foi dada por Liu et al (2002)³⁶ que prepararam nanobastões de telúrio através de síntese assistida por surfactante partindo-se de $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_4$ como fonte de telúrio e dodecilbenzenosulfonato de sódio(DBS) como surfactante. O controle do diâmetro das nanoestruturas foi controlado pelo ajuste da concentração inicial destes dois reagentes de partida. Similarmente, Li et al (2008)²² obtiveram nanobastões de comprimento ~ 500 nm e diâmetro ~ 20 -50 nm auto-organizados em forma empacotada utilizando CTAB como surfactante e Na_2TeO_3 como fonte de telúrio. Xi et al (2006)³⁷ utilizaram ácido ascórbico como agente redutor para obtenção de nanofios ultrafinos com ~ 7 nm de diâmetro e com dezenas de nm de comprimento. Os nanofios ultrafinos resultantes apresentaram intensa luminescência na região do azul. Neste sentido, uma série de agentes modificadores/estabilizantes/protetores de colóides e inclusive estruturas-molde tem sido verificadas na síntese de nanoestruturas de Te1D. Pode-se se citar o estudo da influência de derivados de tióis³⁸, líquidos iônicos^{39,27}, MCM 41²⁸, surfactantes (catiônicos^{22,37}, aniônicos³⁵, não-iônicos⁴⁰).

Outros métodos de obtenção envolvem deposição química/física à vapor⁴¹, deposição eletroquímica^{42,43}, métodos fototérmicos⁴⁴, síntese assistida por ultrassom⁴⁵ e síntese assistida por microondas⁴⁶.

Como visto anteriormente, vários autores descrevem a síntese de nanoestruturas de telúrio por diversos métodos de síntese. Entretanto, apenas um número limitado de trabalhos descreve a aplicação de nanoestruturas de Te1D como potenciais dispositivos optoeletrônicos ou em sensoriamento. Neste número limitado de trabalhos, uma característica é bastante comum em todas, a qual se traduz no alinhamento de nanoestruturas de Te1D. Este alinhamento tem sido efetuado de duas maneiras. A primeira abordagem relata a síntese de Te1D através do crescimento por deposição física por vapor. Por exemplo, Sen et al (2009)⁴⁷

descreveram a preparação de nanoestruturas de Te1D alinhadas verticalmente com grande sensibilidade à gás cloro (~ 2 ppm / tempo de resposta: 30 s). Os estudos também apontam boas respostas a gás de dióxido de nitrogênio e a sulfeto de hidrogênio. Chavan et al (2009)⁴⁸ prepararam nanobastões de telúrio de 200-400nm como potenciais dispositivos emissores de campo, sendo comparáveis ou até melhores que algumas nanoestruturas 1D alinhadas de óxido de zinco, um material bastante estudado na literatura. A segunda e recente abordagem relata a preparação de nanoestruturas organizadas de Te1D através do crescimento na presença de surfactantes. Liu et al (2010)⁸ prepararam mesoestruturas de telúrio na presença de PVP através da organização hierárquica de nanofios de Te1D pela técnica de Langmuir-Blodgett. Os resultados demonstraram grande reversibilidade do sinal de fotocondutividade e avaliou-se que a quantidade de camadas de Te1D formadas nas mesoestruturas está ligada ao valor de fotocorrente obtido.

Superfícies texturizadas contendo nanoestruturas Te1D organizadas hierarquicamente na escala nano e micrométrica apresentaram propriedades de superhidrofilicidade com ângulo de contato de 0°⁴⁹. Esta inusitada propriedade foi atribuída à superfície rugosa resultante do arranjo paralelo entre as nanoestruturas de Te1D.

Além do estudo do efeito do confinamento quântico relacionado ao tamanho reduzido do telúrio em suas propriedades, uma nova aplicação vem sendo estudada na utilização de Te1D. Nanoestruturas de Te1D poderiam ser aplicadas como moldes de sacrifício de alta performance para obtenção de compostos 1D de teluretos por simples processo de difusão de cátion ou mesmo atuando como agente redutor via deslocamento galvânico com outros metais^{50,51,52}, inclusive ouro e platina. Liu et al. (2011)⁵³ obtiveram nanobastões de Te1D uniformemente arranjados através da redução de Na_2TeO_3 por hidrazina na presença de surfactante de CTAB. Os nanobastões foram depositados na superfície de substratos de óxido de estanho dopado com flúor e recobertos por filme de platina, a qual atuou como agente catalizador no crescimento de Te1D em direção perpendicular ao substrato. A superfície do substrato foi usada como molde para a síntese de nanobastões de Te1D recobertos com nanopartículas de ouro e platina. A investigação nesta área tem avançado na perspectiva do uso de espécies heteroconjugadas de nanobastões de telúrio com as extremidades preenchidas com nanopartículas de ouro^{53,54} para estudo do fenômeno de Espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS).

1.3 Organização de nanoestruturas 1D

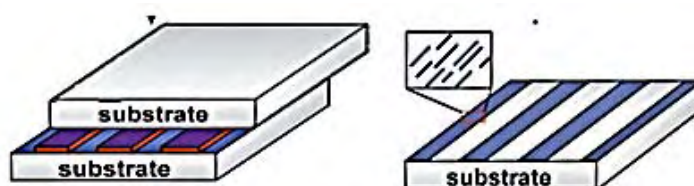
Conforme descrito no parágrafo anterior, novas funções ou o significativo aprimoramento das propriedades opto-eletrônicas de nanoestruturas 1D do telúrio podem ser alcançadas quando organizadas em arquiteturas complexas e ordenadas. A organização de nanomateriais 1D, de forma geral, poderia ocorrer a) espontaneamente (auto-organização) b) ou induzida, a qual poderia ser descrita através de três mecanismos que foram bem explorados por Michael et al. (2009)⁵⁵.

1.3.1 Alinhamento por indução mecânica

O alinhamento dos nanofios em uma determinada direção pode ser fortemente influenciado pelas forças de cisalhamento. A força de cisalhamento é criada através do movimento de um fluido ou objeto contra o movimento contrário de outro fluido ou objeto (Figura 5).

Em cada caso uma força paralela no sentido do movimento é gerada, na qual pode ser usada para redirecionar o alinhamento de nanoestruturas 1D suspensas em uma solução ou depositadas em um substrato. Por exemplo, o movimento mecânico de duas superfícies sólidas, que se deslizam uma sobre a outra, também gera uma força de cisalhamento a qual pode organizar as nanoestruturas 1D diretamente de maneira paralela a direção da força.

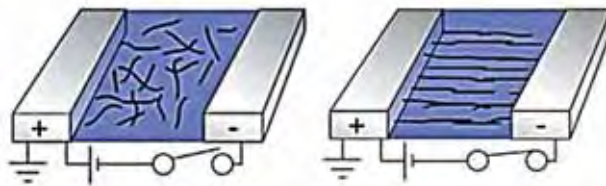
Figura 5 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de forças de cisalhamento



1.3.2 Alinhamento por indução elétrica

A organização de nanoestruturas 1D pode ser conduzida por interações eletrostáticas. Estas interações dependem tanto da **polarizabilidade** da nanoestrutura ou da **modificação da superfície deste material para aceitar uma carga específica**. Um elevado número de nanoestruturas 1D pode ser arranjado no substrato na presença de um campo elétrico (Figura 6), onde este alinhamento depende das linhas e da forma do campo elétrico. Estas nanoestruturas se alinham dentro do campo aplicado com arranjo na configuração de energia mínima, ou seja, tão distantes entre si quanto a distância entre as linhas de campo.

Figura 6 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de um campo elétrico



Um dos obstáculos deste tipo de alinhamento é a necessidade de incorporação de eletrodos para promoção do alinhamento. Nanoestruturas 1D suspensas também tendem a se agregar durante ou após a aplicação do campo elétrico (durante a evaporação do solvente por exemplo). A encapsulação destas estruturas dentro de uma matriz, o qual pode ser solidificada após o término do processo de organização, é uma das abordagens promissoras para evitar o entrelaçamento das nanoestruturas durante o alinhamento.

1.3.3 Alinhamento por indução magnética

Dentre várias técnicas, a manipulação magnética representa um método simples e direto no arranjo de nanoestruturas (Figura 7). Uma das grandes vantagens é que esta organização poderia ser executada independente do meio. Desta forma, a intercalação de propriedades magnéticas a nanoestruturas 1D dá origem a uma nova perspectiva para síntese de materiais multifuncionais, onde a forma unidimensional proporcionaria mútuas interações entre os componentes do arranjo. Isto tornaria suas propriedades coletivas dependentes do alinhamento magnético em determinadas direções (materiais anisotrópicos)⁵⁶. Entretanto, o requisito fundamental para que o alinhamento de nanoestruturas 1D possa ser induzido por um campo magnético externo é que o material de interesse seja **sensível a magnetização**. Isso poderia ser compreendido de duas formas.

Figura 7 - Alinhamento de nanoestruturas 1D através de um campo magnético



No primeiro caso, o nanomaterial encontra-se na forma unidimensional e é intrinsecamente sensível à magnetização (ferro-, ferri- ou superparamagnético). Por

exemplo, o alinhamento por um campo magnético externo de nanofios de níquel (ferromagnético) ou ligas de níquel/ouro ou níquel/bismuto ou ainda de níquel /ferro (ou cobalto)⁵⁷ foi estudado em soluções de alta viscosidade^{58,59} ou depositados em substratos⁶⁰.

O segundo caso abrange a associação de um nanomaterial diamagnético unidimensional (não sensível à indução magnética) com um material de natureza magnética. Por exemplo, o alinhamento magnético de nanofios de ZnO (diamagnético) recobertos com níquel (ferromagnético) foi estudado para a fabricação de sensores de luz ultravioleta⁶¹ e transistors⁶².

Na literatura, muitos trabalhos descrevem a associação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (superparamagnéticas) na superfície de nanoestruturas 1D não magnéticas. Alguns destes trabalhos são classificados em algumas estratégias de preparação, os quais serão destacados nos tópicos a seguir. Entretanto, cabe destacar primeiramente, quais as características que tornam as nanopartículas de óxido de ferro bastante importantes para este tipo de alinhamento.

1.4 Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

A classe dos óxidos de ferro é representada por 16 compostos cuja composição é formada pelos elementos químicos de Fe com O e/ou OH⁶³ (Tabela 1).

Tabela 1 - Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de ferro

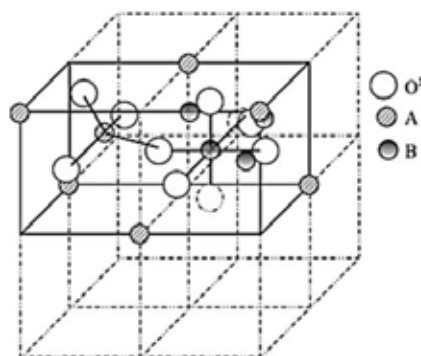
Hidróxido ou óxido hidróxido		Óxidos	
Nome	Fórmula molecular	Nome	Fórmula molecular
Goetita	α -FeOOH	Hematita	α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Magnetita	Fe ₃ O ₄ ou Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄
Akaganeita	β -FeOOH	Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃
-	δ -FeOOH	-	β -Fe ₂ O ₃
Ferroxita	δ' -FeOOH	-	ε -Fe ₂ O ₃
Alta pressão	FeOOH	wustita	FeO
Bernalita	Fe(OH) ₃		

Fonte: Cornell et al, 1996⁶³

Entretanto, apenas os óxidos derivados das ferrita de ferro (magnetita) e a maghemita (γ -Fe₂O₃) apresentam propriedades magnéticas sob ação de um campo magnético externo. A magnetita e a maghemita são óxidos ferrimagnéticos à temperatura ambiente e paramagnéticos acima de 850 e 950K respectivamente. A

magnetita (juntamente com a classe das ferritas) e a maghemita apresentam a mesma estrutura cristalina de espinélio inverso. A estrutura das ferritas ($M^{[2+]}Fe_2^{[3+]}O_4$) é caracterizada pelo empacotamento cúbico de face centrada, onde os cátions divalentes (M^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}), com raio iônico entre 0,7 a 0,8 Å, localizam-se no centro dos 8 sítios tetraédricos (sítio A) e 16 octaédricos (sítio B) sendo os vértices ocupados por 32 ânions oxigênio, com raios iônico de ~1,3 Å. Os íons Fe^{3+} ocupam metade dos sítios tetraédricos e a outra metade, juntamente com os íons metálicos M^{2+} , ocupam os sítios octaédricos (Figura 8).

Figura 8 – Estrutura cristalina de espinélio inverso das ferritas : Sítio A= sítio octaédrico dos cátions M^{2+} e Fe^{3+} e B= sítio tetraédrico dos íons Fe^{3+} e O^{2-} .



A origem do ferrimagnetismo na magnetita está associada ao fato de que os spins do sub-arranjo no sítio tetraédrico são antiparalelos e diferem-se em magnitude em relação aos spins do sub-arranjo do sítio octaédrico.

A maghemita pode ser considerada como sendo a magnetita deficiente de Fe^{2+} ou com sítios vacantes ou ainda como uma magnetita oxidada. Cada célula unitária da maghemita contém 32 íons oxigênio, 21 $\frac{1}{3}$ de íons Fe^{3+} e 2 $\frac{1}{3}$ de vacâncias. Embora a maghemita não pertença a classe das ferritas, é um óxido de ferro de grande interesse e aplicações. A magnetita (ferrita de ferro, Fe_3O_4 ou $Fe^{[2+]}Fe_2^{[3+]}O_4$) e a maghemita são similares em suas propriedades físicas e em sua estrutura cristalina. O parâmetro de rede destes óxidos é bastante próximo ($a_{Fe_3O_4} = 0,839$ nm e $a_{\gamma-Fe_2O_3} = 0,834$ nm)⁶³, sendo muito difícil diferenciar estas duas fases. A grande diferença entre eles está no fato de que todos ou a maioria dos íons ferro encontra-se no estado trivalente. Ambos os sítios tetraédricos e octaédricos são ocupados por íons Fe^{3+} na proporção 1:1,67⁶⁴. As vacâncias são situadas somente nos sítios octaédricos, o que facilita o estabelecimento de carga neutra por toda a estrutura⁶⁴.

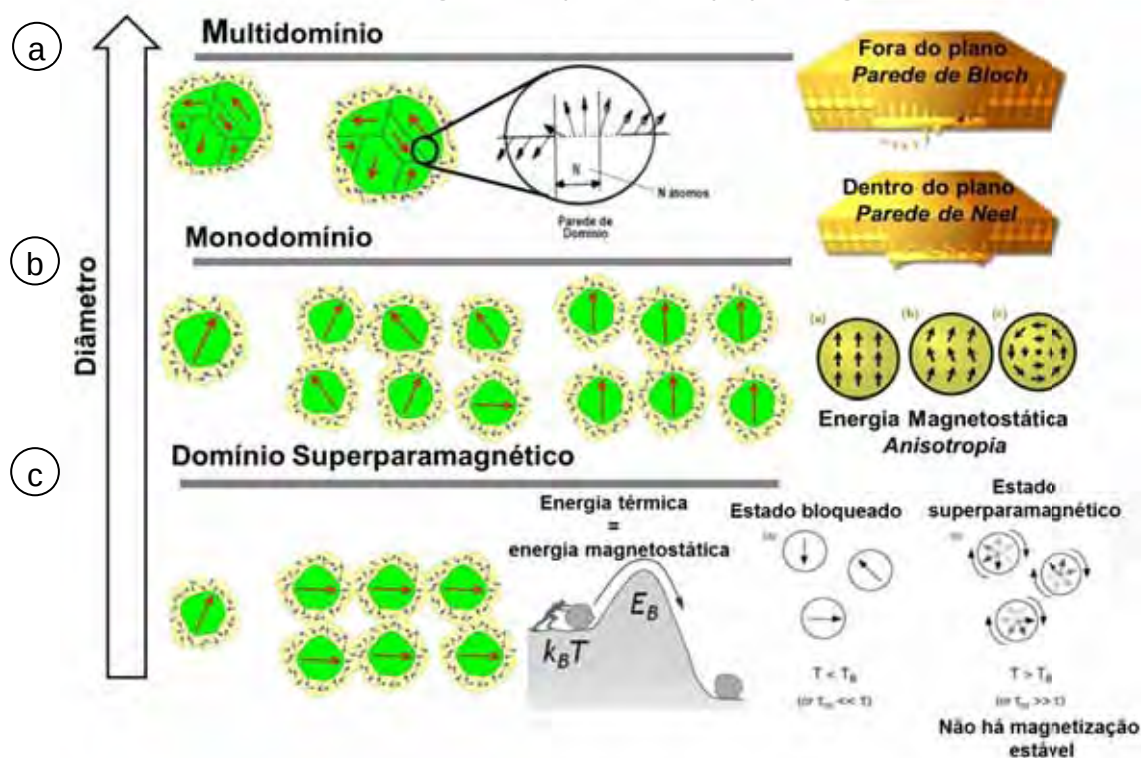
Durante o processo de oxidação um íon de Fe^{2+} sai do sítio octaédrico criando uma vacância na rede cristalina e outro íon Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} ⁶³. A estabilidade química da magnetita é bastante baixa e na ausência de camadas protetoras, não impede que processos de oxidação aconteçam. A oxidação da magnetita provoca a transformação irreversível para maghemita. Estratégias de recobrimento e/ou encapsulamento de magnetita por diversos materiais/matrizas protetores vem sendo estudadas, embora isto possa provocar a mudança de suas propriedades magnéticas. Particularmente, a maghemita é um material ferrimagnético de grande importância tecnológica sendo utilizada principalmente em sistemas de gravação magnética e spintrônica⁶⁵.

Quando as partículas de maghemita encontram-se com tamanho na ordem de nanômetros, elas deixam de exibir a natureza típica de multidomínios magnéticos e ocorre a formação de monodomínios magnéticos. Uma pequena introdução será dada relacionando a influência do tamanho nas propriedades magnéticas e sobre qual a relação com o efeito de superparamagnetismo em nanopartículas de maghemita.

1.4.1 Domínios magnéticos e superparamagnetismo

Os multidomínios magnéticos são formados por vários domínios magnéticos aleatoriamente desorientados. Devido a considerações energéticas, ocorre o favorecimento da formação de *paredes de domínio* em partículas de grandes dimensões. Estas paredes de domínio são constituídas por um conjunto de átomos (entre $40 - 10^4$ átomos). O Figura 9a ilustra o movimento dos spins pelas paredes de domínio quando estes encontram-se sobre a ação de um campo magnético. A magnetização dos multidomínios magnéticos no sentido do campo magnético aplicado pode acontecer pelo movimento dos spins pelas paredes de domínio no sentido para fora do plano (Parede de Bloch) ou para dentro do plano (Parede de Néel).

Figura 9– Influência do tamanho de um material em suas propriedades magnéticas a) multidomínio b) monodomínio magnético e c) domínio superparamagnético



A redução do tamanho da partícula torna a conservação das paredes de domínio desfavorecida energeticamente e, em um determinado tamanho crítico, ocorre a formação de monodomínios. Para ocorrer o mecanismo de magnetização no material quando se encontra em monodomínios magnéticos é necessário que ocorra a movimentação coerente dos spins (através da rotação homogênea, movimento vortex ou dobramento), pois a magnetização não mais ocorre pelas paredes de domínio. Essa energia necessária para orientar todos os monodomínios magnéticos na direção de um campo magnético aplicado se denomina *energia magnetostática ou de anisotropia* (Figura 9b). Este processo acontece quando o diâmetro crítico para partículas esféricas de maghemita é aproximadamente igual a 166 nm⁶⁶.

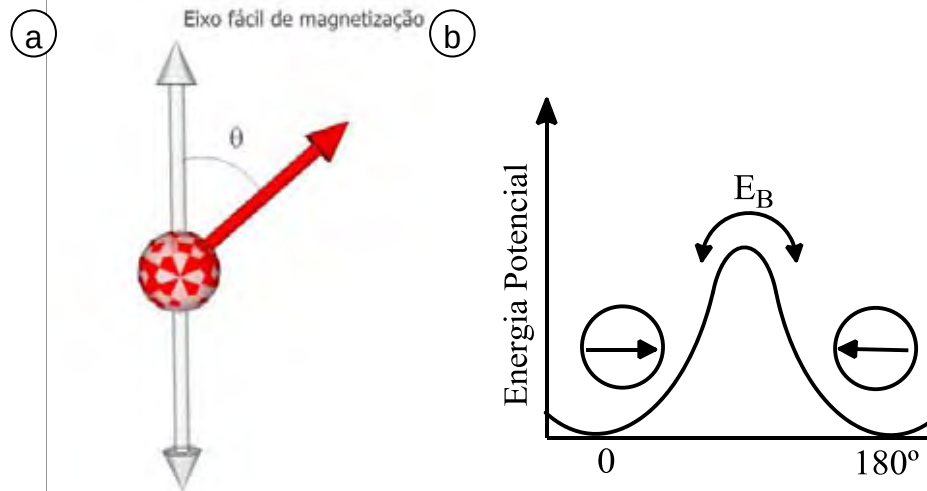
Uma mudança abrupta das propriedades ópticas, elétricas, químicas e magnéticas é obtida ao reduzir o tamanho dos monodomínios magnéticos das partículas de maghemita. Efeitos de interface aliados aos efeitos de interação interpartícula, porosidade, ordem de defeitos e vacâncias, quebra de simetria da estrutura cristalina e desordenamento de spins são apontados como os principais responsáveis pela variação de suas propriedades com a redução do tamanho^{64,67,68}.

A energia em que o monodomínio magnético de uma partícula que se encontra nesta escala de tamanho (Figura 10a) necessita para transitar entre dois estados de equilíbrio, de direções opostas em relação ao eixo fácil de magnetização (direção ou plano cristalino que um material tem preferência de se magnetizar), pode ser representada por dois mínimos na escala de energia potencial (Figura 10b). Esta energia, também denominada energia de barreira efetiva (E_B) pode ser descrita por,

$$E_B = K_{eff} \cdot V_{NP} \cdot \sin^2 \theta, \quad (\text{Equação 2})$$

onde K_{eff} = constante de anisotropia uniaxial efetiva ou densidade de energia de anisotropia; V_{NP} = volume da nanopartícula; θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo fácil de magnetização.

Figura 10– a) vetor momento magnético de uma nanopartícula com ângulo θ entre o momento magnético e o eixo fácil de magnetização. b) Energia potencial que uma partícula magnética deve ultrapassar para sofrer reversão entre dois estados de equilíbrio do vetor momento magnético.



Assim, o momento magnético tem duas posições energeticamente equivalentes, onde, para transitar entre estas posições de direções opostas, é necessário ultrapassar uma barreira de energia de altura $K_{eff} \cdot V_{NP}$.

Quando as partículas de maghemita apresentam tamanho reduzido o suficiente para que a energia térmica (flutuação) seja maior que a energia de barreira efetiva (E_B), **então não há uma magnetização estável** (Figura 9c). A uma determinada temperatura, se o tempo médio de transição entre dois estados de equilíbrio for menor que o tempo de uma medida, a nanopartícula é dita encontrar-se em estado **superparamagnético**.

O tempo médio entre duas transições é denominado tempo de relaxação de Néel (τ), onde o termo depende exponencialmente do volume do pequeno cristal:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_{eff} V_{NP}}{k_B \cdot T}}, \quad \text{(Equação 3)}$$

Na (Equação 3, k_B = constante de Boltzmann; T =Temperatura; τ_0 = fator pré-exponencial o qual é determinado por uma frequência de tentativas de saltos (da ordem 10^{10} Hz) do supermomento magnético entre duas posições de equilíbrio. Sua ordem de grandeza geralmente está entre 10^{-8} e 10^{-9} s.

O tempo de medida geralmente é padronizado. Uma medida magnética convencional (curva de magnetização) é obtida em torno de 100 s. Por outro lado, uma medida de espectroscopia Mössbauer obtém informação em tempos da ordem de 10^{-8} s. Portanto, uma partícula que se encontra em estado superparamagnético em uma medida convencional pode não ser superparamagnética em uma medida de espectroscopia Mössbauer.

A transição de um material para o estado superparamagnético ocorre uma determinada temperatura denominada **temperatura de bloqueio (T_B)**. Abaixo desta temperatura, o tempo de relaxação entre os estados bloqueados e superparamagnético aumenta, pois as flutuações térmicas diminuem até que o movimento do supermomento magnético, no sentido da magnetização, cesse até o movimento tornar-se estático (estado bloqueado - $k_B \cdot T < E_B$). Acima desta temperatura o tempo de relaxação diminui, pois a flutuação térmica possui energia suficiente para ultrapassar a barreira de energia de anisotropia (estado superparamagnético – $k_B \cdot T > E_B$) (Figura 9c).

Geralmente, o efeito de superparamagnetismo é observado em nanopartículas de maghemita com tamanho médio de ~10 nm.

Os ferrofluidos ou fluidos magnéticos contendo nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro constituem uma das aplicações mais versáteis para esta classe de compostos. No ferrofluido, as partículas encontram-se aleatoriamente orientadas na ausência de um campo magnético. A aplicação de um campo magnético constante provoca o alinhamento paralelo das nanopartículas magnéticas na direção do campo aplicado; Após a remoção do campo magnético, os supermomentos magnéticos são relaxados e simultaneamente a partícula é rotacionada devido à agitação térmica do meio. Assim o sistema perde sua magnetização⁶⁹. As estratégias utilizadas para inibir a interação entre as partículas

consistem no recobrimento das nanopartículas magnéticas com diferentes tipos de polímeros, criando-se efeitos estéreos (ferrofluido surfactado) ou eletrostáticos (ferrofluido iônico) na superfície da nanopartícula. Algumas aplicações dos ferrofluidos envolvem:

- Estudos da dinâmica de cristais líquidos dopados com ferrofluido para aplicações em displays eletrônicos⁷⁰ (cristais líquidos ferronemáticos e cristais líquidos ferrocolestéricos)

- Dissipação de calor em alto-falantes, transformadores de energia^{71, 72} e circuitos integrados⁷³;

- Aplicação em vedações magnéticas e selos rotativos para sistemas à vácuo⁷⁴ (eliminação de fricções produzidas em selos mecânicos tradicionais) ou discos rígidos (eliminação de impurezas que possam danificar a leitura dos dados) entre outras aplicações.

A aplicação das nanopartículas superparamagnéticas de maghemita em biotecnologia é bastante estudada devido à baixa toxicidade e boa biocompatibilidade⁷⁵. Pode-se citar a utilização de nanopartículas superparamagnéticas como agentes de contraste para ressonância magnética nuclear⁷⁶, carreadores magnéticos de drogas⁷⁷ e em magnetohipertermia⁷⁸.

A metodologia de síntese empregada abrange, geralmente, a oxidação de magnetita, o qual pode ser previamente preparada pela coprecipitação de íons férrico e ferroso em um meio alcalino. Entretanto, partículas preparadas pelo método de coprecipitação tendem a se aglomerar e resultar numa distribuição de tamanho não homogêneo. O controle da velocidade das etapas de nucleação e de crescimento é fundamental para obtenção de nanopartículas com distribuição de tamanho monodispersa. Além disso, o recobrimento das nanopartículas com polímeros impede a aglomeração através de efeitos estéreos ou eletrostáticos criados na superfície da nanopartícula de maghemita e também contribui para a obtenção de nanopartículas com tamanho controlado.

Outros métodos de obtenção (Tabela 2) privam-se da simplicidade reacional e incluem, além de solventes orgânicos ou agentes de estabilização, altas temperaturas de processamento para a preparação de nanopartículas de maghemita com tamanho e forma controlados, o que é crucial para determinadas aplicações.

1.4.2 Métodos de obtenção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

Na Tabela 2, resume-se brevemente algumas vantagens e desvantagens das principais técnicas de preparação de nanopartículas de óxido de ferro.

Tabela 2 - Comparação dos métodos de preparação de nanopartículas de maghemita

Método	Vantagens	Desvantagens
Coprecipitação	Síntese rápida com alto rendimento.	Problemas de polidispersão e controle da oxidação
Reação hidrotermal	Controle e Distribuição homogênea de tamanho.	Longos tempos de reação
Decomposição térmica	Bom controle do tamanho e forma, alto rendimento.	Problemas relacionados à obtenção de suspensões estáveis aquosas de nanopartículas, alta temperatura de processamento ($>250^{\circ}\text{C}$), precursores tóxicos e caros.
Microemulsão	Controle do tamanho da partícula	Baixo rendimento, grande quantidade de solvente e excesso de surfactantes.
Síntese por microondas	Processo rápido e simples, energeticamente mais eficiente e simples, homogeneidade de tamanho.	

1.5 Estratégias de Síntese de nanocompósitos 1D contendo nanopartículas de óxido de ferro

Várias estratégias de síntese vêm sendo propostas para promover a interação entre nanoestruturas 1D e nanoestruturas magnéticas de óxido de ferro. As principais estratégias são exibidas nos subtópicos que seguem.

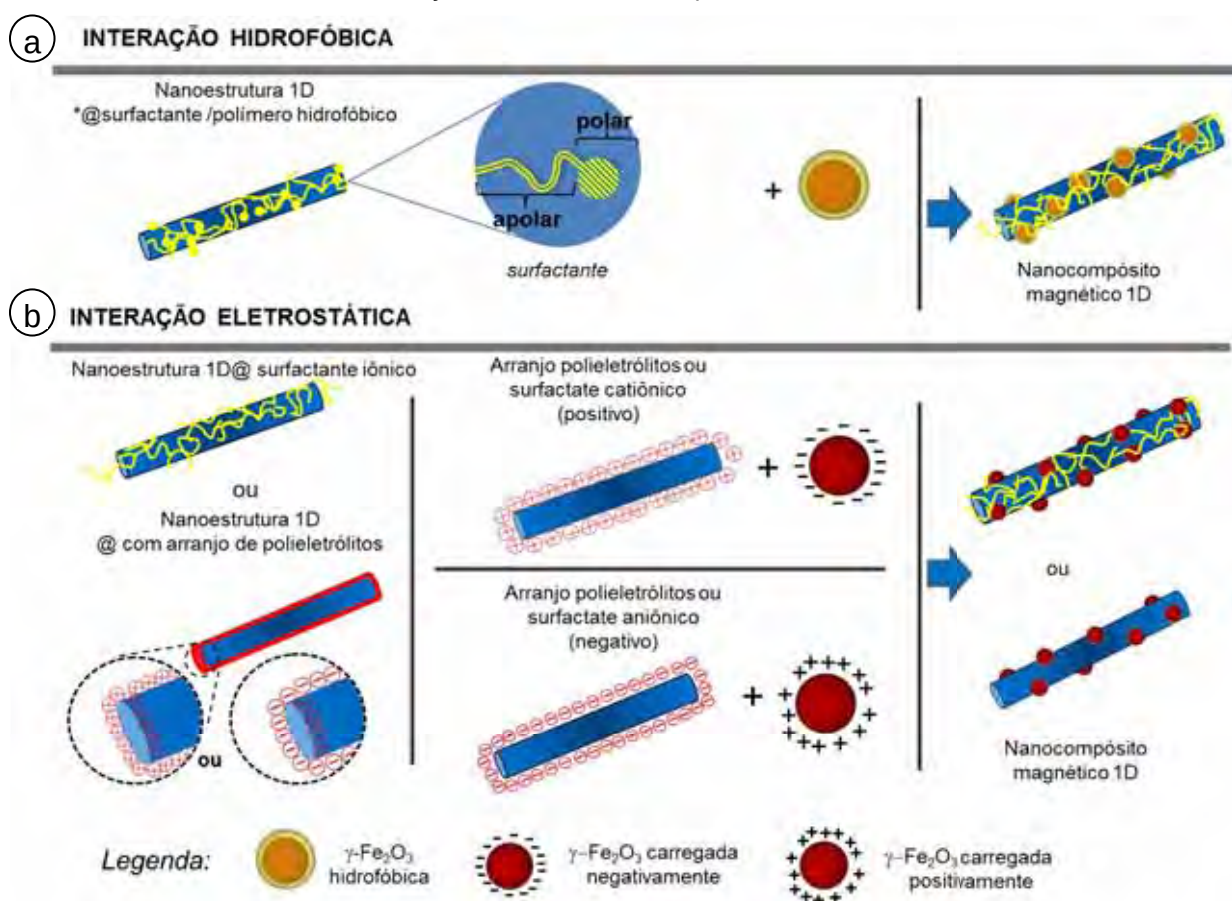
1.5.1 Síntese *ex situ* de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e posterior interação com a superfície das nanoestruturas 1D

A combinação entre nanopartículas de óxido de ferro e nanoestruturas 1D poderia ser realizada através de uma espécie orgânica ou inorgânica, a qual poderia recobrir as nanoestruturas 1D. O recobrimento efetivo da nanoestrutura 1D previne o contato direto com a fase magnética e aumenta sua estabilidade química.

A interação entre as nanoestruturas 1D e nanopartículas magnéticas poderia ser dividida em duas abordagens: associação através de interações hidrofóbicas ou interações eletrostáticas (Figura 11).

A associação descrita por interações hidrofóbicas (Figura 11a) geralmente envolve o revestimento da superfície das nanopartículas de óxido de ferro com moléculas de cadeia alquílica longa se ligar com a porção apolar de moléculas ou polímeros que recobrem as nanoestruturas 1D. Yuan et al. (2008)⁷⁹ prepararam nanoestruturas híbridas 1D inorgânica-orgânicas, recobrendo-se a superfície de nanobastões de telúrio, um semiconductor diamagnético, com nanopartículas magnéticas através de uma fina camada de polímero orgânico de poli(terc-butil metacrilato). Samouhos & Mckinley (2007)⁸⁰ ancoraram nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recobertas com ácido oleico na superfície de nanotubos de carbono (NTC) revestidos com poli (4-estireno sulfonato) de sódio através de interações hidrofóbicas com a finalidade de aplicação em fluidos magneto-reológicos.

Figura 11 - Estratégia ex situ para preparação de nanocompósitos magnéticos 1D através de a) interações hidrofóbicas ou b) eletrostáticas



Ostelo et al. (2005)⁸¹ prepararam nanocompósitos magnéticos 1D através da interação de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recobertas com ácido oleico (hidrofóbicas) com nanofios de LiMo_3Si_3 modificados com ácido propiônico. A simples mistura em

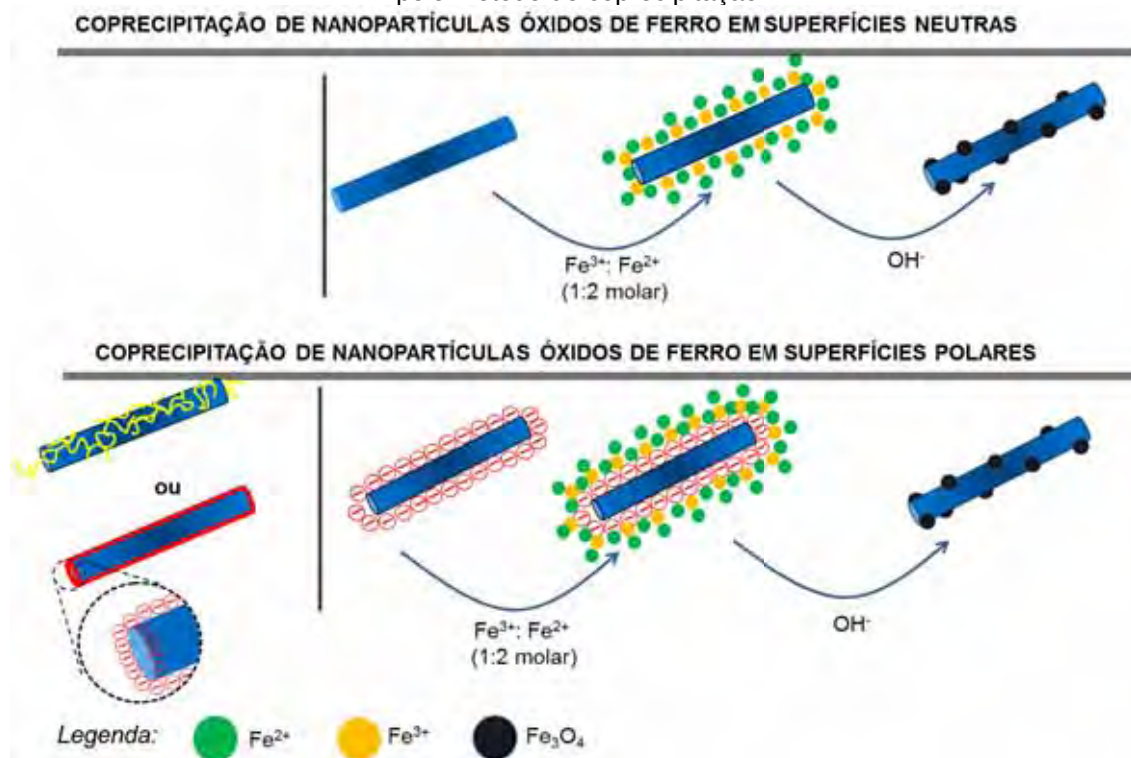
solvente orgânico e o controle estatístico e estequiométrico dos componentes resultaram na formação de nanocilindros magnéticos coloidalmente estáveis. De maneira similar, NTC's recobertos com derivado de pireno contendo um grupo carboxilato de cadeia longa foram associados com nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ recobertas com ácido oleico através de interações hidrofóbicas.

Na literatura, muitos autores tem modificado quimicamente a superfície de NTC's com grupos funcionais bastante polares (carboxilatos e acrilatos⁸²). Geralmente a metodologia empregada envolve a associação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro modificadas com grupos funcionais de carga elétrica oposta em relação aos NTC's quimicamente modificados. A atração resultante entre estes materiais é governada por interações eletrostáticas.

1.5.2 Síntese *in situ* de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro na superfície das nanoestruturas 1D

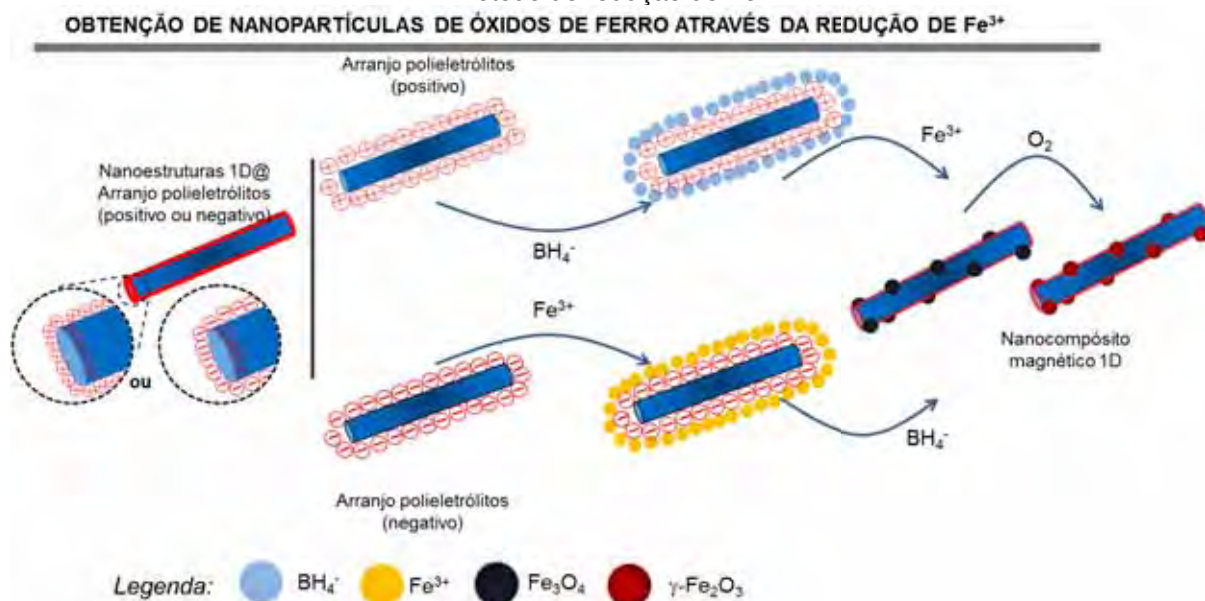
As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro podem também ser sintetizada na superfície das nanoestruturas 1D (Figura 12). As interações eletrostáticas principalmente governam este tipo de arranjo.

Figura 12 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro *in situ* na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de coprecipitação



Qu et al. (2007)⁸³ prepararam nanopartículas de Fe_3O_4 ligadas na superfície de NTC's em multicamadas através do método de coprecipitação em meio alcalino. A metodologia de obtenção do nanocompósito magnético 1D foi efetuada pela adsorção prévia de íons $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ (1:2 molar) juntamente com uma solução contendo NTC's, o qual foi deixada sob sonificação. Sobre esta mistura, uma solução alcalina de amônia foi gotejada para precipitação de óxido de ferro na superfície. Nanopartículas de Fe_3O_4 com diâmetro entre 10-30 nm foram fortemente ligados na superfície de NTC's. Por uma rota similar, Hea et al. (2010)⁸⁴ produziram nanocompósitos magnéticos 1D pela interação eletrostática de nanopartículas de magnetita com a superfície de NTC's em multicamada. Estes, por sua vez, foram inicialmente revestidos com PVA o que resultou em uma elevada densidade de carga negativa gerada pelos grupos hidroxila na qual os cátions $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ (1:2 molar) foram fortemente adsorvidos. Posteriormente, os sais de ferro foram precipitados em nanopartículas de Fe_3O_4 na superfície dos NTC's pela simples adição de solução alcalina. Neste mesmo sentido, Murphy et al. (2006)⁸⁵ também sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 pela coprecipitação em meio alcalino de íons $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ (1:2 molar) adsorvidos na superfície de nanobastões de ouro modificados com camadas de poli (4-estireno sulfonato) de sódio(poliânion)/CTAB(surfactante catiônico).

Figura 13 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de redução de Fe^{3+}



Wu et al. (2009)^{86,87} prepararam nanomateriais híbridos através da síntese *in situ* de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na superfície de nanobastões ZnO via redução de

íon Fe^{3+} (Figura 13). Primeiramente, os nanobastões de ZnO foram revestidos com camadas alternadas de polieletrólitos de cloreto de polianilina (PAH -polication) e poliestirenosulfonato de sódio (PSS-poliânion) em um arranjo PAH/PSS/PAH, o que resultou em uma superfície carregada positivamente. Ao adicionar o agente redutor de boroidreto de sódio, o ânion BH_4^- poderia interagir eletrostaticamente com a carga superficial positiva do revestimento de polieletrólitos dos nanobastões de ZnO. Quando o íon Fe^{3+} é adicionado sobre a mistura, este é reduzido para Fe^0 , o qual é bastante instável e se oxida na presença de oxigênio para Fe^{2+} e Fe^{3+} . Ao atingir a proporção estequiométrica $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ (~1:2 molar), nanopartículas de Fe_3O_4 são originadas e facilmente se oxidam para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os autores não encontraram nanopartículas magnéticas isoladas, o que foi atribuído a forte interação eletrostática entre o ânion BH_4^- e a superfície do nanobastão. Wu et al. (2009)⁸⁶ exploraram de maneira similar o recobrimento dos nanobastões de ZnO com apenas uma monocamada de PAH/PSS. A carga negativa resultante seria adequada para a adsorção de cátions metálicos, tais como Cd^{2+} , Ce^{3+} e Ag^+ . Os autores adicionaram NaBH_4 para a redução de Ce^{3+} e Ag^+ ou reagiram S^{2-} com Cd^{2+} para a obtenção de um revestimento uniforme de nanopartículas de Ce, Ag e CdS na superfície de nanobastões de ZnO.

Figura 14 - Preparação de nanopartículas de óxido de ferro na superfície de nanoestruturas 1D pelo método de síntese hidrotermal



Wang et al. (2009)⁸⁸ prepararam heteroestruturas de nanofios de CdS de 40-50 nm de diâmetro e de dezenas de micrômetros de comprimento contendo sobre sua superfície, microesferas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 formadas por nanopartículas de 30 nm e 200 nm de diâmetro, respectivamente. A obtenção da microesferas de Fe_3O_4 foi

efetuada utilizando a síntese hidrotermal na redução de Fe^{3+} através do método poliol (Figura 14). Etilenoglicol foi utilizado como solvente e agente redutor simultaneamente. A obtenção de microesferas de Fe_3O_4 na superfície dos nanofios de CdS foi atribuído ao crescimento epitaxial induzido pela interação entre o ânion S^{2-} e os cátions de Fe^{3+} e Fe^{2+} . O surgimento de múltiplos sítios de nucleação poderia ser responsável pela agregação de Fe_3O_4 em microesferas. Por esta mesma metodologia, Jia et al. (2007)⁸⁹ sintetizaram pequenos cristais de Fe_3O_4 na superfície de NTC's, o qual empregou PEG e FeCl_3 em reação solvotérmica por etilenoglicol à 200 °C. Microesferas de Fe_3O_4 com diâmetro médio de 180 nm foram originados pela aglomeração de pequenos cristais de 5 nm, os quais foram ancorados preferencialmente na superfície de NTC's modificados com grupos carboxilas. As microesferas magnéticas se concentraram nas extremidades dos nanotubos e atuaram como uma “cola” na formação de heterojunções entre os NTC's.

Liu et al. (2009)⁹⁰ modificaram a superfície dos NTC's com camadas de CTAB e polieletrólito aniônico de PSS, respectivamente, onde cátions Fe^{3+} foram adsorvidos na superfície dos nanotubos através de interações eletrostáticas. Posteriormente, os cátions de Fe^{3+} foram reduzidos pelo processo poliol, descrito anteriormente. Nanocompósitos de NTC's contendo nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas com sucesso e ausentes de heterojunções, tais como as obtidas por Jia et al. (2007)⁸⁹ por esta via.

Como descrito anteriormente, a síntese de nanocompósitos magnéticos 1D partindo-se de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pode ser realizada por distintas estratégias, particularmente divididas em, *ex situ* e *in situ*. Dentre algumas desvantagens, a síntese *in situ* não permite o controle de tamanho das nanopartículas obtidas. Por esta abordagem é possível preparar desde partículas com tamanho na escala nanométrica a microesferas ancoradas na superfície de nanoestruturas 1D. Além disso, cuidados especiais devem ser atentados para reações laterais que inibam a cristalização da fase magnética na superfície das nanoestruturas. Na maioria das vezes isto é traduzido na necessidade de revestimento destas superfícies principalmente com o dual objetivo de inibir tais processos e permitir uma interação adequada com os reagentes precursores de óxido de ferro.

Particularmente, na síntese utilizando-se estratégias de associação *ex situ*, ambas nanopartículas de óxido de ferro bem como as nanoestruturas 1D podem ser

devidamente preparadas e caracterizadas independentemente. Isso é um fator importante, de modo que um maior controle dos parâmetros reacionais que regem o crescimento das nanoestruturas pode ser alcançado. Além disso, antes de promover a agregação das fases, é possível modificar a superfície das nanoestruturas de óxido de ferro com funções específicas de certos materiais que exibam, por exemplo, diferenciadas propriedades ópticas.

Para aplicações em bioeletrônica, sensores fluorescentes poderiam ser desenvolvidos através de nanopartículas bifuncionais. Além disso, a possibilidade de aumentar a sensibilidade através de bioseparação magnética e concentração de impurezas torna estes materiais bastante interessantes. Em dispositivos eletrônicos, nanocompósitos optomagnéticos poderiam corresponder a uma apropriada resposta para marcadores de segurança na identificação de produtos de alto valor de mercado, onde a codificação é impossível ou pelo menos difícil de ser adulterada⁵⁶

O alinhamento 1D de nanopartículas magneto-luminescentes poderia ser interessante para ganho óptico, por exemplo, em promissoras aplicações em ganho óptico, tal como processos de emissão estimulada e obtenção de dispositivos de emissão de campo⁹¹. Desta forma, acredita-se que a escolha adequada da preparação possa oferecer um apropriado designe para uma nova geração de nanodispositivos baseados em simples arranjos moduláveis magneto-luminescentes 1D para aplicações em optoeletrônica.

Na próxima seção, algumas possíveis estratégias de obtenção de nanocompósitos 1D bifuncionais com propriedades tanto magnéticas e luminescentes será exposta afim de se avaliar qual caminho seria mais apropriado para sua preparação.

1.6 Estratégia na preparação de Nanocompósitos 1D Magneto-Luminescentes

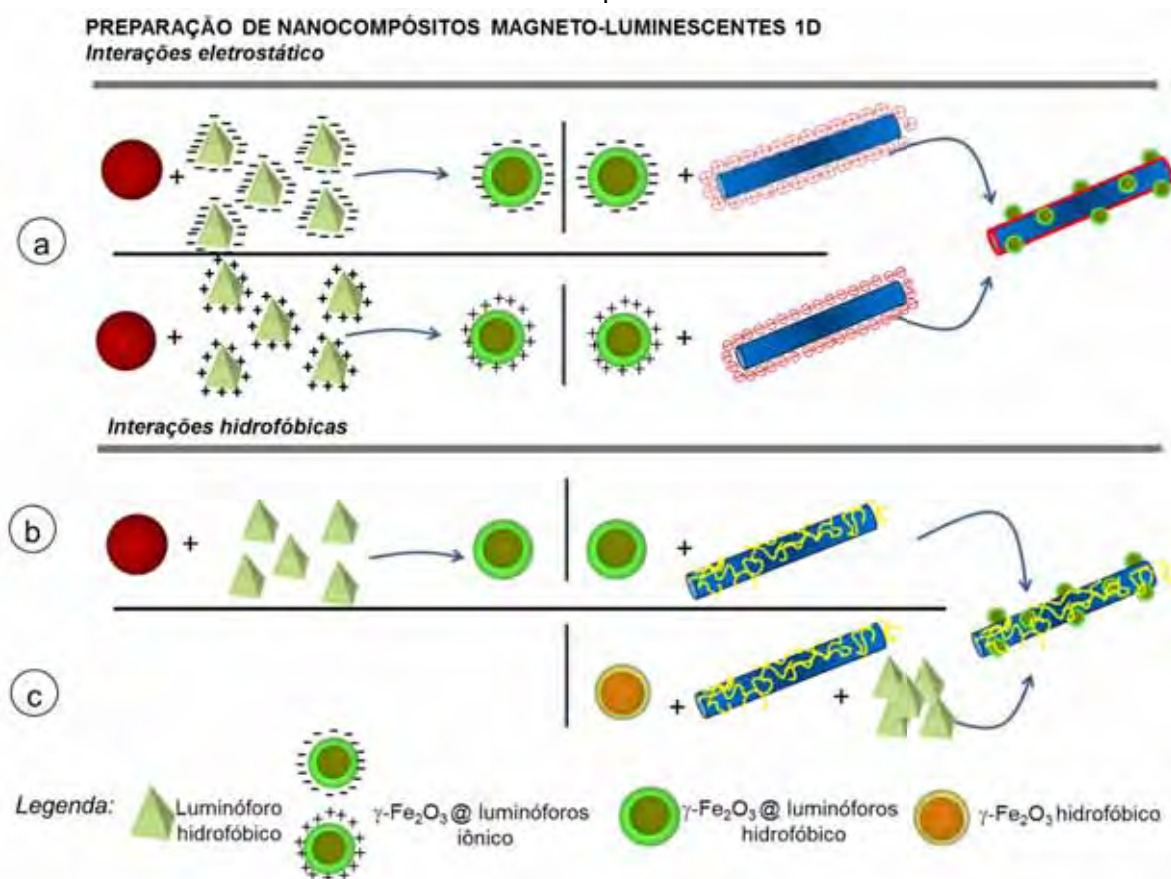
Como discutido anteriormente, a síntese *ex situ* de nanocompósitos 1D contendo uma fase magnética poderia apresentar várias vantagens no que se refere o controle de tamanho e também de purificação, pois a interação entre as entidades poderia ser dada apenas por ligações intermoleculares. O designe de nanocompósitos magneto-luminescentes abrange um estudo prévio de certas características intrínsecas dos componentes individuais. Uma propriedade limitante é a reatividade da superfície, onde ocorre a interação entre as fases. Por exemplo, a

reatividade química na superfície de nanoestruturas Te1D é bastante limitada e susceptível a processos de oxidação e redução, o que inviabiliza a funcionalização de sua superfície. O revestimento das nanoestruturas de Te1D com protetores de coloides, tais como surfactantes ou copolímeros em blocos abrange um caminho interessante para o estudo da interação com nanopartículas de óxido de ferro, por exemplo. A compreensão sobre esta interação é importante para a etapa de obtenção de nanocompósitos magneto-luminescentes. Neste trabalho, cabe discutir quais estratégias poderiam ser lançadas para associação de luminóforos às nanoestruturas 1D magnéticas. Um ponto importante a ser destacado, entretanto, é que estratégias que envolvem a associação de nanoestruturas 1D que possuem luminescência intrínseca, tais como os semicondutores de ZnO e CdS, por exemplo, são excluídas desta discussão. Geralmente, a agregação de nanopartículas magnéticas diretamente sobre estas superfícies pode provocar o fenômeno de supressão da luminescência ou a transformação de fases indesejáveis.

No caso da preparação de nanoestruturas 1D magnéticas *ex situ*, propôs-se duas situações para associação entre nanoestruturas 1D e nanopartículas de óxido de ferro: a) interação hidrofóbica b) interação eletrostática (ver seção anterior). A associação das fases através de interações eletrostáticas poderia resultar em um nanocompósito 1D magnético final de carga resultante nula, o que impossibilitaria a associação de luminóforos através de interações eletrostáticas. Entretanto, luminóforos iônicos poderiam ser ligados covalentemente na superfície da nanopartículas magnética e assim interagir com a superfície de nanoestruturas 1D. Estas nanoestruturas 1D podem ser recobertas com camadas alternadas de polieletrólitos ou com surfactante iônicos de carga elétrica oposta aos luminóforos iônicos (Figura 15a).

Outra estratégia abrange a associação das fases magnética e as nanoestruturas 1D através de interações hidrofóbicas. Nanopartículas hidrofóbicas magneto-luminescentes (Figura 15b) ou seus componentes isolados (Figura 15c) poderiam ser ancorados sobre a superfície de nanoestruturas 1D. Geralmente, estratégias que envolvem o recobrimento das nanoestruturas 1D com polímero anfifílico poderia permitir a agregação com as partículas magnéticas através de interações hidrofóbicas entre sítios apolares comum entre as fases.

Figura 15 - Estratégia de preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes 1D através de a) interações eletrostáticas entre luminóforos iônicos ligados à superfície de nanopartículas magnéticas e ancoradas na superfície de nanoestruturas 1D de carga oposta b) interações hidrofóbicas entre nanopartículas magneto-luminescentes hidrofóbicas e associação com nanoestruturas 1D recobertas com polímeros anfifílicos e c) associação de nanopartículas magnéticas e luminóforos hidrofóbicos com nanoestruturas 1D recobertas com polímero anfifílico



Nanocompósitos magneto-luminescentes vem sendo preparados através da interação hidrofóbica entre luminóforos orgânicos com caráter apolar e a superfície de nanopartículas de óxido de ferro revestidas com *ácido oleico*⁹² ou *sílica funcionalizada*^{93,94}. O recobrimento prévio da superfície da nanopartícula magnética com polímeros inorgânicos ou moléculas orgânicas pode inibir processos de agregação e aumentar a estabilidade química. O recobrimento da superfície das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com sílica funcionalizada aumenta sua reatividade superficial. Desta forma, moléculas de luminóforos poderiam ser ligada covalentemente na superfície das nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

Na próxima seção, será descrito brevemente as classes de luminóforos estudados na literatura e algumas de suas características. A escolha adequada do luminóforo é bastante importante, pois a sua natureza química pode influenciar nas propriedades luminescentes do nanocompósito final.

1.7 Luminóforos

A luminescência pode ser definida como consequência da conversão de energia em uma radiação eletromagnética superior à energia térmica. Basicamente, os materiais luminescentes podem ser divididos em três categorias de luminóforos que são resumidos abaixo.

1.7.1 Luminóforos orgânicos

A luminescência de luminóforos orgânicos tipicamente origina tanto de uma transição óptica delocalizada sobre o cromóforo (emissão ressonante) ou da transição via transferência de carga intramolecular⁹⁵. De maneira geral, a absorção do cromóforo origina da transição de um orbital molecular num estado fundamental singleto (S_0) para um nível excitado singleto (S_1). No estado excitado, a energia pode ser dirigida a processos radiativos de fluorescência, na qual a molécula emite fótons após relaxação do estado excitado para um estado de menor energia. Entretanto, no nível excitado a molécula também pode a) sofrer uma relaxação não radiativa através da dissipação de energia na forma de calor para moléculas do solvente b) transferir energia para um estado tripleto através de cruzamento intersistema e este então ser relaxado radiativamente (fosforescência) ou não radiativamente (na forma de vibrações moleculares). Ainda, a relaxação da molécula no nível excitado pode envolver interações intermoleculares, através da transferência de energia com estados de energia supressores de luminescência (tal como o nível tripleto do oxigênio) ou promover a fluorescência de outras moléculas.

Embora cromóforos orgânicos possuam grande coeficiente de absorvidade molar, as principais desvantagens consistem no pequeno deslocamento Stokes e não possuem fotoestabilidade de modo que podem sofrer processos de destruição fotoquímica ou *photobleaching*.

As transições eletrônicas em luminóforos orgânicos são caracterizadas por grande alargamento não homogêneo e, com muito poucas exceções, o tempo de vida de fluorescência de cromóforos orgânicos localiza-se na escala temporal de nanosegundos.

1.7.2 Luminóforos baseados em pontos quânticos (*Quantum Dots*)

É uma classe de semicondutores onde suas dimensões encontram-se abaixo do raio de Bohr do éxciton (par elétron buraco) ou ainda em regime de confinamento

quântico. São caracterizados por espectro com largo intervalo de excitação e bandas de emissão influenciadas pelo alargamento não homogêneo causado pela distribuição de tamanhos dos cristalitos. A energia de emissão destes materiais é sintonizável com o raio da partícula⁹⁵. Os semicondutores mais estudados são as classes de calcogenetos de cádmio e zinco^{96,97}. Ainda, os pontos quânticos são também denominados como átomos artificiais, pois um número finito de elétrons encontra-se confinado em uma pequena região do espaço com raio comparável ao comprimento de onda de de Broglie do elétron, de forma que espectro de distribuição em energia é discreto como nos átomos “naturais”.

Os pontos quânticos são mais resistentes que os luminóforos orgânicos, pois devido a sua natureza inorgânica, não sofrem, por exemplo, degradação via processos de fotoescurecimento. Entretanto, as propriedades ópticas são bastante sensíveis ao ambiente química da superfície. Neste aspecto, os pontos quânticos também são caracterizados por um significativo efeito de *fotoblinking*⁹⁸ (comportamento ligado/desligado da fotoluminescência). Este efeito ocorre em tempos intermitentes e com duração desconhecida e tem sido relacionado a processos de decaimento não radiativo, o que resulta num decréscimo da eficiência da luminescência. Isso se deve ao surgimento de estados de energia de superfície diferentes daqueles dos átomos internos no cristal. Estes estados podem agir como centros de decaimento não-radiativo. Geralmente recobre-se a superfície dos pontos quânticos com uma camada de polímero inorgânico compatível com sua estrutura cristalina a fim de se diminuir este tipo de efeito⁹⁹.

1.7.3 Luminóforos baseados em complexos de íons terras raras

Os íons terras raras são constituídos por 17 elementos químicos sendo 15 deles formados por 15 lantanídeos juntamente com ítrio e escândio. Possuem configuração eletrônica 4f, e os elétrons de valência apresentam blindados pelas camadas eletrônicas 5s e 5p.

1.7.3.1 Níveis de energia e espectroscopia de íons terras raras

Os níveis de energia para um elétron num átomo de hidrogênio podem ser descritos pelo *hamiltoniano da energia potencial* (E_p) o qual é relacionado à atração eletrostática do elétron com o núcleo, somado a contribuição da *energia cinética* (E_c) devido ao movimento do elétron em torno do núcleo.

$$H = H_0 = E_p + E_c, \quad (\text{Equação 4})$$

Entretanto, duas correções devem ser feitas para os níveis de energia de íons terras raras: a) a parte não esférica e não simétrica da repulsão coulômbica entre os elétrons resulta no desdobramento dos estados 4f em estados ^{2S+1}L (descrito a seguir) e isso pode ser descrito pelo hamiltoniano da energia referente a *repulsão intereletrônica* (H_{ee}) e b) a interação spin órbita deve ser levada em consideração (H_{so}) devido a grande contribuição da massa atômica para os altos valores de carga nuclear efetiva dos íons terras raras.

Quando a interação entre o momento angular orbital (Li) e spin (Si) de um elétron individual é menor que as interações mútuas entre o momento angular orbital (Li; Lj) e spin (Si; Sj) de diferentes elétrons, os momentos angulares orbitais farão uma combinação vetorial a fim de obter o momento angular orbital total **L**, e os momentos angulares de spin se combinarão para obter um momento angular de spin total **S**. O acoplamento L e S dão origem ao momento angular total J. Os estados de energia podem são dados em termos de $^{2S+1}L_J$.

Acoplamento LS

L=Combinação vetorial do momento angular orbital $L=\sum L_i$

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1 \dots l_1 - l_2$$

S=Combinação vetorial do momento de spin $S=\sum S_i$

$$s = |s_1 - s_2|, s_1 + s_2$$

J= Combinação entre L e S $\rightarrow J=L+S$

Desdobramento em níveis $^{2S+1}L_J$

Quando a interação spin-órbita de um elétron (Li, Si) (H_{so}) é maior que as interações entre diferentes elétrons (H_{ee}), o *acoplamento jj* deve ser aplicado. No acoplamento jj, o momento angular de cada elétron acopla de acordo com:

Acoplamento jj

Acoplamento spin órbita de elétron 1

$$\vec{L}_1 + \vec{S}_1 \rightarrow \vec{J}_1$$

Acoplamento spin órbita de elétron 2

$$\vec{L}_2 + \vec{S}_2 \rightarrow \vec{J}_2$$

Momento angular total

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

Desta forma, o hamiltoniano de energia dos elétrons para terras raras pode ser descrito,

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so}, \quad (\text{Equação 5})$$

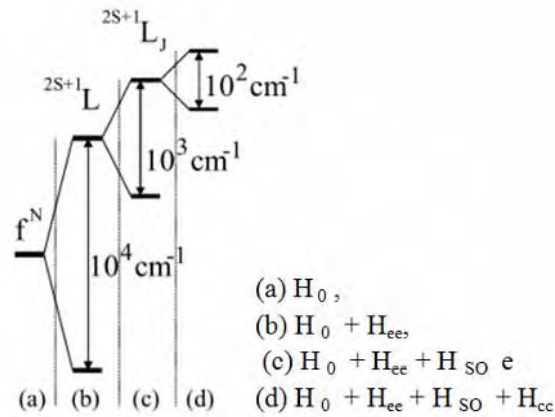
As perturbações adicionais, tais como interações spin-spin ou interações orbital-orbital, bem como interações hipersensíveis e efeito Zeeman podem ser

negligenciadas, pois são de ordens de magnitude muito inferiores em relação ao acoplamento de campo central, LS e jj (Figura 16). Neste aspecto, um fator importante na posição dos níveis de energia dos íons terras-raras deve-se à influência do *campo cristalino* (H_{cc}).

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc}, \quad (\text{Equação 6})$$

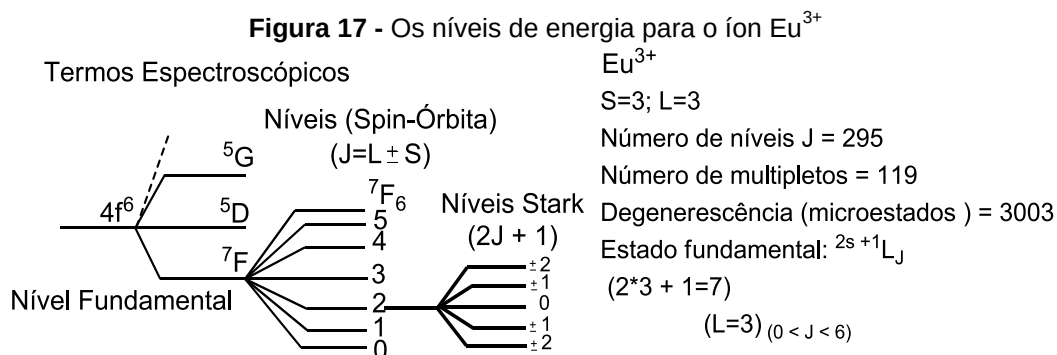
Em um ambiente químico, a simetria esférica do íon livre é destruída pela interação dos elétrons 4f do íon lantanídeo com o campo elétrico dos ligantes (efeito Stark), o que resulta na quebra da degenerescência e ocorrência dos desdobramentos Starks dos níveis $^{2S+1}L_J$.

Figura 16 - Esquema de níveis de energia que ilustra o efeito dos vários termos do hamiltoniano com indicação dos valores de ordem de grandeza das separações entre níveis



Para n° de elétrons ímpar, a degenerescência de Kramers prevê desdobramento em $2J+1/2$ níveis Stark. Para número de elétrons par, íons terras raras experimentam desdobramento $2J+1$ níveis Stark. Embora a magnitude destes desdobramentos seja de algumas ordens de grandeza menor que os acoplamentos LS e jj, a simetria do ambiente químico local influencia a mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades com as funções de onda 4f.

Na Figura 17 ilustra-se a definição dos termos espectroscópicos provenientes dos desdobramentos de energia devido ao acoplamento LS do íon Eu^{3+} .



Em vista da proteção dos orbitais 4f pelas camadas 5s e 5p, a excitação direta nas bandas de absorção dos íons lantanídeos raramente resulta em uma alta luminescência. A excitação indireta, também denominada sensibilização ou efeito “antena”, corresponde à transferência de energia de um grupo fortemente absorbante (cromóforo orgânico ou íon metálico) para o íon lantanídeo e posterior decaimento radiativo. Isto resulta, a depender de certos fatores, num alto rendimento da emissão do íon lantanídeo.

1.7.3.2 Efeito Antena

O designe de emissores baseados em íons lantanídeos é principalmente mediado pela sensibilização efetiva da emissão. As transições intraconfiguracionais f-f são proibidas pelas regras de seleção a) de Laporte, o qual permite transições somente entre estados de paridades opostas ($s \leftrightarrow p, p \leftrightarrow d, d \leftrightarrow f$); b) e de multiplicidade de spin, o qual proíbe transições entre estados de diferentes multiplicidades. Somente transições de dipolo magnético ou de dipolo elétrico induzido podem ocorrer. A consequência destes fatores é o baixo coeficiente de absorbtividade molar ($\epsilon \sim 0.5\text{-}3.0 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e os espectros de absorção/emissão apresentarem na forma de linhas finas. As transições intraconfiguracionais f-f podem ser, entretanto, relaxadas através de uma série de mecanismos.

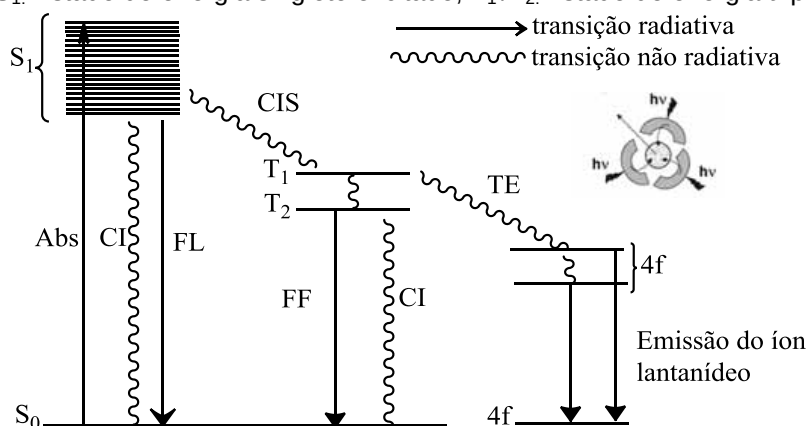
Um mecanismo importante é o acoplamento com modos vibracionais, na qual, uma vibração molecular temporariamente muda a arranjo geométrico ao redor do íon metálico e, então, modifica a simetria. Contanto que o sítio ocupado pelo íon terra rara não apresente centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada devido aos termos com paridade ímpar no hamiltoniano de campo cristalino que misturam estados de configurações diferentes¹⁰⁰. Outro mecanismo que provoca a relaxação das regras de seleção, é a mistura do momento quântico orbital total (J) com funções

de ondas opostas (tais como os orbitais 5d), orbitais ligantes ou estados de transferência de carga.

A excitação indireta ou *efeito antena* pode ser conseguido através da complexação do íon lantanídeo com ligantes cromóforos. Geralmente, o grupo absorvente possui um alto valor de coeficiente de absortividade molar e, nesse contexto, a complexação do íon lantanídeo com moléculas orgânicas, tais como β -dicetonas, ácidos carboxílicos aromáticos, derivados heterocíclicos, etc. oferecem várias vantagens para a obtenção de dispositivos moleculares de conversão de luz.

A excitação dos níveis da camada 4f ocorre através de um mecanismo de transferência de energia de um nível de energia do estado excitado do tripleto do ligante para um nível energético de menor energia do íon lantanídeo (Figura 18). Primeiramente, o estado singlete fundamental (S_0) do ligante é excitado para um estado singlete excitado (S_1). O estado S_1 decai para um nível vibracional com emissão não radiativa assistida por fônon e a energia é transferida através de cruzamento intersistema para um estado tripleto excitado (T_1) de energia aproximada. O estado T_1 pode transferir energia para o íon metálico ou decair radiativamente (fosforescência) ou não radiativamente para o estado tripleto de menor energia subsequente (T_2), e posteriormente para o estado fundamental S_0 por geração de fônons.

Figura 18 - Processos de transferência de energia por efeito antena de um cromóforo orgânico para íons lantanídeos. Legenda: Abs: Absorção; FL: Fluorescência; FF: Fosforescência; CI= Conversão Interna; CIS = Cruzamento Intersistema; TE= Transferência de energia; S_0 : Estado de energia singlete fundamental; S_1 : Estado de energia singlete excitado; T_1/T_2 : Estado de energia tripleto excitados;



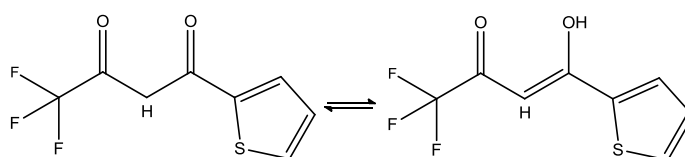
Nestas moléculas, as transições eletrônicas provenientes da absorção do ligante são permitidas e uma quantidade maior de energia pode ser transferida para o íon lantanídeo. Aliado a isso, uma “camada protetora” ao redor do íon lantanídeo

pode promover um aumento significativo das propriedades luminescentes do complexo. Estes ligantes podem proteger os cátions lantanídeos de moléculas contendo osciladores de baixa energia O-H, N-H ou C-H, fortemente supressores da luminescência de íons terra-raras. Particularmente, quelatos de β -dicetonas com determinados íons terras-raras exibem intensas linhas de emissão sob irradiação de luz UV e suas características serão discutidas logo a seguir.

1.7.3.3 Complexos íons terras raras de β -dicetonas

Uma β -dicetona é uma molécula alifática no qual dois grupos cetona encontram-se localizados nas posições 1,3 separadas por um carbono. Complexos de íons terras-rara contendo ligantes β -dicetonas são materiais luminescentes bem conhecidos¹⁰¹. De maneira geral, estes complexos exibem bandas de emissão estreitas e longos tempos de vida do estado excitado (nível ressonante). Isto se deve a eficiência da transferência de energia intramolecular destes ligantes coordenantes aos íons metálicos centrais. Na presença de íons lantanídicos, ligantes β -dicetonas formam complexos neutros $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3]$ de anéis quelatos estáveis de 6 membros. Desta forma, lantanídeos adotam número de coordenação de 8 ou 9 em solução e a presença de uma ou mais moléculas do solvente completa a esfera de coordenação. Comparando-se a acidez do hidrogênio- α em cetonas ($\text{pK}_a=20$) e aldeídos ($\text{pK}_a=17$), a classe das β -dicetonas apresenta hidrogênio- α extremamente ácido ($\text{pK}_a \sim 9$). Isto se deve principalmente a estabilização da carga negativa formada sobre a base conjugada que pode ser distribuída em ambos os grupos cetona de cada lado. As β -dicetonas exibem tautomerismo ceto-enólico (Figura 19). O comportamento das formas tautométricas das β -dicetonas é muito importante quando relacionado a química de coordenação de íons metálicos.

Figura 19 - Representação do equilíbrio tautométrico da tenoiltrifluoroacetato



A substituição dos grupos laterais das β -dicetonas por grupos doadores ou removedores de elétrons mudam drasticamente as propriedades de acidez, solubilidade, reatividade e parâmetros de absorbtividade óptica. Além disso, a

substituição dos grupos laterais das β -dicetonas pode modular a afinidade do ligante com o íon metálico. Na literatura, é conhecido que a intensidade de fluorescência dos complexos de Eu^{3+} , por exemplo, é dependente dos grupos substituintes de β -dicetonas¹⁰¹. Complexos de β -dicetonas com cadeias laterais formadas apenas por grupos de natureza alquílica possuem baixa intensidade de luminescência. Entretanto, a emissão é bastante intensificada quando um dos grupos é substituído por grupos fluorados, $-\text{CF}_3$ (grupo removedor de elétrons). Muitos complexos de β -dicetonas com íons terras raras possuem ligantes com um grupo doador e retirador de elétrons no mesmo ligante. Exemplos destes ligantes são as estruturas de benzoiltrifluoroacetona e 2-tenoiltrifluoroacetona.

A luminescência em complexos de terras raras com ligantes β -dicetonas se dá pela transferência de energia gerada nas transições eletrônicas envolvendo $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ do ligante a um nível de energia singlete excitado (S_1), o qual é transferido para o nível tripleto (T_1) de energia próxima a um nível excitado do íon terra rara. Por sua vez, a energia do estado excitado lida para a emissão de fótons com o decaimento para estados excitados de menor energia até o estado fundamental. A eficiência da luminescência resultante deste processo está na proximidade da energia entre o nível tripleto do ligante e os níveis de energia excitados do íon terra rara.

1.8 Estratégias de imobilização de complexos luminescentes de íons terras-raras em nanopartículas de óxido de ferro

A incorporação de componentes opticamente ativos sobre nanopartículas magnéticas de óxido de ferro tem atraído muita atenção devido a sua importância nas áreas de química, biologia, ciências médicas, biotecnologia e optoeletrônica¹⁰². A presença do efeito de superparamagnetismo quando Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encontram em escala nanométrica é interessante em aplicações de catálise, ensaios biológicos ou liberação controlada de drogas pois não há magnetização residual após a remoção do campo magnético à temperatura ambiente^{75,76,77,78}.

Na literatura, complexos luminescentes de íons terras-raras vem sendo imobilizados sobre a superfície de nanopartículas magnéticas utilizando-se de diferentes abordagens da metodologia sol-gel. As abordagens que são estudadas envolvem geralmente¹⁰³ a) um núcleo magnético recoberto com uma camada

inorgânica (silica ou alumina) ou orgânica (polímeros) contendo um fluoróforo^{104, 105} ou encapsulado em uma matriz polimérica; b) um núcleo magnético diretamente recoberto com uma camada fluorescente^{106,107} e c) um núcleo magnético covalentemente ligado a um fluoróforo via um espaçador¹⁰³. Os métodos que envolvem a *dopagem* do complexo emissor na matriz polimérica possuem algumas desvantagens tais como a formação de clusters de centros emissores, dispersão não homogênea de duas fases, ou lixiviamento das moléculas fotoativas devido à fraca interação (ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals). A maior consequência é verificada nas baixas concentrações de complexos lantanídeos no nanocompósito luminescente.

A imobilização de complexos luminescentes através de ligação covalente na superfície das nanopartículas inibe processos de lixiviação, aumentando a concentração de complexos emissores no nanocompósito. Brites et al, (2010)¹⁰⁸ doparam a superfície de nanopartículas magnéticas casca-caroço modificadas com grupos aminos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{APTES}$) através da metodologia sol-gel. Complexos de $[\text{Ln}(4,4,4\text{-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona})_3(\text{metanol})(\text{N,N-bis}(2\text{-aminoetil})\text{etilamina})]$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} , foram adicionados durante o revestimento do núcleo magnético. Com isto, foi possível preparar um termômetro luminescente através do monitoramento da emissão termo dirigida do nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} . Além disso, complexos de Tb^{3+} baseados em ligantes quinolonas¹⁰⁹ e benzoato¹¹⁰ modificados com funções siloxano foram ancorados na superfície de nanopartículas núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Entretanto, poucos trabalhos são descritos na literatura sobre a ancoragem de complexos de íons terras raras, baseados em ligantes β -dicetonas/piridínicos sobre a superfície de nanopartículas magnéticas. Complexos luminescentes sililados de $\text{Ln}(\text{dibenzilacetato})_3(5\text{-[N,N-bis-3-(trietoxisilil)propil]ureil-1,10-fenantrolina})$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) foram covalentemente ligados a rede mesoporosa de nanopartículas esféricas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com possível aplicação em liberação controlada de drogas e imageamento óptico na região do infravermelho próximo¹¹¹. O mesmo grupo sintetizou esferas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mesoporosas luminescentes ancorando-se complexo de tris $\text{Eu}\{(\text{tenoiltrifluoroacetato})(5\text{-[N,N-bis-3-(trietoxisilil) propil] ureil-1,10-fenantrolina})\}$ para aplicação em separação¹¹².

Este trabalho se baseou no estudo da preparação de suspensões coloidais de nanoestruturas Te1D via síntese por modelagem assistida por surfactante para

preparação de novos materiais multifuncionais. Sobre a superfície das nanoestruturas de Te1D, a associação de nanocompósitos magneto-luminescentes será avaliada. A estratégia de síntese destes nanocompósitos implica, primeiramente, na preparação de complexos luminescentes emissores na região do visível (Eu^{3+}) e na região do infravermelho (Nd^{3+}) contendo ligantes β -dicetonas modificados com funções alcóxissilanos. Estes ligantes podem ser ligados covalentemente na superfície das nanopartículas de maghemita revestidas com uma camada intermediária de sílica. Baseado na estratégia *ex situ* de preparação de nanopartículas magneto-luminescentes 1D, a preparação de nanoestruturas de Te1D foi direcionada no estudo do seu mecanismo de crescimento e revestimento através de protetores de coloides tais como surfactantes (não) iônicos, copolímeros em blocos não iônicos ou ainda políssacarídeos de cadeias lineares. Almeja-se que os protetores de coloides desempenhem ambas funções como moldes flexíveis no crescimento das nanoestruturas de Te1D bem como sítio de caráter hidrofóbico ou eletrostático satisfatório para associação com os nanocompósitos magneto-luminescentes.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho se baseia na síntese de nanoestruturas magneto-luminescente emissores na região do visível ou infravermelho e organizadas unidimensionalmente.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Síntese e caracterização de suspensões coloidais estáveis de nanoestruturas unidimensionais de telúrio 1D;

2.2.2 Síntese e caracterização da suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas de maghemita;

2.2.3 Funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas de maghemita com revestimentos de citrato e sílica;

2.2.4 Preparação de nanopartículas magnéticas luminescentes à base de complexo derivados de ligantes β -dicetonas sililados contendo íons terras raras de Nd^{3+} (luminóforo emissor na região do infravermelho) e Eu^{3+} (luminóforo emissor na região do visível).

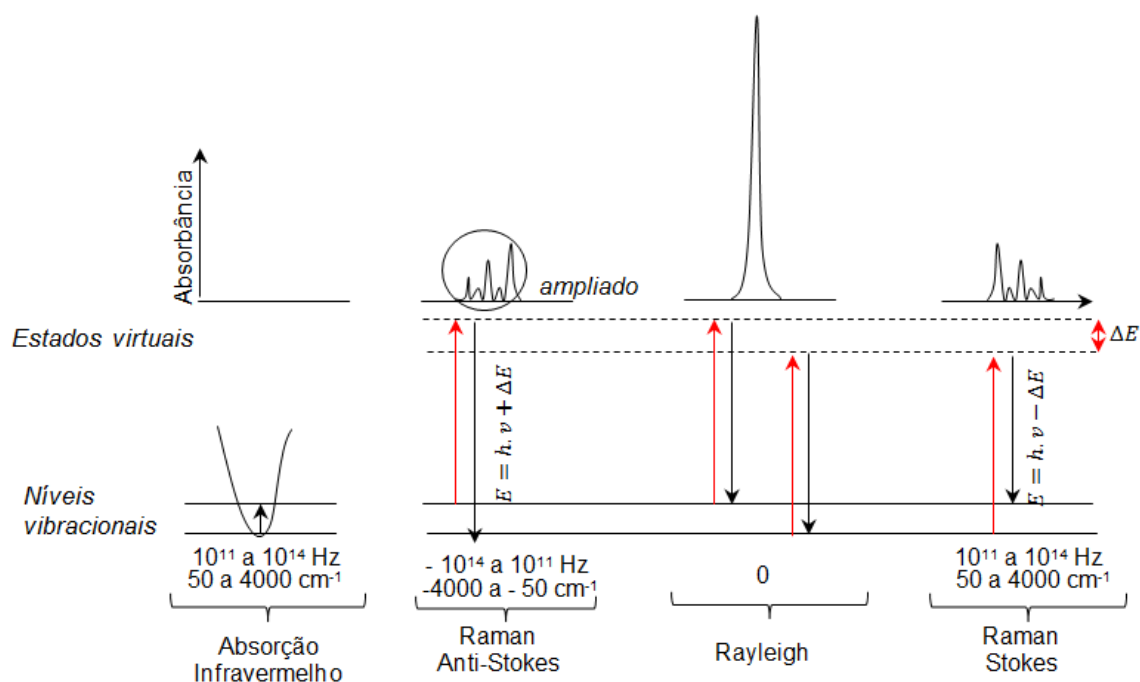
3 Técnicas de Caracterização

A radiação eletromagnética que incide na matéria pode ser transmitida, absorvida, espalhada (elástica e inelasticamente), refletida e difratada. As alterações da direção, polarização, fase ou energia contém informação sobre o estado da matéria, fenômenos estes, utilizados para caracterizar as estruturas químicas.

3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio (IR) e Espectroscopia de Espalhamento Raman

A radiação eletromagnética é espalhada devido a flutuações na constante dielétrica (ϵ). Vibrações que não induzem a mudança de ϵ originam o espalhamento elástico da luz (espalhamento Rayleigh). Pelo contrário, oscilações que induzem a mudança de ϵ são também denominadas inelásticas e provocam o espalhamento de luz, sendo acompanhadas por um desvio na frequência (espalhamento Stokes e anti-Stokes).

Figura 20 – Representação dos eventos que ocorrem na absorção região do infravermelho e na espectroscopia de espalhamento de Rayleigh e de Raman



3.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

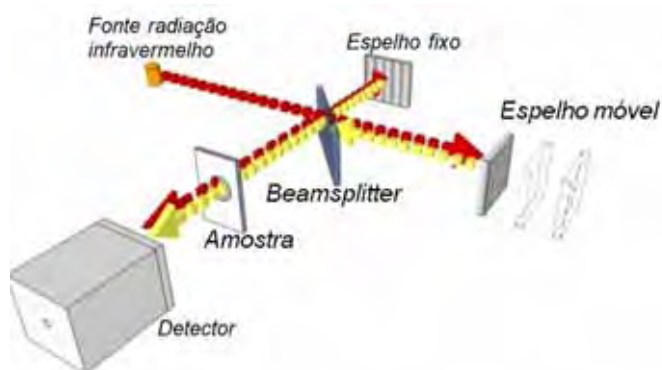
Quando a frequência da radiação incidente na matéria corresponder à frequência de uma vibração molecular, na qual o momento de dipolo permanente (μ) da molécula experimenta uma alteração, a absorção da radiação é traduzida como um modo de vibração ativo na FTIR (Figura 20). A função μ pode ser descrita como uma série de Taylor

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q}\right)_0 Q + \dots, \quad (\text{Equação 7})$$

onde Q é a coordenada normal da vibração. Um modo normal de vibração corresponde ao padrão de movimento no qual todos os átomos participantes vibram com a mesma frequência e em fase. Os modos normais de vibração de uma molécula não linear podem ser dados pela relação $3N-6$, onde N representa o número de átomos. Para moléculas lineares, a relação é $3N-5$ graus de liberdade. Como destacado anteriormente, somente os modos normais de vibração que provocam a variação do momento de dipolo permanente da molécula, ou seja, quando $\left(\frac{\delta\mu}{\delta Q}\right)_0 \neq 0$, corresponderão a vibrações ativas na região do infravermelho.

A base de qualquer medida de FTIR é o interferômetro de Michelson (Figura 21). Nesse sistema, a radiação de uma fonte monocromática hipotética é dividida em dois feixes por um divisor de feixe (*beamsplitter*). Um dos feixes é refletido pelo **espelho fixo** e retorna ao divisor de feixe, onde 1) parte reflete de volta para a fonte e 2) parte atravessa a amostra e incide no detector. Outro feixe é refletido pelo **espelho móvel** e retorna ao divisor de feixe, onde também 1) parte é refletida de volta para a fonte e 2) parte atravessa a amostra e chega ao detector. À medida que o espelho móvel percorre determinada distância, um interferograma é originado baseado em todos os processos de interferência construtiva e destrutiva consequentes da passagem de ambos feixes pela amostra. O sinal registrado geralmente consiste da intensidade de radiação dos feixes combinados como uma função do deslocamento do espelho móvel. A matemática de conversão de um interferograma em um espectro é a operação de transformada de Fourier (FFT), o qual origina um gráfico que relaciona a intensidade de absorção das vibrações com as respectivas frequências.

Figura 21 - Interferômetro de Michelson e o arranjo empírico de uma medida de FTIR



As amostras foram diluídas em pastilhas de KBr ou diretamente analisadas utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . O aparelho é composto por um espectrômetro Perkin Elmer com transformada de Fourier, modelo Spectrum 2000.

3.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A diferença de energia entre a radiação eletromagnética incidente e a radiação espalhada inelasticamente designa-se por desvio Raman (Equação 8),

$$\bar{\nu}_{\text{incidente}} - \bar{\nu}_{\text{espalhado}} = \pm \bar{\nu}_{\text{Raman}} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu} = \pm \bar{\nu}_v, \quad (\text{Equação 8})$$

onde $\bar{\nu}_v$ é a frequência da coordenada normal de vibração.

Diferentemente da FTIR, se a *polarizabilidade* (α) da molécula variar durante a vibração, o modo de vibração será ativo em Raman. Entende-se por polarizabilidade como uma medida da facilidade com a qual a nuvem eletrônica pode ser deformada de modo a formar um dipolo induzido (μ_{ind}). A relação entre o momento de dipolo elétrico induzido (μ_{ind}) e a polarizabilidade pode ser dada por

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E, \quad (\text{Equação 9})$$

onde E representa o campo elétrico externo.

A intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao quadrado da polarizabilidade $I_{\text{raman}} \propto (\alpha)^2 \propto (\alpha)^2$, sendo que α pode ser descrito em termos da dependência dos modos de vibração por

$$a = a_0 + \left(\frac{\delta\mu}{\delta a}\right)_0 Q + \dots a = a_0 + \left(\frac{\delta\mu}{\delta a}\right)_0 Q + \dots, \quad (\text{Equação 10})$$

Se $\left(\frac{\delta\mu}{\delta a}\right) \neq 0$ $\left(\frac{\delta\mu}{\delta a}\right) \neq 0$, μ_{ind} vai ser modulado, e como resultado o modo de vibração será ativo no Raman.

A análise por espalhamento Raman baseia-se no monitoramento da luz espalhada pela incidência de um laser de frequência ν sobre uma amostra. A maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência do laser incidente, mas uma fração muito pequena apresenta uma diferença de frequência, que é resultado da interação da luz com a matéria (polarizabilidade). A luz espalhada inelasticamente apresenta informações sobre a composição molecular da amostra e é chamada espalhamento Raman. O espalhamento inelástico (Figura 20) pode acontecer em duas situações diferentes

a) Se o fóton espalhado tem uma frequência menor que o fóton incidente, ocorre uma transferência de energia do fóton para a molécula que, depois de excitado a um estado de energia não permitido, volta a um estado permitido de maior energia ao que tinha inicialmente; o fóton é espalhado com frequência $(\nu - \omega)$ e se obtém o *espalhamento Raman Stokes*.

b) Considerando-se a pequena população de moléculas que se encontra num nível vibracional excitado (~1%, segundo distribuição de Boltzmann à temperatura ambiente), a incidência de um fóton provoca uma transferência no sentido da molécula para o fóton. Ao retornar para estado fundamental, o fóton terá frequência $\nu + \omega$ e obtém-se o *espalhamento Raman anti-Stokes*. Segundo a distribuição de Boltzmann, o número de moléculas que se encontram no estado vibracional de menor energia é muito maior do que as encontradas nos estados excitados (~99%). Assim, a probabilidade de que ocorram transferências de energia que gerem espalhamento Raman Stokes é muito maior do que a de espalhamento Raman anti-Stokes (~100 vezes menor).

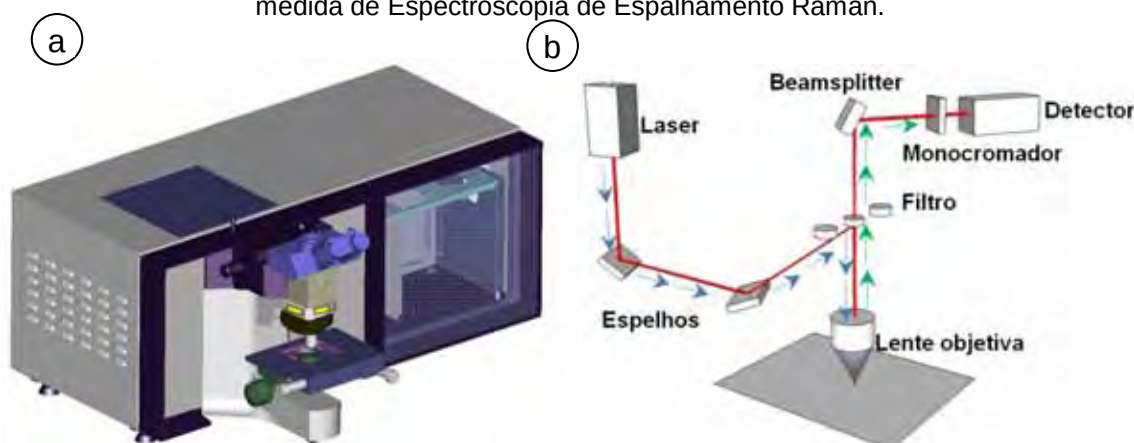
Para a medida de espectroscopia Raman, a frequência do espalhamento Rayleigh (de mesma frequência em relação ao laser incidente) é colocada na origem do eixo e o que simetricamente se observa, em maiores e menores frequências, é a diferença da frequência Raman e a frequência do espalhamento do laser, normalizado pela velocidade da luz. Novamente cabe ressaltar que as bandas observadas na espectroscopia Raman correspondem àsquelas resultantes da mudança da polarizabilidade da molécula durante a vibração.

Em uma medida utilizando um espectrômetro Raman equipado com um microscópio óptico (Figura 22a e 21b), a incidência do laser na amostra ocorre através da objetiva, sendo também coletada pela mesma. Após a incidência, uma

mistura de luz de espalhamento Raman e Rayleigh é coletada e um divisor de feixe dicróico reflete a radiação da linha Rayleigh e transmite a radiação espalhada Raman através de um monocromador, por uma fenda estreita (com o mínimo de perda de energia), o qual a intensidade de cada frequência é medida por uma câmera CCD (*Charge-Coupled Device*).

Neste trabalho, os espectros de Raman foram medidos em um aparelho micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HR 800 (Figura 22a), operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm equipado de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. A grade de difração utilizada foi de 1800 linhas/mm.

Figura 22 – a) Representação do micro-Raman modelo LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon) e b) medida de Espectroscopia de Espalhamento Raman.



3.2 Espectroscopia na região do UV/Visível/NIR e Espectroscopia de Fotoluminescência

A interação da radiação eletromagnética com a matéria depende da energia do fóton. Quando esta energia é igual à diferença correspondente a uma transição eletrônica, ocorre a absorção da energia e a respectiva transição eletrônica. A diferença de energia entre dois níveis energéticos está relacionada com a luz através de,

$$\Delta E = h \cdot \nu, \quad (\text{Equação 11})$$

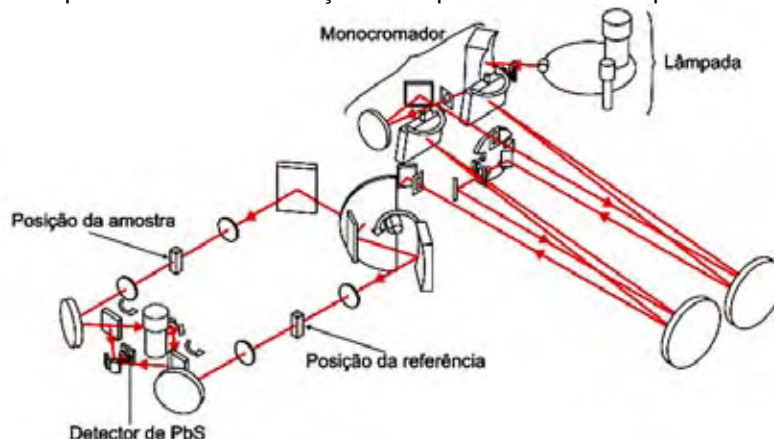
onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz absorvida.

3.2.1 Espectrofotometria UV-VIS-NIR

A espectrofotometria de absorção estuda os eventos de absorção eletrônica de uma determinada radiação em um material. Os espectros de absorção na região do

UV-VIS-NIR foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo Agilent® Varian modelo CARY 500 Scan que opera na faixa de 175 – 3000 nm para medidas de absorção óptica. A instrumentação básica em uma medida de absorção óptica está representada na Figura 23.

Figura 23 - Esquema da instrumentação do espectrômetro de feixe duplo Cary 500



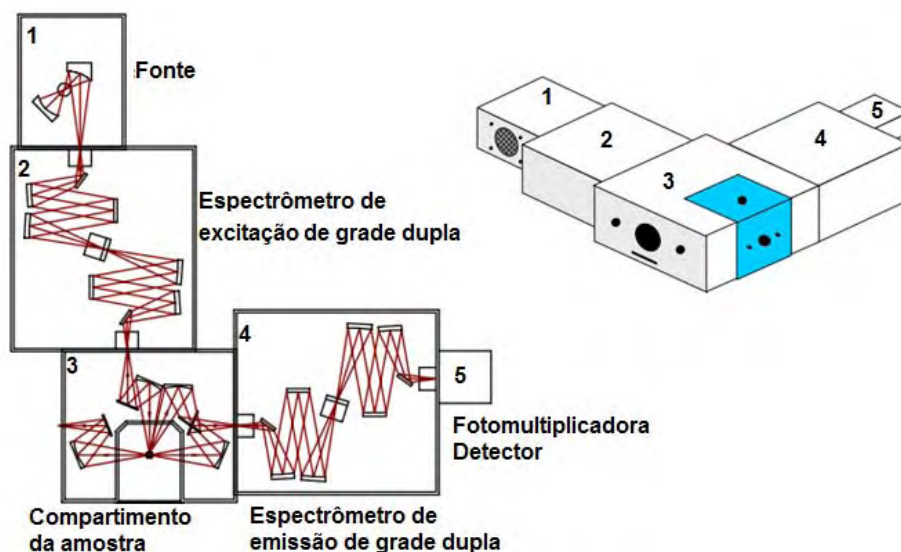
Fonte: Manual do fabricante Agilent Cary 500®

O feixe de luz pode ser (1) lâmpada de deutério (região do ultravioleta/visível); (2) lâmpada de tungstênio (região do visível) ou (3) lâmpada quartzo-halógena (região do ultravioleta/visível/infravermelho próximo). O feixe de luz atravessa um monocromador e se divide em dois feixes que passa nas correspondentes aberturas de fendas, sendo que um deles incide na amostra e o outro, o meio de referência. A detecção é realizada por válvula multiplicadora de (175-700nm) e um diodo de PbS (700-3300nm). Os espectros de absorção podem ser classificados como *relativos* quando a referência usada corresponde a outro material ou podem ser *absolutos*, cujo meio de referência é o ar.

3.2.2 Espectroscopia de Luminescência

A absorção de energia provoca a transição dos elétrons para níveis de maior energia. Entretanto, os elétrons podem retornar aos níveis iniciais através de transições radiativas (emissão espontânea) ou não-radiativas (perda por energia vibracional). O monitoramento das transições radiativas em um material pela incidência de fótons resume a técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência. Na Figura 24 está representada a configuração de uma medida básica de luminescência:

Figura 24 - Esquema da instrumentação do espectrômetro de luminescência Fluorolog 3



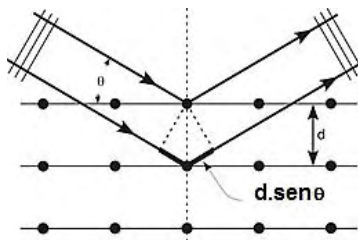
Fonte: Adaptação do manual do fabricante Fluorolog® 3

Primeiramente uma fonte de radiação (lâmpada de Xenônio: 200nm – 850nm) produz fótons (1). O feixe de luz é filtrado por um espectrômetro de excitação (2) composto por monocromador duplo que seletivamente permite que um determinado comprimento de onda incida na amostra (3). A resposta da radiação pode ser observada a 10° ou 90° em relação ao feixe incidente, o qual é filtrada pelo espectrômetro de emissão (4) também composto por monocromador duplo que alimenta o sinal da fotomultiplicadora (5). O sinal é traduzido como um registro da variação da intensidade (dependente da quantidade de eventos de emissão detectada por segundo) em função do comprimento de onda. Os espectros de excitação permitem obter informação sobre o λ de excitação que efetivamente contribuem para um determinado λ de emissão observado. O espectro de emissão permite obter informação de qual parte do espectro de absorção contribui para a observação de uma determinada emissão. Os espectros foram obtidos em Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon modelo iHR-320, equipado com uma lâmpada de Xe de 450W. Uma lâmpada pulsada foi utilizada para obtenção do tempo de vida de emissão das amostras. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

3.3 Difração de Raios-X

A radiação eletromagnética de raios-x é caracterizada por elevada energia com λ comparável às distâncias interatômicas (d) nos cristais. Quando o feixe de raios-x incide sobre um determinado ângulo θ em uma substância cristalina (Figura 25), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais difratam parte da radiação, sendo o ângulo de difração igual ao ângulo de incidência.

Figura 25 - Representação dos planos de um cristal obedecendo a Lei de Bragg



Um material que apresenta organização a longa distância, exhibe picos de difração característicos. Isto se deve a interferência construtiva e destrutiva da radiação com os núcleos dos átomos espalhadores. O resultado da série de interferências geradas pela incidência de raios-X é a origem de padrões de difração de onde pode se retirar informações sobre a composição cristalina e pureza de fase(s). Esse padrão obedece à lei de Bragg, a qual define a relação entre intensidade máxima da radiação, a distância interplanar (d) nos cristais e o ângulo de incidência (θ).

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (\text{Equação 12})$$

onde n corresponde a um número inteiro e representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é a distância entre os planos do cristais.

Através do difratograma de raios-x, informações sobre o arranjo cristalino e, inclusive, tamanho de nanopartículas podem ser avaliados.

A difração de raios-X foi realizada por medidas pelo método do pó entre 10 e 80° em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação Cu-Ka ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30mA.

3.4 Medida de espalhamento dinâmico de luz e potencial zeta

Partículas em um líquido suspenso sempre estão sujeitas ao movimento Browniano. Pequenas partículas se movem mais rapidamente e espalham menos luz que partículas maiores. O espalhamento dinâmico de luz é uma técnica utilizada

para a determinação do tamanho de partículas em soluções coloidais, onde, a incidência de uma radiação eletromagnética monocromática de alta intensidade provoca o espalhamento das partículas em solução. O espalhamento da luz pelas partículas origina flutuações de intensidade e frequência de luz espalhada que podem ser relacionadas com o tamanho médio das partículas em solução. Esta abordagem permite o cálculo do coeficiente de espalhamento e assim o tamanho da partícula e a distribuição do tamanho. Para tanto, uma simples relação pode ser obtida entre a raiz quadrada do deslocamento de uma partícula ($\langle L^2 \rangle$) com o movimento browniano.

$$L^2 = \frac{4kT}{6\pi\eta D} t, \quad (\text{Equação 13})$$

onde k é constante de Boltzmann, η = viscosidade do meio dispersor, T é a temperatura absoluta do meio e D é o diâmetro hidrodinâmico da partícula.

A medida de potencial zeta (ζ) por sua vez foi realizada a partir da medida de mobilidade eletroforética para a qual, o equipamento da Malvern®, utiliza a tecnologia do Velocímetro Laser Doppler. Quando um campo é aplicado através de uma suspensão coloidal, partículas carregadas em suspensão são atraídas para o campo no eletrodo de carga oposta. A velocidade de migração sob efeito do campo elétrico é definida como mobilidade eletroforética. O ζ é relacionado com a mobilidade eletroforética através da equação de Henry.

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(Ka)}{3\eta}, \quad (\text{Equação 14})$$

o qual utiliza os seguintes parâmetros: U_E = mobilidade eletroforética, ζ = Potencial zeta, ε = constante dielétrica do meio dispersor, $f(Ka)$ = função de Henry.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

Os eventos resultantes da incidência de um feixe de elétrons em alto vácuo podem ser usados para examinar a estrutura da superfície de um material. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz elétrons primários (espalhamento inelástico), elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X característicos e elétrons Auger. Cada tipo de radiação resultante pode proporcionar informações distintas, tais como tridimensionalidade e contraste de massa atômica nos materiais. As micrografias FEG-SEM foram obtidas em um equipamento JEOL JSM – 7500F equipado com filamento de tungstênio do tipo FEG (*field emission gun*)

operando entre 2-15 KV. As amostras foram gotejadas sob a superfície de um substrato de silício e deixadas em secagem, sendo mantidas em dessecador até o momento de análise.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia de transmissão foram obtidas de um aparelho JEOL –JEM 100 CX II (100 KV) instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Departamento de Biologia Molecular e Celular da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto- USP.

Imagens de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram obtidas em um aparelho Gatan 3100 (300 KV- filamento de LaB₆) equipado com câmara CCD de 1 mega pixel modelo Gatan 794 e Noran-Voyager EDS (143 eV resolução de 143 eV) com tamanho de sonda entre 3-25nm. O aparelho está instalado nas dependências do Laboratório Nacional de Nanotecnologia – Campinas-SP.

3.7 Introdução à medidas dos efeitos das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem

A incidência de um feixe de **radiação eletromagnética de alta intensidade** sobre um material pode provocar a mudança de suas propriedades ópticas de uma modo não linear em relação à magnitude do campo. As oscilações das cargas num material empírico induzem um momento de dipolo variável no tempo (t) o qual está relacionado com o campo elétrico externo (E) através do parâmetro de polarizabilidade elétrica linear (P) e é definida pela equação:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (\text{Equação 15})$$

onde ϵ_0 é a permissividade do meio no vácuo e $\chi^{(1)}$ refere-se à suscetibilidade óptica linear do meio.

A incidência de uma radiação eletromagnética de alta intensidade aumenta a probabilidade do número de interações multifotônicas simultâneas. Esse comportamento não linear implica numa resposta óptica que pode ser descrita pela polarização do campo eletromagnético como uma série de potências (Série de Taylor) de campo aplicado da seguinte forma

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E^{(1)}(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^{(2)}(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^{(3)}(t) + \dots, \quad (\text{Equação 16})$$

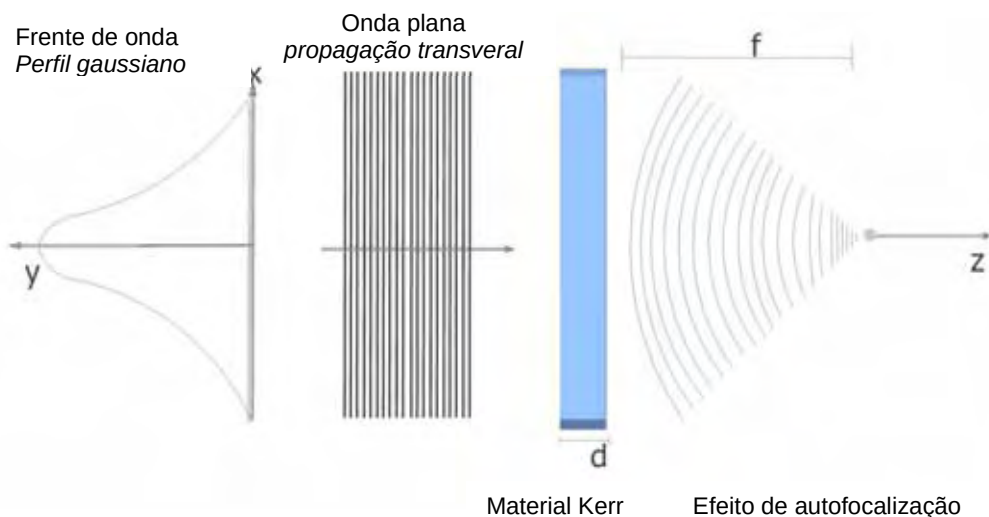
onde $\chi^{(i)}$ é a suscetibilidade óptica do meio de i-ésima ordem. O segundo e terceiro termo da equação contém $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, conhecidos como suscetibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Materiais que exibem não linearidade óptica de terceira ordem associadas a $\chi^{(3)}$ podem ser denominados materiais do tipo Kerr. Este tipo de material responde a um campo óptico através da geração de terceiro harmônicos, soma/diferença de frequência (Figura 26) ou a variação do índice de refração dependente da intensidade de incidência (Efeito Kerr óptico) (Figura 27).

Figura 26 - Resposta de um material do tipo Kerr a uma radiação eletromagnética incidente de alta intensidade na geração de soma e diferença de frequências ou de terceiro harmônico



Figura 27 - Representação da resposta de auto-focalização em um material do tipo Kerr com índice de refração não linear positivo pela passagem de uma radiação eletromagnética de alta intensidade.



A mudança do índice de refração de um material é dependente da intensidade da luz incidente (I). Quando ele é exposto a uma radiação eletromagnética de alta intensidade pode ser expressa como:

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 \cdot I, \quad (\text{Equação 17})$$

onde n_0 representa o índice de refração linear e n_2 o índice de refração não linear.

Um dos processos que pode ocorrer como resultado da dependência do índice de refração é a auto-focalização em materiais com $n_2 > 0$. Se um feixe óptico intenso

é transmitido através de um material fino não linear que exibe o efeito óptico Kerr, tal como representado na Figura 27, o índice de refração do meio muda de acordo com o perfil transversal do laser. O material, sob estas condições, atua como uma lente convergente, de maneira que isso provocará uma contração no diâmetro do feixe que se propaga no meio não linear, formando um intenso foco após percorrer certa distância no material (Figura 27). Este fenômeno de contração do diâmetro do feixe num meio não linear é conhecido como efeito de auto focalização da luz.

3.7.1 Técnica de varredura-Z: Fundamentos e análise do sinal detectado

A técnica de varredura-Z é uma técnica que oferece tanto simplicidade e sensibilidade experimental para medir a dependência da susceptibilidade não linear dos materiais em relação a intensidade de luz incidente. Esta técnica foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores^{113,114} com o objetivo de determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear. A descrição do experimento de medida de varredura-Z^{115,116} envolve a relação da potência transmitida através de uma abertura finita (r_a) / íris por uma amostra transladada na direção do eixo de propagação de um feixe monocromático de luz de alta intensidade entre as regiões próximas da região focal (onde os efeitos não lineares podem ser observados) e distante do foco (onde os efeitos não lineares são muito menores). A razão da intensidade transmitida entre estas duas regiões é denominada transmitância normalizada e o gráfico obtido corresponde a variação desta grandeza com a distância percorrida pela amostra. A fonte de excitação usada é um laser pulsado no qual cada pulso possui um perfil espacial Gaussiano e é focado por lentes convergentes. A amostra é transladada ao longo da direção da propagação do laser (eixo z) passando pelo foco. No ponto focal das lentes a intensidade do laser é máxima. Então, em cada ponto a amostra experimenta diferentes intensidades de luz à medida que move na direção Z. A fração da luz transmitida através da r_a no regime linear pode ser calculada pela expressão¹¹⁶

$$S = 1 - e^{-\frac{2r_a^2}{w_a^2}}, \quad (\text{Equação 18})$$

onde r_a corresponde ao raio da abertura da íris (fenda) em frente ao detector e w_a é o diâmetro do feixe na posição da abertura. A transmitância medida nos modos de operação de varredura-Z com fenda aberta ($S=1$) e no modo de operação de fenda

parcialmente fechada ($S < 1$) permite determinar as mudanças da absorção ($S = 1$) e do índice de refração ($S < 1$) em relação a intensidade do laser transmitido quando medidos em função da posição da amostra para várias potências de entrada.

3.7.1.1 Varredura-Z de Fenda Fechada e medida da refração não linear de um meio

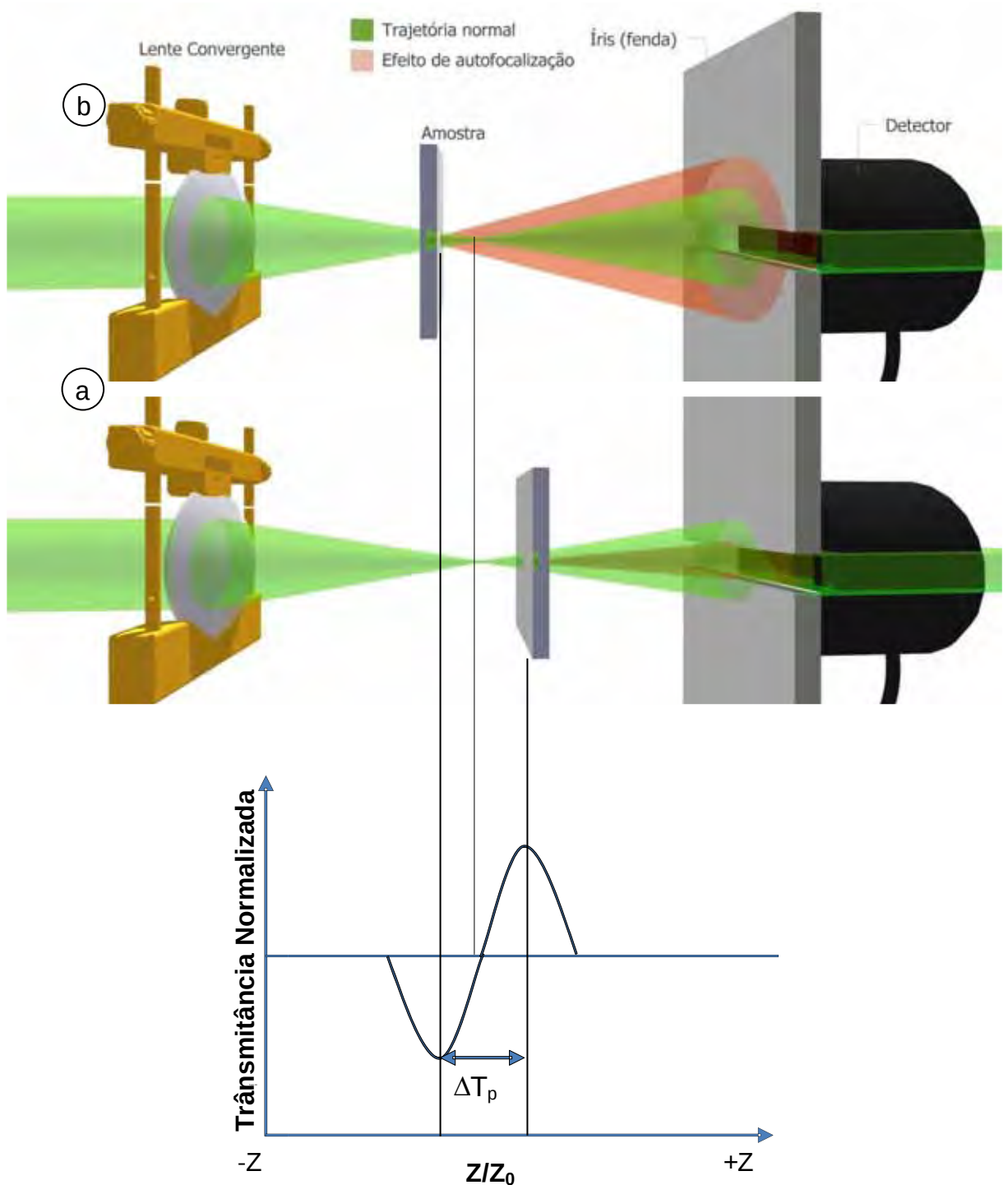
Na Figura 26 está representado o arranjo experimental para a medida de varredura-Z com abertura finita parcialmente fechada com $S < 1$ (do inglês *closed Z-Scan*). Neste modo de operação, apenas a parte central do feixe transmitido é coletado. Considera-se inicialmente um meio que possua suscetibilidade óptica não linear de terceira ordem com $n_2 > 0$. Em um primeiro momento, a amostra encontra-se distante do foco ($-z$), cuja posição também é denominada *posição pré-focal*. O deslocamento da amostra no sentido positivo do eixo Z de propagação do laser provoca um aumento da densidade de energia do laser interceptada pela amostra, o que resulta no fenômeno de auto-focalização. Ou seja, a alta intensidade do feixe incidente induz o efeito de lente convergente na amostra na região pré focal (Figura 28a), o que dá origem ao aumento da difração do feixe (divergência), e assim reduz a intensidade do feixe transmitido na abertura no detector.

Por outro lado, quando a amostra é deslocada no sentido positivo de Z ou *região pós focal*, o mesmo efeito induzido de lente convergente na amostra provoca a colimação do laser transmitido pela amostra na abertura finita do detector. Um aumento da intensidade da transmitância normalizada é observado (Figura 28b).

Quando a amostra está em $Z=0$, o efeito de auto-focalização não afeta o feixe de saída. O mesmo ocorre quando a amostra está muito distante do ponto focal, pois a densidade de energia é baixa e o efeito de auto-focalização é negligenciável.

Como exemplificado, em materiais com o índice de refração não linear $n_2 > 0$ obtém-se uma curva de transmitância normalizada pelo deslocamento da amostra, a qual é caracterizada por um mínimo de transmitância na região pré-focal (vale) seguida de um máximo de transmitância na região pós-focal (cimo).

Figura 28 - Representação de uma medida de varredura-Z no modo fenda fechada. As linhas em vermelho correspondem à trajetória do feixe ao atravessar uma amostra do tipo Kerr com $n_2 > 0$ na região a) pré e b) pós focal

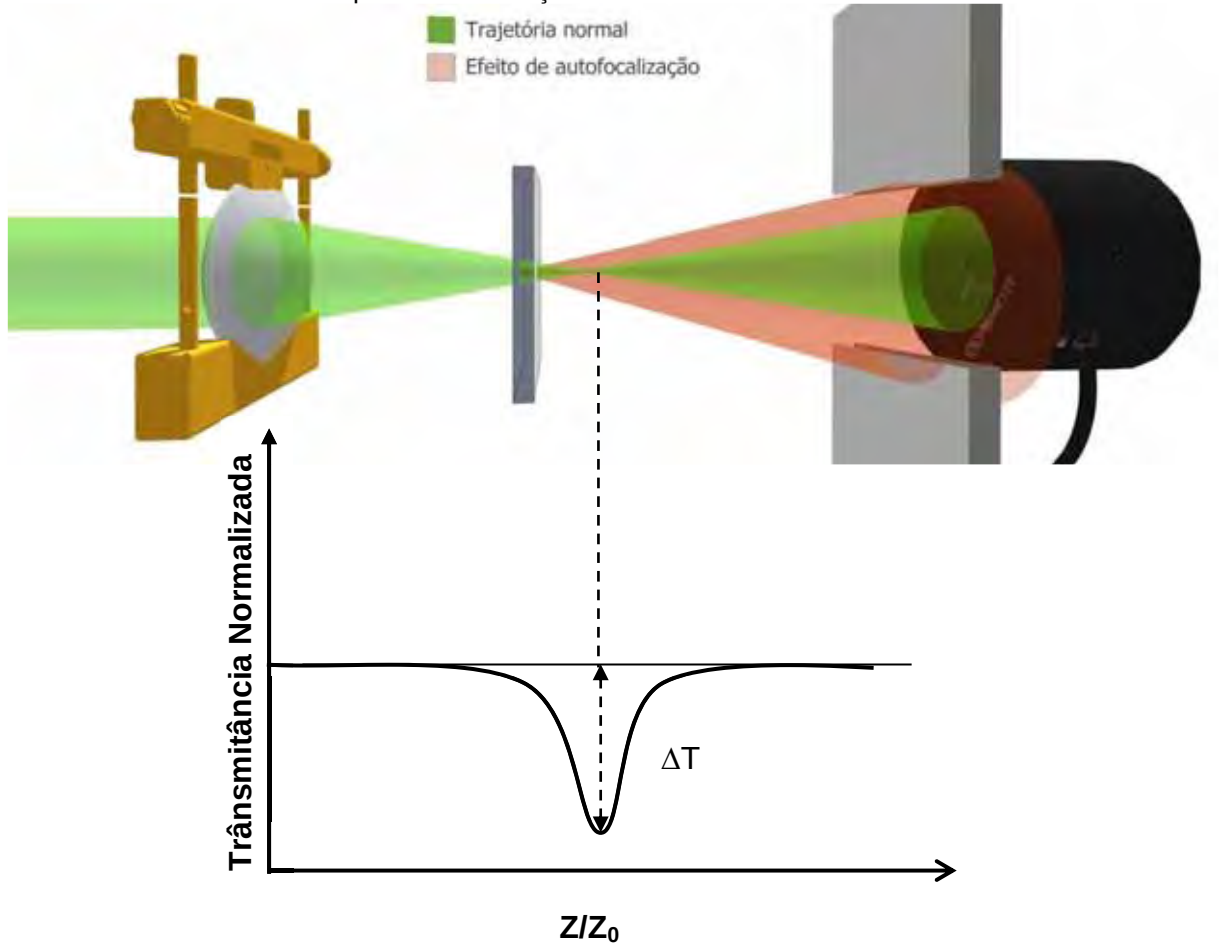


3.7.1.2 Varredura-Z de fenda aberta e medida da absorção não linear de um meio

As medidas de varredura-Z de fenda aberta finita ou sem abertura ($S=1$) são feitas coletando toda a luz transmitida pela amostra (Figura 29). Uma das

consequências é a perda de sensibilidade em relação a distorções não lineares no feixe devido à refração não linear. As curvas obtidas são simétricas em relação ao plano focal cujo mínimo de transmitância é obtido para um material que exibe absorção não linear positiva ($\alpha_2 > 0$) e apresenta um máximo se o material exibe absorção não linear negativa ($\alpha_2 < 0$).

Figura 29 - Representação de uma medida de varredura-Z no modo fenda aberta para material tipo Kerr e absorção não linear de dois fótons.



A variação da transmitância em $Z=0$ pode ser relacionada com α_2 através da equação 19:

$$\Delta T \approx \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{2^{\frac{2}{3}}}, \quad (\text{Equação 19})$$

onde, ΔT e I_0 é a variação da transmitância e a intensidade do laser em $Z=0$, L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra e calculado por

$$Leff = \left(1 - \frac{e^{\alpha_0 \cdot L}}{\alpha_0}\right), \quad (\text{Equação 20})$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear da amostra obtido por espectrofotometria e L é o comprimento da amostra.

A absorção não linear verificada pelo modo de operação de varredura-Z aberta pode acontecer devido a uma série de mecanismos, os quais serão brevemente introduzidos no tópico **3.7.1.4**

3.7.1.3 Obtenção do índice de refração não linear

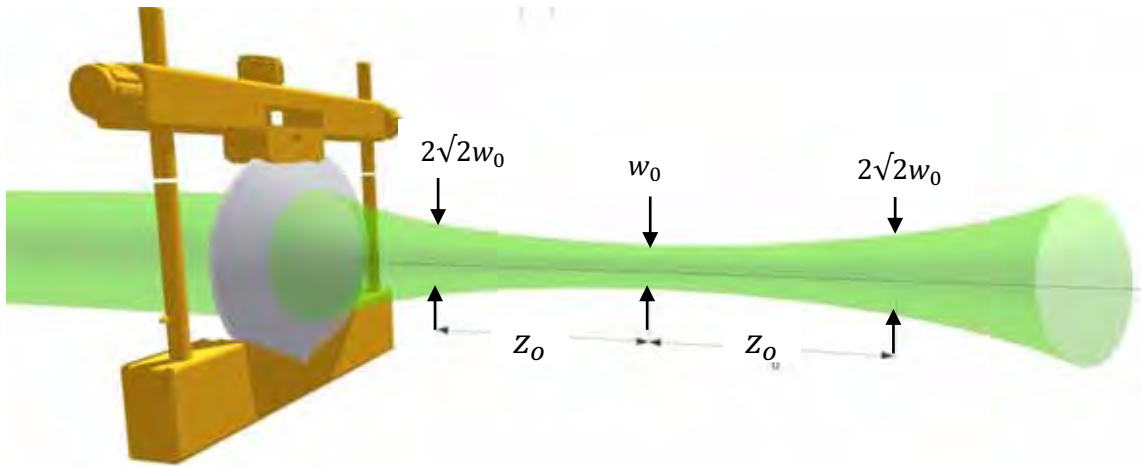
Para a obtenção de n_2 , faz-se a divisão da curva normalizada com $S < 1$ (varredura-Z fechado) pela correspondente com $S = 1$ (varredura-Z aberto), o que resulta numa *curva de varredura-Z*. No caso do material exibir absorção não linear negligenciável, a curva obtida concorda com a curva referente ao modo de operação de fenda fechada. Os resultados das configurações de varredura-Z fechado fornecem informação o comportamento de n_2 em uma determinada amostra.

Um parâmetro crítico para a determinação de n_2 é o comprimento confocal ou parâmetro de Rayleigh do feixe focalizado para o laser com perfil gaussiano, definido por:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (\text{Equação 21})$$

onde w_0 é o tamanho da cintura do feixe no foco (largura a meia altura a $1/e^2$ do máximo da irradiação). Para amostras finas (espessura menor que z_0), embora toda a informação esteja contida na faixa de $\pm z_0$, é preferível que a varredura seja efetuada para $\pm 5z_0$ ou mais. Geralmente, os valores típicos de leitura são monitorados entre $20z_0$ a $100 z_0$ ¹¹⁶.

Figura 30 - Representação da cintura do feixe no foco



O índice de refração n_2 é obtido considerando-se a diferença na transmitância entre o pico e o vale tal como estabelecido por Sheik-Bahae (1990)¹¹⁴,

$$n_2 = \frac{\Delta Z_{p-v} \cdot \lambda}{0,812 (1 - S)^{0,25} \pi I_0 L_{eff}}, \quad (\text{Equação 22})$$

Para a obtenção do coeficiente de refração linear n_2 , faz-se a divisão da curva normalizada com $S < 1$ (varredura-Z fechado) pela correspondente com $S = 1$ (varredura-Z aberto), o que resulta numa curva de varredura-Z onde ΔT_{pv} concorda com o caso puramente refrativo.

Diferentes de outros métodos, as vantagens da técnica de varredura-Z consistem na obtenção da parte real e imaginária de χ^3 e alta sensibilidade (sendo capaz de resolver distorções de fase na ordem de $\sim \lambda/300$ ¹¹⁴ em amostras de alta qualidade óptica). Entretanto é essencial a utilização de **lasers com alta qualidade de perfil gaussiano** para medidas absolutas. Efeitos tais como distorção da amostra ou inclinação durante a translação pelo eixo Z podem causar deflexão do feixe e consequentemente provocar variações do sinal detectado.

3.7.1.4 Absorção não linear¹¹⁷

A transição do estado fundamental para o estado excitado pode ser realizada pela absorção de um único fóton (absorção linear) ou por dois ou mais fótons (absorção não linear). A absorção não linear é um fenômeno definido como uma mudança não linear (aumento ou diminuição) da absorção com o aumento da intensidade. Isto pode ser definido de três maneiras: Absorção Saturada (AS) ou Absorção Saturada Reversa (ASR), ou ainda Absorção multifotônica.

Um fator importante para interpretação do fenômeno de absorção linear, é o conceito de seção de choque de absorção. A seção de choque ($\sigma^{(x)}$) pode ser definida como:

$$\sigma^{(x)} = \frac{NA}{I^{(x)}} \frac{(fótons.s^{-1})}{(fóton.cm^{-2})^{(x)}}, \quad (\text{Equação 23})$$

onde NA é a quantidade de fótons absorvida por segundos, I é a intensidade e x é a ordem do processo de absorção não linear (absorção de um fóton, $x = 1$; absorção de dois fótons, $x = 2$). Então para um processo de absorção de um fóton, a unidade de medida é cm^2 e para um processo de dois fótons a unidade muda para $cm^4.s.fóton^{-1}$.

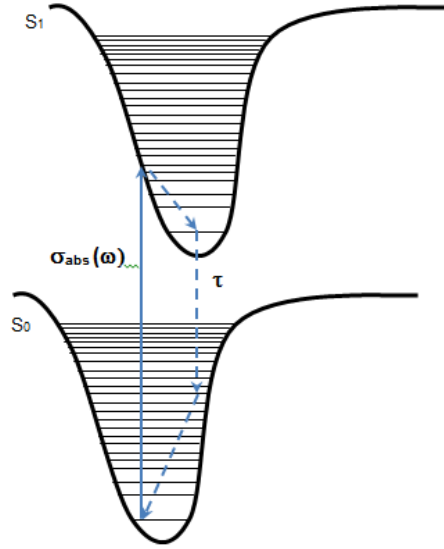
$$\sigma^{(2)}(cm^4.s.fótons^{-1}) = \frac{NA_2}{I^2} \frac{Fótons.s^{-1}}{(Fóton.cm^{-2})^2}, \quad (\text{Equação 24})$$

Por exemplo, em uma molécula simples, a absorção pode ser descrita em unidades de cm^2 no qual é a área efetiva sobre a qual uma única molécula absorve a luz incidente.

3.7.1.4.1 Absorção saturada

A absorção saturada é caracterizada pela diminuição da absorção por um material com o aumento da intensidade do laser incidente. Considerando uma molécula de estado fundamental S_0 e estados virtual e excitado S_1 e S_2 respectivamente (Figura 31). Um laser de frequência ω é absorvido pelas moléculas que se encontram em S_0 e uma significativa fração da população destas é excitada para o nível S_1 , tal como representado na Figura 31. Devido a processos não radiativos (vibrações moleculares), o tempo de vida das moléculas em S_1 é bastante curto, o que tem por consequência um rápido decaimento não radiativo, e por outro lado, uma seção de choque de emissão pequena (processo radiativo) (σ_{em}). Então, uma vez a molécula excitada, ela não mais absorve a radiação enquanto ela permanece nos estados eletrônicos excitados. Isso dá origem a um equilíbrio entre o número de moléculas no estado excitado e o número de moléculas que experimenta o decaimento radiativo. Essa relação dá origem a uma densidade de estados excitados contínua.

Figura 31 - Diagrama de energia para um processo de absorção saturada (AS)



Se o tempo de relaxação necessário para que as moléculas que se encontram no estado excitado decaíam para o estado fundamental é insuficiente para que o estado fundamental não se torne depopulado, a absorção encontra-se em regime de saturação. Neste ponto, a intensidade de saturação pode ser calculada por

$$I_{sat} = \frac{h\omega}{2\pi \sigma_{abs}(\omega) \tau} , \quad (\text{Equação 25})$$

onde h é a constante de Plank, $\sigma_{abs}(\omega)$ é a seção de choque da absorção da luz pelo estado fundamental e τ é o tempo de vida do estado excitado.

Quanto o material torna-se transparente ao laser incidente, se diz que o material está saturado. Muitas vezes, a dependência do coeficiente de absorção medido sob uma intensidade I do laser incidente é dada pela expressão:

$$\frac{-dI}{dz} = \frac{\alpha_0 I}{1 + I/I_s} , \quad (\text{Equação 26})$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, I é intensidade do laser ao longo do eixo de propagação Z e I_s é conhecido como a intensidade de saturação.

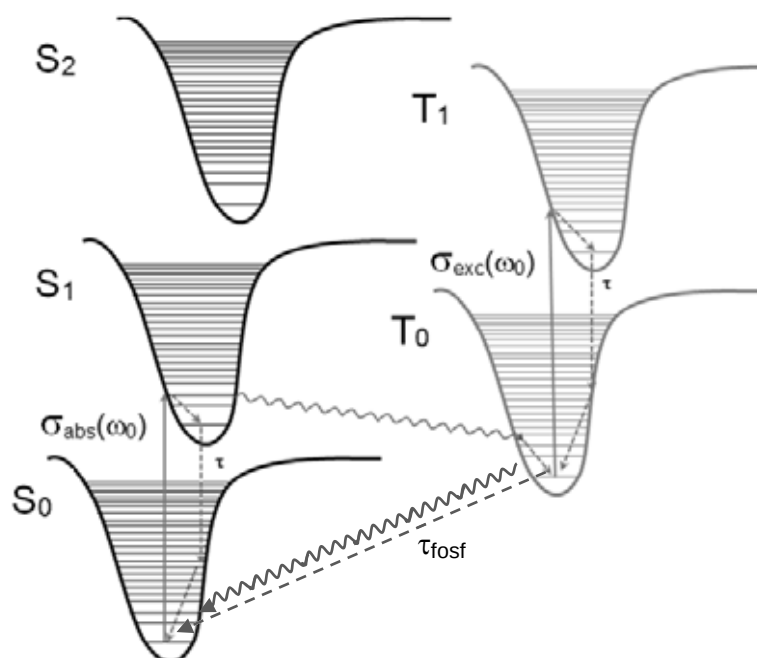
A absorção saturada em materiais é bastante importante para aplicações em fotônica e será explorada com base nos dados obtidos neste trabalho na seção **Resultados e Discussão**.

3.7.1.4.2 Absorção saturada reversa (ASR)

No processo de ASR, os materiais exibem a propriedade de que a absorção aumenta com a incidência do laser. O ASR ocorre quando a seção de choque da

absorção do estado excitado é maior que a seção de choque do estado fundamental. Entende-se por seção de choque, a área que mede a probabilidade de que uma colisão (interação) entre o laser e as partículas do material ocorra. Para entender o processo, inicialmente, considere a configuração dos níveis de energia de uma determinada *molécula* tal como representado na Figura 32. A $\sigma_{abs}(\omega_0)$ simboliza a seção de choque de absorção referente à transição entre os níveis singlete $S_0 \rightarrow S_1$ e $\sigma_{exc}(\omega_0)$ refere-se à seção de choque de absorção correspondente à transição entre os níveis $T_0 \rightarrow T_1$ de maneira que S_0/T_0 e $S_1, S_2/T_2$ indicam os níveis fundamentais e excitados, respectivamente.

Figura 32 - Diagrama de energia referente ao processo de absorção saturada reversa (ASR)



Considerando o processo de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ como o evento inicial, uma vez alcançado o estado S_1 , a molécula pode relaxar emitindo através do decaimento radiativo para S_0 (emissão) ou sofrer uma conversão intersistema (CIS) para um nível vibracional ressonante do estado de energia T_0 . Se o tempo de relaxação do CIS é menor que o da emissão, um acúmulo da população de moléculas no estado T_0 será favorecido, dado que a transição de $T_0 \rightarrow S_0$ (fosforescência) é proibida por spin. As transições $S_n \rightarrow S_1$ ($n > 1$) são igualmente importantes, pois elas também contribuem para a população dos níveis triplete. Uma vez que o nível T_0 é populado, um novo caminho de absorção $T_0 \rightarrow T_1$ está disponível para a radiação incidente. O

caminho inverso (decaimento) ($T_1 \rightarrow T_0$) ocorre tão rapidamente no sentido de popular o estado T_0 , que não provoca a saturação da população no estado T_1 . Se

$\sigma_{exc}(\omega_0) \gg \sigma_{abs}(\omega_0)$, todos os requisitos são satisfatórios para a ocorrência de ASR e a molécula torna-se um limitador óptico. Uma grande consequência é que quanto mais luz é absorvida, mais susceptível (menos transparente) o material se torna ao processo de ASR.

Um limitador óptico é um dispositivo que atenua de maneira drástica um feixe de luz acima de um limiar de alta intensidade. Tais dispositivos são usados para proteger o olho humano e em sensores ópticos à exposição de intensa radiação.

3.7.1.4.3 Absorção multifotônica

a) Absorção de dois fótons^{118,119}

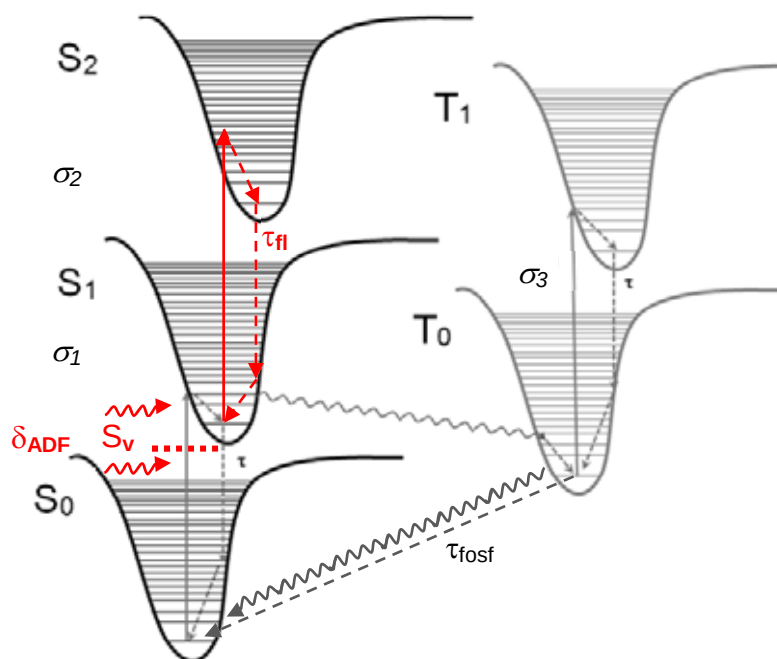
Na absorção de dois fótons (ADF), o elétron é promovido de um estado fundamental para o estado excitado através de um estado intermediário virtual por absorção simultânea de dois fótons. Dois mecanismos podem ser citados: a) os dois fótons absorvidos originam de um mesmo campo óptico no qual possuem uma frequência ω , e a transição para o estado excitado é ressonante a 2ω . b) os dois fótons são originados de lasers distintos com diferentes frequências e intensidades.

O mecanismo pode ser representado como na Figura 33: A absorção de um fóton incidente promove a transição de um elétron do estado fundamental S_0 (ou estado real) para um estado intermediário S_v (ou estado virtual) com seção de choque δ_{ADF} . Este estado intermediário é resultado da distorção e consequente polarização da nuvem eletrônica da molécula. A absorção simultânea de um segundo fóton, leva o elétron do estado virtual para um estado excitado S_1 (estado real). O surgimento de um estado virtual de tempo de vida na ordem de fento a picosegundos implica que os fótons, durante todo o processo, sejam fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista a probabilidade de que dois fótons estejam presentes durante o curto tempo de vida no estado virtual. A consequência deste fato é que o processo de ADF depende da intensidade do laser incidente, representado matematicamente pela (Equação 27):

$$\frac{-dI}{dz} = \alpha I + \beta I^2, \quad (\text{Equação 27})$$

onde α representa o coeficiente de absorção linear, I é intensidade laser incidente ao longo da direção de propagação Z e β é o coeficiente de absorção não linear do processo de ADF.

Figura 33 - Diagrama de energia para processos de absorção multifotônica incluindo o ADF, absorção por dois fótons, onde S_0 , S_v e S_1/S_2 representam os estados fundamental, virtual (intermediário) e final respectivamente



b) Absorção do estado excitado induzido por absorção de dois fótons (ADF)¹²⁰* (Figura 33): Quando o elétron se encontra no nível excitado S_1 , promovido pelo mecanismo de ADF, alguns processos competitivos podem ocorrer no sentido de despovoar o estado S_1 : a) No primeiro caso, o elétron pode relaxar para o nível fundamental S_0 emitindo radiativo (τ_{fl}) ou não radiativamente através de vibrações moleculares ($S_1 \rightarrow S_0$); b) sofrer uma transição por cruzamento intersistema para um nível tripleto de menor energia T_0 ou c) um fóton é absorvido e o elétron é promovido para um estado excitado de maior energia, S_2 (σ_2 , $S_1 \rightarrow S_2$). No mecanismo de ADF*, a seção de choque de absorção da transição entre estados excitados σ_2 ($S_1 \rightarrow S_2$) é maior em relação à transição $S_0 \rightarrow S_1$. A relação da intensidade do laser e o coeficiente de absorção não linear pode ser dada por

$$\frac{-dI}{dz} = \alpha I + \beta I^2 + \sigma_2 \cdot NA \cdot I, \quad (\text{Equação 28})$$

3.7.1.5 Determinação do coeficiente de suscetibilidade de terceira ordem

O módulo da suscetibilidade de terceira ordem efetiva ($\chi_{eff}^{(3)}$) pode ser determinado pela raiz quadrada da soma dos quadrados da parte real ($\text{Re}\chi_{eff}^{(3)}$) e

imaginária ($\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)}$) da suscetibilidade de terceira ordem que por sua vez estão relacionadas com o índice de refração não linear (n_2) e com o coeficiente de absorção não linear (α_2) respectivamente.

$$\chi^{(3)} = \sqrt{(\text{Re}\chi_{\text{eff}}^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)})^2} \quad (\text{Equação 29})$$

$$\text{Re}\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{4\varepsilon_0 n_0^2 c}{3} n_2 \quad (\text{Equação 30})$$

$$\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{\varepsilon_0 n_0^2 c \lambda}{3 \times \pi} \alpha_2, \quad (\text{Equação 31})$$

onde c e n_0 correspondem à velocidade da luz no vácuo e o valor do índice de refração.

3.7.2 Medida de varredura-Z

As medidas de óptica não linear foram feitas tendo um material de referência. Geralmente o dissulfeto de carbono (CS_2) e a sílica fundida são utilizados como materiais de referência para medidas de varredura-Z. Ambos são meios ópticos Kerr e apresentam absorções não lineares desconsideráveis no campo da óptica não linear de terceira ordem. O CS_2 é geralmente utilizado para calibrar a intensidade incidente em um arranjo experimental para materiais com índice de refração não lineares relativamente altos, em torno de $10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$. Já a sílica fundida é utilizada para materiais com não linearidades duas ordens de magnitude menores. Dessa forma, como todas as amostras preparadas neste trabalho possuem altas não linearidades ópticas, na técnica de varredura-Z o material padrão utilizado foi o dissulfeto de carbono (CS_2).

Efeitos térmicos (aquecimento do material induzido por um feixe laser) também podem contribuir para o índice de refração não linear. A origem da refração não linear devido ao efeito térmico consiste na absorção de fração da potência do laser pelo material. Este efeito geralmente é observado quando se utiliza lasers com pulso na ordem de nanosegundos ou lasers contínuos. Variações termicamente induzidas no índice de refração, usualmente não são importantes para pulsos de pico segundos. As medidas de varredura-Z foram feitas com laser de Nd:YAG em comprimento de onda de 532 nm (2,34 eV) com pulsos de 80ps (Figura 34 e Figura 35). O parâmetro de Rayleigh (z_0) e largura da cintura do feixe possuem 2,2mm e

2,2 μm respectivamente. As lentes convergentes usadas possuem foco de 10 cm. Para as medidas de varredura-Z no modo de fenda fechada, utilizou-se $S = 0,002$.

Figura 34- Representação do aparato experimental utilizado para uma medida típica de varredura- Z

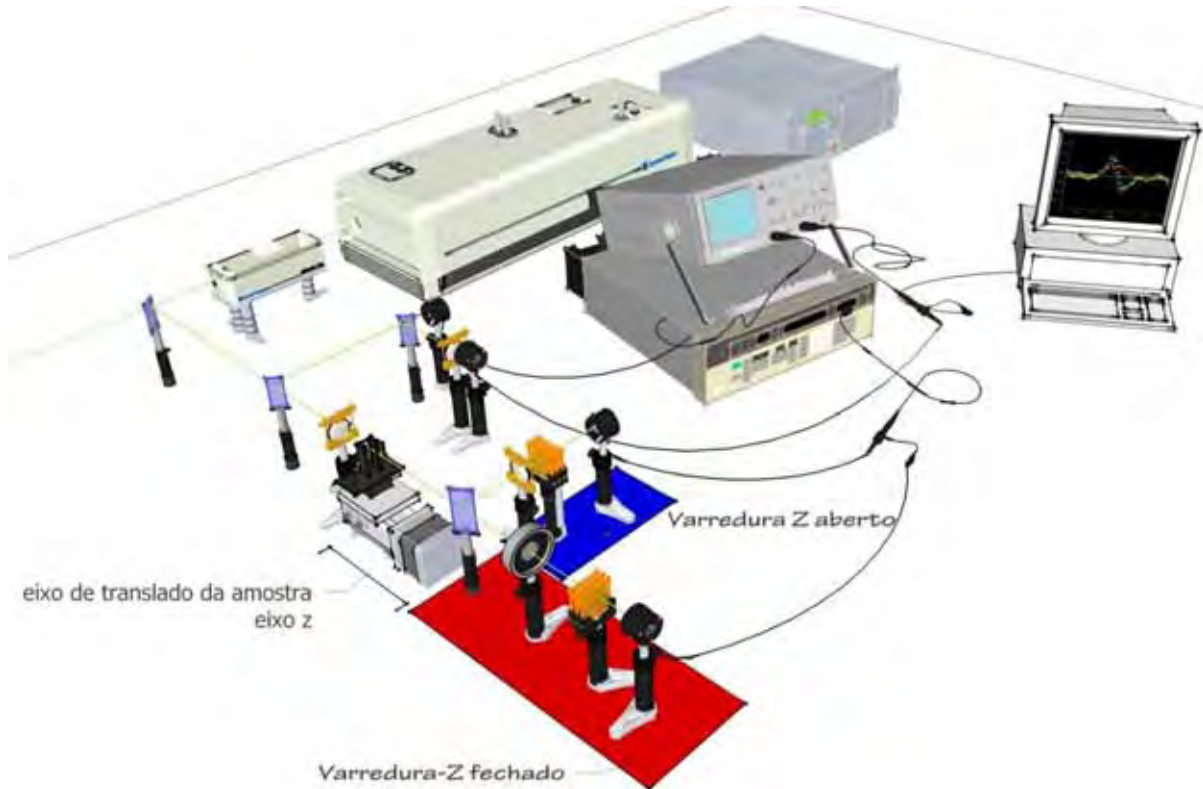
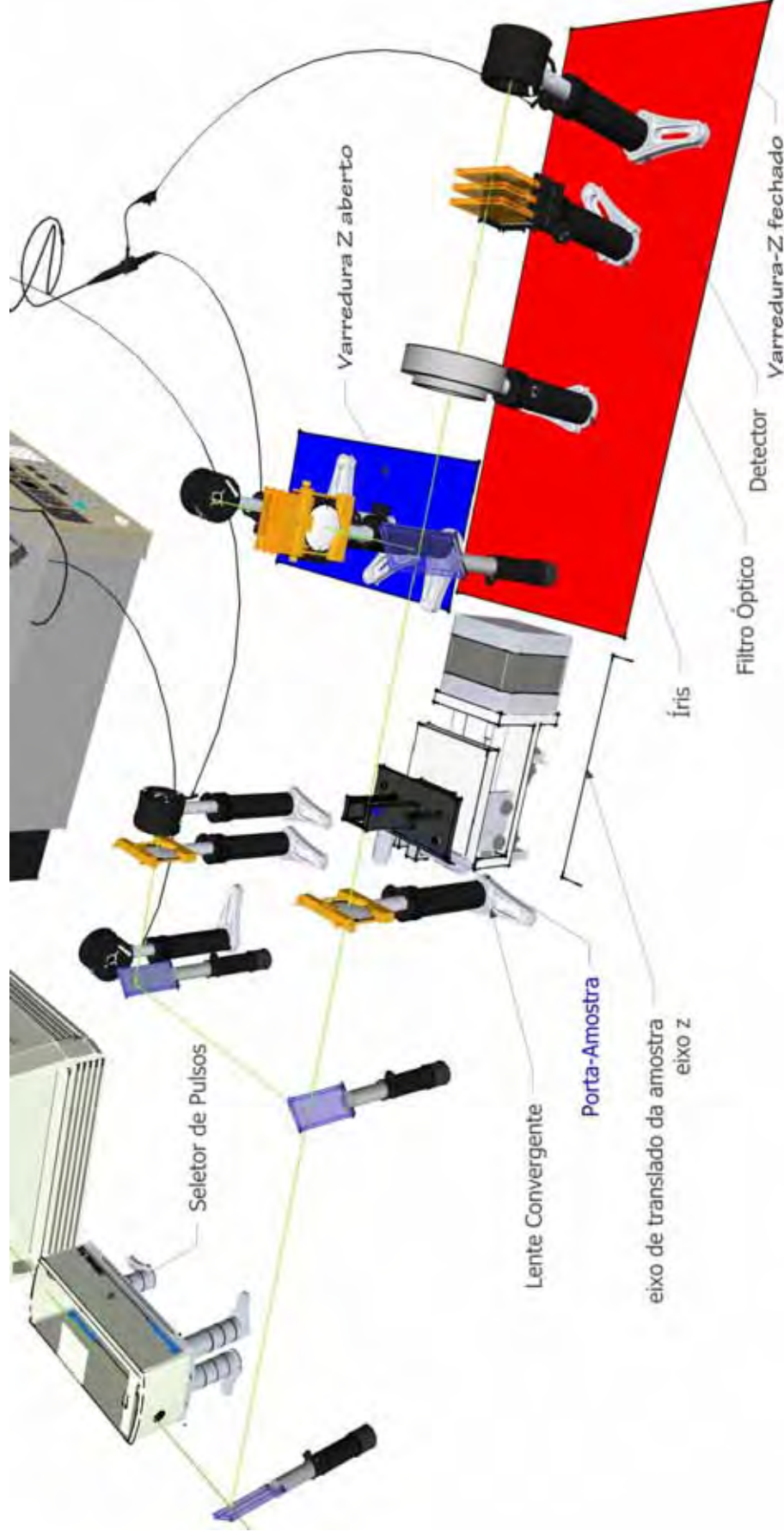


Figura 35- Representação ampliada na região do eixo de translação da amostra na direção da propagação do feixe utilizado para medida de varredura-Z com a indicação dos componentes básicos para uma medida típica. A região sombreada de azul refere-se à aquisição do sinal referente ao modo de fenda aberta e área sombreada de vermelho refere-se ao modo de fenda fechada.



Hc. Nesta condição a densidade de fluxo é nula ($M=0$), mas à custa de um campo Hc. O aumento de H no sentido oposto, novamente provoca a saturação da magnetização (ponto E), porém com sentido contrário do campo magnético indutor em relação ao anterior. A remoção do campo magnético indutor, novamente resulta na presença de domínios magnéticos remanescentes que ainda se encontram orientados pelo campo H (Ponto F). O resultado é a presença de magnetização residual, o qual é eliminado novamente pela aplicação de um campo magnético indutor coercitivo no sentido positivo do campo H (ponto G). Este ciclo é denominado ciclo de histerese.

As medidas magnéticas foram conduzidas em um magnetômetro VSM (ADE Magnetics, modelo EV9, Westwood, MA, USA). Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente em um campo magnético de até 20 kOe. As amostras foram preparadas em cápsulas plásticas cilíndricas, onde a magnetização de fundo foi diversas ordens de magnitude menor do que as das amostras. Considerando-se que as nanopartículas apresentam, aproximadamente, formas esféricas, não foram utilizados fatores de correção geométricos.

3.9 Tratamento dos dados

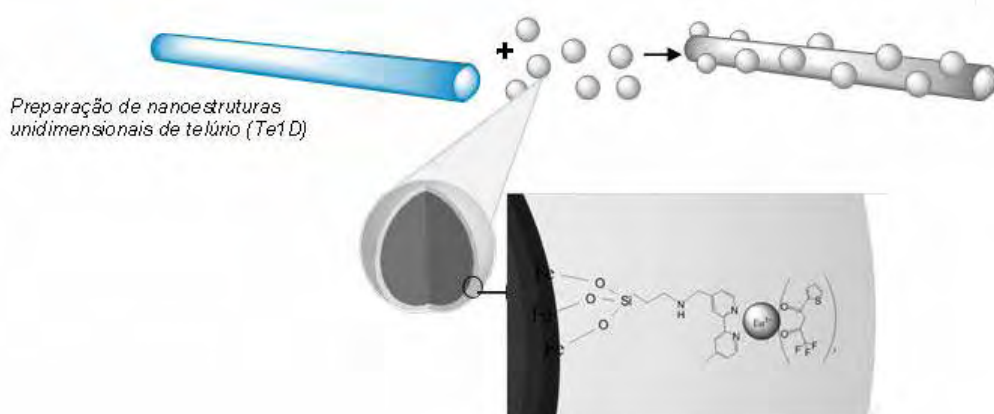
A deconvolução das bandas foi efetuada utilizando software Peakfit®. Aplicou-se uma linha de base com uma tolerância de 0,2%. Os erros padrão da média do procedimento de ajuste foram inferiores a 0,004%. Para bandas de fotoluminescência, foram usadas bandas de forma Gaussiana. Para bandas de Espectroscopia Raman, utilizou-se uma mistura de bandas Gaussiana e Lorentziana.

4 Metodologia Experimental

Estratégia de obtenção do Compósito de Te1D / γ -Fe₂O₃@Si-□@Eu(By-Si)(TTA)₃

Este trabalho se divide em três etapas básicas, as quais serão expostas durante a metodologia experimental.

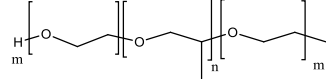
4.1 Primeira etapa : Preparação de nanoestruturas unidimensionais de telúrio



4.1.1 Preparação das soluções coloidais de Te1D

Te1D foi preparado pela redução de óxido de telúrio (Sigma-Aldrich), previamente dissolvido em uma solução de ácido clorídrico 22,2% (Quemis), por ácido hipofosforoso (VETEC) numa síntese através de modelagem assistida por na presença de protetor de colóide (PC) e realizada à temperatura ambiente via agitação magnética. Brevemente, 50 μ L de uma solução de TeO₂ 0,02g.L⁻¹ dissolvida em solução de HCl 40% (vol/vol) foi adicionado em 20 mL da solução do protetor de colóide sob agitação vigorosa a 1200 rpm durante 5 minutos, uma solução de ácido hipofosforoso concentrado foi adicionado correspondente a proporção molar de Te:H₃PO₂ de (1:1); (1:2) (1:5) (1:10) (1:50) (1:150) (1:300) (1:500) (1:750), (1:1000), (1:2000).

Tabela 3- Razão molar dos componentes das soluções coloidais de Te1D

Protetor de Colóide (PC)	HLB	Te	: H ₃ PO ₂ :	H ₂ O :	PC)	Amostra
 Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB)	21	1	1	1,18E+06	1,83E+05	CTAB1
		1	2	1,18E+06	1,83E+05	CTAB2
		1	5	1,18E+06	1,83E+05	CTAB5
		1	10	1,18E+06	1,83E+05	CTAB10
		1	50	1,18E+06	1,83E+05	CTAB50
		1	150	1,18E+06	1,83E+05	CTAB150
		1	300	1,18E+06	1,83E+05	CTAB300
		1	500	1,18E+06	1,83E+05	CTAB500
		1	700	1,18E+06	1,83E+05	CTAB700
 Dodecilsulfato de sódio (SDS)	40	1	1	1,18E+06	1,23E+01	SDS1
		1	2	1,18E+06	1,23E+01	SDS2
		1	5	1,18E+06	1,23E+01	SDS5
		1	10	1,18E+06	1,23E+01	SDS10
		1	50	1,18E+06	1,23E+01	SDS50
		1	150	1,18E+06	1,23E+01	SDS150
		1	300	1,18E+06	1,23E+01	SDS300
		1	500	1,18E+06	1,23E+01	SDS500
		1	700	1,18E+06	1,23E+01	SDS700
 Pluronic® P123 (P123) (m=20, n=65)	8	1	1	1,18E+06	1,47	P123-1
		1	2	1,18E+06	1,47	P123-2
		1	5	1,18E+06	1,47	P123-5
		1	10	1,18E+06	1,47	P123-10
		1	50	1,18E+06	1,47	P123-50
		1	150	1,18E+06	1,47	P123-150
		1	300	1,18E+06	1,47	P123-300
		1	500	1,18E+06	1,47	P123-500
		1	700	1,18E+06	1,47	P123-700
		1	1000	1,18E+06	1,47	P123-1000



29	1	1	1,18E+06	8,52E-01	F68-1
	1	2	1,18E+06	8,52E-01	F68-2
	1	5	1,18E+06	8,52E-01	F68-5
	1	10	1,18E+06	8,52E-01	F68-10
	1	50	1,18E+06	8,52E-01	F68-50
	1	150	1,18E+06	8,52E-01	F68-150
	1	300	1,18E+06	8,52E-01	F68-300
	1	500	1,18E+06	8,52E-01	F68-500
	1	700	1,18E+06	8,52E-01	F68-700
1	1000	1,18E+06	8,52E-01	F68-1000	
17	1	1	1,18E+06	1,39	BRIJ1
	1	2	1,18E+06	1,39	BRIJ2
	1	5	1,18E+06	1,39	BRIJ5
	1	10	1,18E+06	1,39	BRIJ10
	1	50	1,18E+06	1,39	BRIJ50
	1	150	1,18E+06	1,39	BRIJ150
	1	300	1,18E+06	1,39	BRIJ300
	1	500	1,18E+06	1,39	BRIJ500
	1	700	1,18E+06	1,39	BRIJ700
1	1000	1,18E+06	1,39	BRIJ1000	

Espectroscopia de Espalhamento Raman em solução. Para análise de FEG-SEM e HRTEM, as amostras foram gotejadas e secas à 37°C diretamente em substrato de silício e grades de cobre respectivamente. As amostras secas não foram tratadas com evaporação de ouro ou carbono sendo submetidas diretamente para a análise.

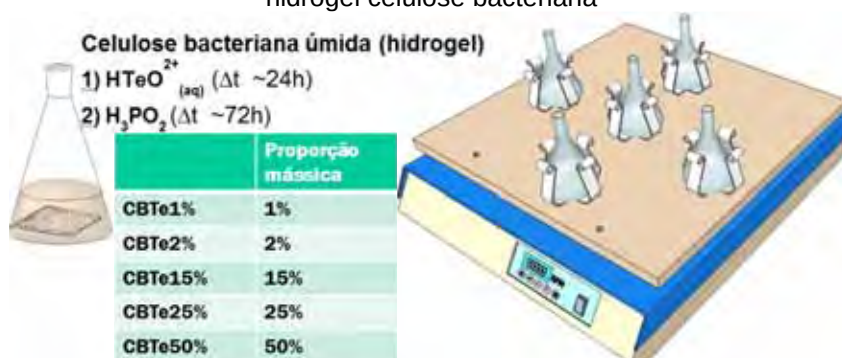
Nas medidas de Espectrofotometria UV/VIS/NIR e Espectroscopia de Espalhamento Raman, as soluções coloidais de Te1D obtidas foram adicionadas, sem prévia diluição. Para medidas de Espectrofotometria UV/VIS/NIR as amostras foram analisadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e medidos na região de 200-1400 nm, cujo meio de referência utilizado foi o ar.

Foram realizadas também medidas de não linearidade óptica de terceira ordem por varredura-Z. As amostras foram analisadas em cubetas de silica de 1mm sem prévia diluição para a execução das medidas.

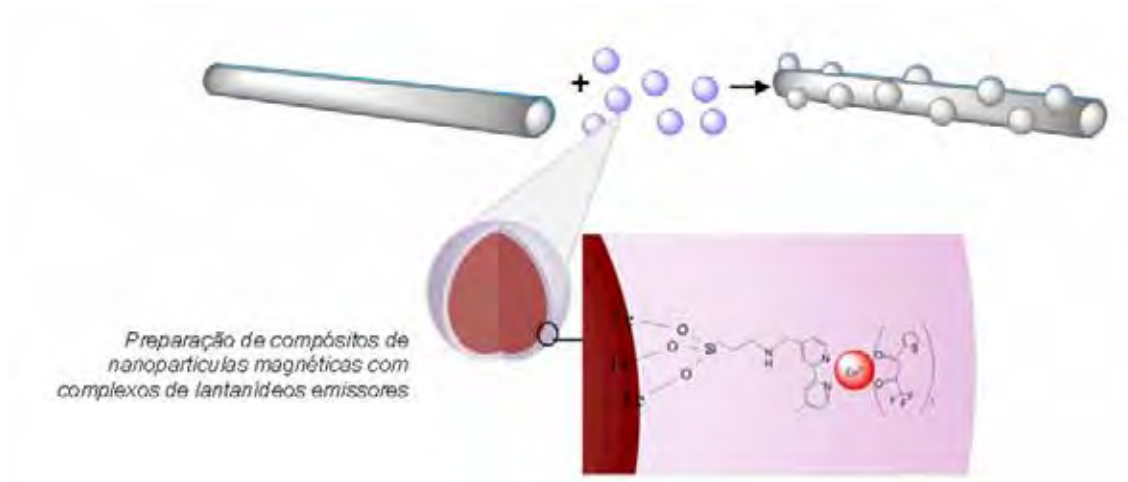
4.1.2 Síntese das nanoestruturas de telúrio utilizando celulose bacteriana como molde sólido de crescimento

Membranas de hidrogel de celulose bacteriana (CB) hidratadas (5 x 5 cm) foram imersas em uma solução de TeO_2 $0,02\text{g.L}^{-1}$, previamente dissolvido em solução de HCl 40% (vol/vol), e diluída em diferentes concentrações. A proporção mássica teórica das amostras foi de Te:CB 1, 2, 15, 25, 50%. A mistura foi deixada sob agitação de 120 rpm em um *shaker* à temperatura ambiente durante 24h (Figura 37). Após, nanoestruturas de Te1D foram obtidas pela redução de TeO_2 com ácido hipofosforoso ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), as quais foram deixadas sob agitação durante mais 72h. As amostras obtidas foram secas à 40°C e caracterizadas por FEG-SEM, Difração de Raios X, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho Médio (pastilhas de KBr e acessório ATR), e Espectroscopia de Espalhamento Raman.

Figura 37 – Esquema utilizado para a síntese de nanoestruturas de Te1D em molde sólido de hidrogel celulose bacteriana



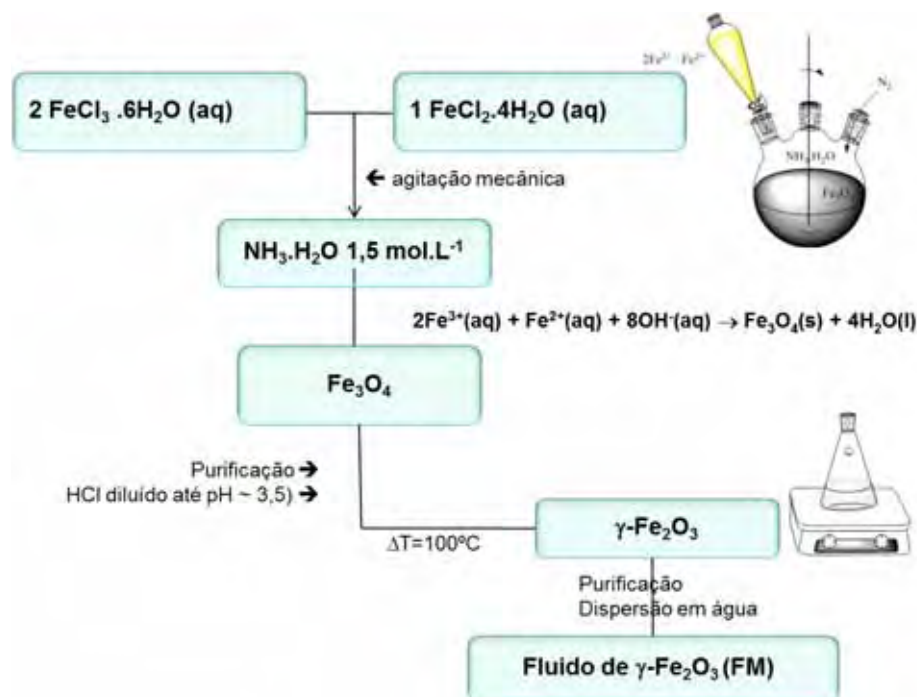
4.2 - Segunda etapa: preparação dos nanocompósitos magneto-luminescentes



4.2.1 Síntese de nanopartículas de maghemita e preparação de suspensão coloidal

A preparação das nanopartículas de maghemita dispersas em um líquido carreador aquoso com ausência de surfactante (ferrofluido iônico) foi realizada como descrito a seguir (também esquematizado na Figura 38).

Figura 38 - Esquema da síntese de nanopartículas de maghemita



Primeiramente, as nanopartículas de maghemita foram obtidas pela oxidação de magnetita, a qual foi sintetizada pelo processo da co-precipitação de íons Fe(II) e Fe(III) em meio aquoso alcalino. Posteriormente, as nanopartículas de maghemita foram dispersas em solução aquosa ácida, formando uma suspensão coloidal estável.

Em uma síntese típica, foram dissolvidos cloreto ferroso (3,922 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) e cloreto férrico (10,812 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) em 50 mL de água deionizada previamente acidificada com 2 mL de HCl concentrado (Chemco, 37%). Obteve-se assim uma solução de íons Fe(II) e Fe(III) na proporção estequiométrica $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ igual a 0,5. A solução dos sais foi gotejada sobre 40 mL de uma solução de NH_4OH concentrado, a temperatura ambiente, sob agitação mecânica (500 rpm). O sistema foi aerado com gás nitrogênio a fim de se evitar a oxidação de Fe (II) para Fe (III) durante a síntese de magnetita. Houve formação de um precipitado de cor

preta e magnético imediatamente após a adição dos sais de ferro, característico da magnetita, o qual foi decantado e lavado com água deionizada até a ocorrência de floculação (pH= 6,73). A cada lavagem, o sólido foi isolado por centrifugação a 6000 rpm.



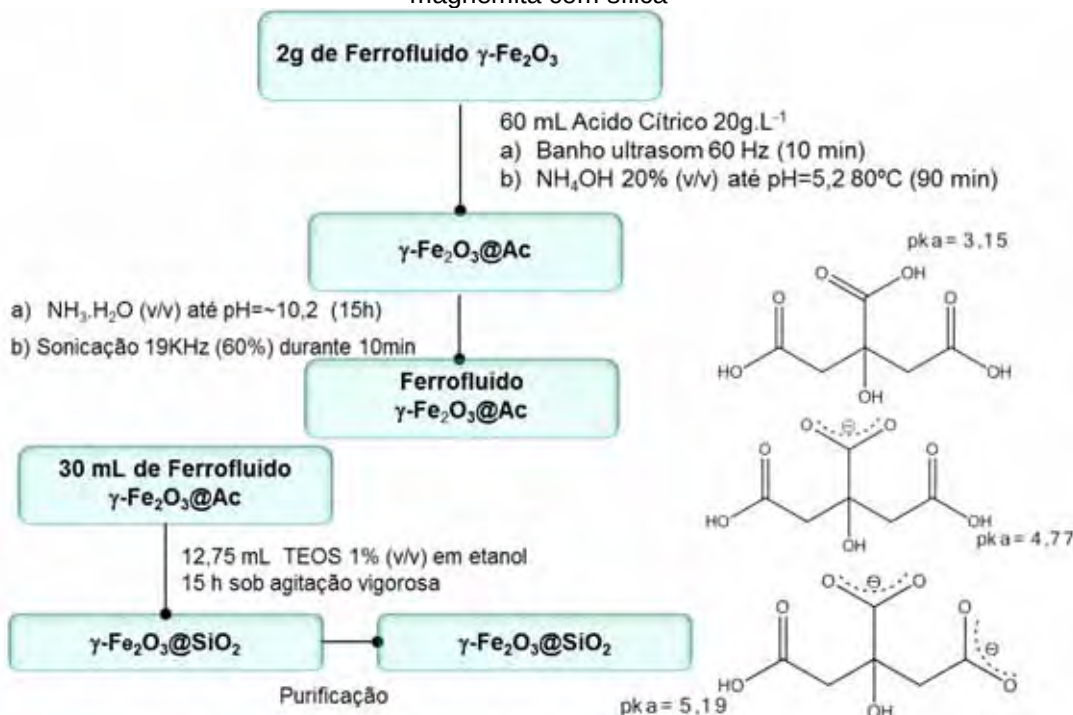
Após as lavagens, adicionou-se ao sólido obtido, uma solução de HNO_3 2 mol/L (VETEC, 65%) até que a suspensão apresentasse pH em torno de ~3. Agitou-se a mistura à 90°C durante 5 horas sob atmosfera ambiente. O sólido resultante de cor marrom avermelhada, maghemita, foi decantado e lavado 3 vezes com uma mistura de acetona/ H_2O (75% vol.) por centrifugação a 6000 rpm. O excesso de acetona foi retirado passando-se um fluxo de nitrogênio sobre o sólido e, logo em seguida, foi disperso em água deionizada. A suspensão resultante foi colocada em um frasco fechado, sendo agitado via rotação ponta-cabeça durante 24h. A suspensão foi centrifugada a 5000 rpm por 20 min afim de eliminar partículas maiores ou agregados. Assim, obteve-se uma dispersão coloidal aquosa de nanopartículas de maghemita.

As nanopartículas de maghemita foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de difração de raios-X e por FTIR. Para tanto, as soluções de maghemita foram secas à 50°C sob vácuo e o pó foi recolhido para caracterização. As medidas de espalhamento dinâmico da luz e potencial zeta foram feitos com as soluções previamente diluídas 8, 16 e 32 vezes em relação à concentração inicial, para efeito de comparação.

4.2.2 Funcionalização da nanopartícula magnética com sílica

A funcionalização das nanopartículas de maghemita com sílica foi adaptada da síntese de Campelj et al. (2009) (Figura 39)¹²¹. O recobrimento com sílica além de promover a proteção do núcleo magnético, possibilita uma fácil modificação da superfície, aumenta a estabilidade coloidal em baixos valores de pH e pode inibir processos de supressão da luminescência de centros ópticos na superfície do óxido¹⁰³.

Figura 39 - Esquema da metodologia utilizada para o recobrimento da superfície da nanopartícula de maghemita com sílica



Brevemente, 2g de nanopartículas de maghemita foram secas sob vácuo durante 24h à 70°C. 60mL de solução de ácido cítrico 20 g.L⁻¹ foram adicionados e deixadas em banho ultrassom (60 Hz) durante 10min. Ajustou-se o pH da solução para 5,2 com uma solução NH_4OH 20% (v/v) e deixou-se em agitação vigorosa à 80°C durante 90min. O ácido cítrico possui três grupos carboxilas ($\text{pK}_a = 3,15; 4,77; 5,19$) e um grupo hidroxila. Segundo Campelj et al. (2008)¹²², quando o pH encontra-se próximo a 5,2 dois grupos carboxilas encontram-se desprotonados. A condição ótima para a preparação de uma suspensão estável é encontrada quando apenas um destes grupos carboxilas encontra-se ligado na superfície da nanopartícula magnética, deixando apenas um grupo não ligado. Quando este grupo carboxila livre encontra-se dissociado, pode fornecer uma grande carga superficial sobre a superfície da nanopartícula magnética e aumentar a estabilidade coloidal da suspensão. Além do efeito estérico provocado pelo recobrimento do surfactante na suspensão de nanopartículas de maghemita, estes grupos poderiam contribuir para a estabilidade coloidal devido à repulsão eletrostática entre as nanopartículas recobertas. Campelj et al. (2009)¹²¹ também definiram que no pH de 5,2 e 10,2 encontra-se os maiores valores em massa de ácido cítrico adsorvido na superfície da nanopartícula magnética. Desta forma, o pH da solução foi novamente ajustado

para 9,36 com solução de NH_4OH 20% (v/v) e posteriormente com solução de NH_4OH conc até $\text{pH}=10,1$. A solução foi agitada durante 15h à temperatura ambiente. Por fim, a solução final, denominada $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{citrato}$ foi sonicada (19KHz, 60%) durante 10min e reservada para o recobrimento com sílica. Para tanto, 30 mL da suspensão estável de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{citrato}$ foram separadas e ajustou-se o pH para 11, utilizando-se NH_4OH conc. Então, 12,75 mL de uma solução de tetraetilortosilicato 1% em etanol foram gotejadas sobre a solução de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{citrato}$ em agitação vigorosa durante 15h à temperatura ambiente. Após, a suspensão foi lavada 5 vezes com água destilada, 5 vezes com etanol absoluto e finalmente 3 vezes com água destilada, utilizando-se sempre velocidade de centrifugação de 5000 rpm. Finalmente, as nanopartículas de maghemita recobertas com sílica foram redispersadas em água e reservadas para caracterização.

4.3 Preparação de complexos luminescentes contendo ligantes β -dicetona modificados com funções alcóxissilanos

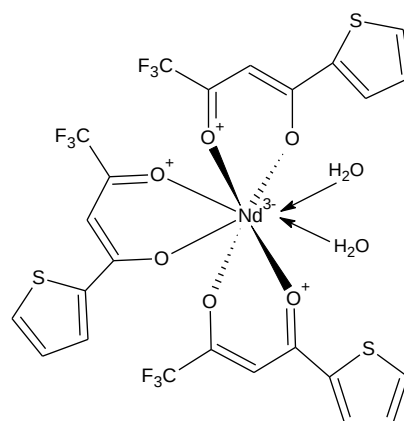
4.3.1 Preparação do luminóforo emissor na região do infravermelho

A preparação do luminóforo emissor na região do infravermelho foi efetuada em duas vertentes objetivando-se a comparação dos resultados das propriedades ópticas dos complexos resultantes:

4.3.1.1 Síntese do tris(2-tenoiltrifluoroacetato) de neodímio (III)

luminóforo emissor na região do infravermelho contendo ligante β -dicetona

A preparação do complexo de $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ foi adaptado da síntese de Charles et al, (1965). Primeiramente, 6,67g (0,03 mol) de 2-tenoiltrifluoroacetona (4,4,4-trifluoro-1-(2-tenoil)butano-1,3-diona, TTA) foram dissolvidos em 75 mL de etanol 95%. Em seguida, uma mistura de 5 mL de hidróxido de amônia concentrado e 25mL de etanol 95% foi adicionada sobre a solução de TTA. Posteriormente, 0,01 mol de NdCl_3 99,99%, foi



introduzido à mistura em agitação magnética vigorosa, sendo deixado por 2h à temperatura ambiente. Um sólido de coloração azul pardo foi obtido.

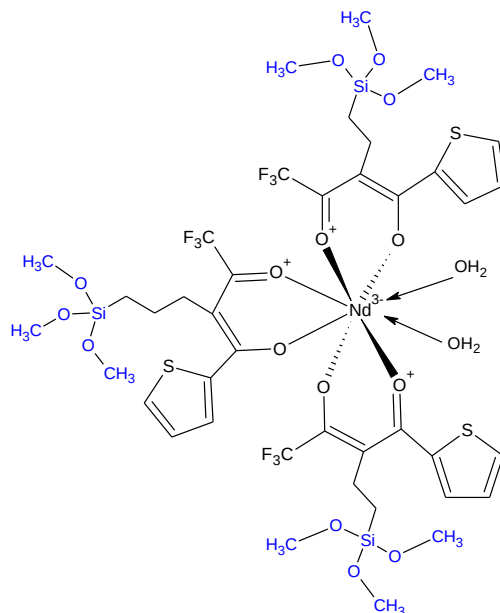
Este sólido foi deixado a $\sim 5^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas e, posteriormente, seguiu-se com a purificação do complexo através de seguidas lavagens com água fria e remoção do excesso de TTA livre pela passagem de éter de petróleo.

4.3.1.2 Síntese do tris(4-trimetoxisilil) propil 2-tenoiltrifluoroacetato de neodímio (III): luminóforo emissor na região do infravermelho contendo ligante β -dicetona modificado com função alcoxilano.

Em 20 mL de tetrahidrofurano (THF, ACROS) foi adicionado 2 mmol de TTA. A solução foi deixada sob agitação magnética em um Sistema de Vácuo/Gás Inerte (SVG) durante 5 minutos. Em seguida foi adicionado 2 mmol de hidreto de sódio, e a mistura foi deixada sob agitação e refluxo por 30 minutos.

Em seguida, adicionou-se, gota a gota, 2 mmol de 3-cloropropiltrimetoxisilano na solução. A mistura foi deixada sob agitação constante em atmosfera de nitrogênio por 24 horas.

Após, o produto 4,4,4-trifluoro-1-(2-triofenil)-2-(4-trimetoxisilil)propil butano-1,3-diona (TTA-Si), obtido anteriormente, foi lavado com THF. Em seguida, NdCl_3 99,99% anidro foi dissolvido em 30 mL de THF e adicionado sobre o ligante sililado de TTA-Si na proporção molar de 1:3, respectivamente, sendo deixados sob agitação durante 72h à temperatura ambiente.

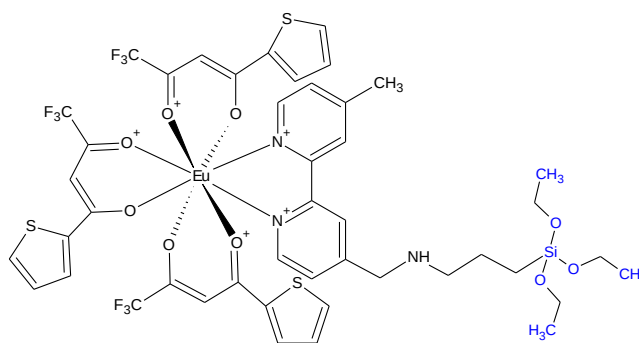


4.3.2 Preparação do luminóforo emissor na região do visível

4.3.2.1 Síntese do complexo de [(4-metil-4-(n-trietoxisililpropil) amino-metil-2,2bipiridina) tris (2-tenoiltrifluoroacetato)] de európio (III)

O complexo sililado $[\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3]$ foi preparado pela adição do ligante 4-metil-4-(n-trietoxisililpropil) amino-metil-2,2bipiridina (Si-Bpy)¹²³ com o complexo de $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparado pela síntese clássica descrita por Charles et al. (1965)¹²⁴.

A síntese e caracterização do ligante Si-Bpy foram realizadas previamente pela doutoranda Adriana Duarte sob orientação do Dr. Sidney José Lima Ribeiro – Instituto de Química-UNESP-IQAr como parte de sua tese durante seu estágio no Institut

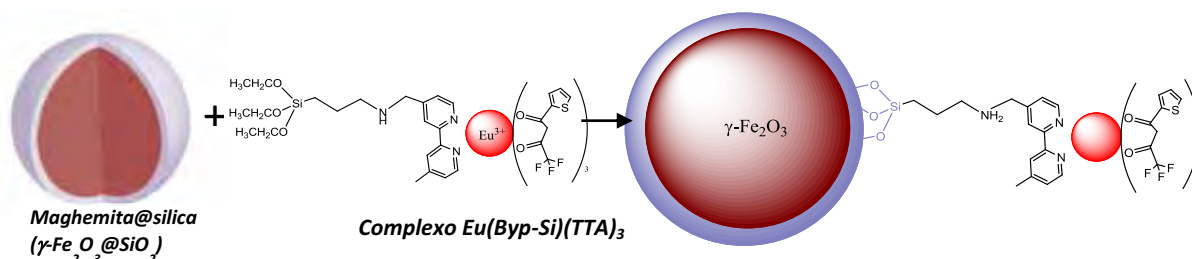


Carnot-Cirimat- Toulouse sob supervisão da Dra. Marie-Joëlle Menu. A descrição da síntese e caracterização está incluso no Anexo 1.

4.4 Ancoragem do complexo sililado de $[Eu(Bpy-Si)(TTA)_3]$ na superfície das nanopartículas magnéticas

A capacidade da nanopartícula magnética revestida com sílica em ancorar complexos sililados luminescentes foi avaliada ancorando-se o ligante de 4-metil-4-(n-trietoxisililpropil)amino-metil-2,2 bipiridina tri tenoifluoroacetato de európio (III) e neodímio (III), previamente sintetizado no grupo do Laboratório de Materiais Fotônicos-IQAr sobre a superfície de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Brevemente, sobre 1mL da suspensão de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 0,43% adicionou-se 8,3 mL de uma solução de NH_4OH 1% em etanol (v/v) e em gotejamento, 1,5 mL de uma solução etanólica de $[Eu(Bpy-Si)(TTA)_3]$ 1,57% foram adicionados sobre a mistura em agitação vigorosa e deixado durante 72h à temperatura ambiente.

Figura 40 - Representação da nanopartícula magneto-luminescente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SiBpyEu}(\text{TTA})_3$



O produto obtido foi lavado 5 vezes com etanol e duas vezes em acetonitrila, através de ciclos de separação magnética e redispersão via banho ultrassom durante 5 minutos por lavagem.

5 Resultados e Discussão

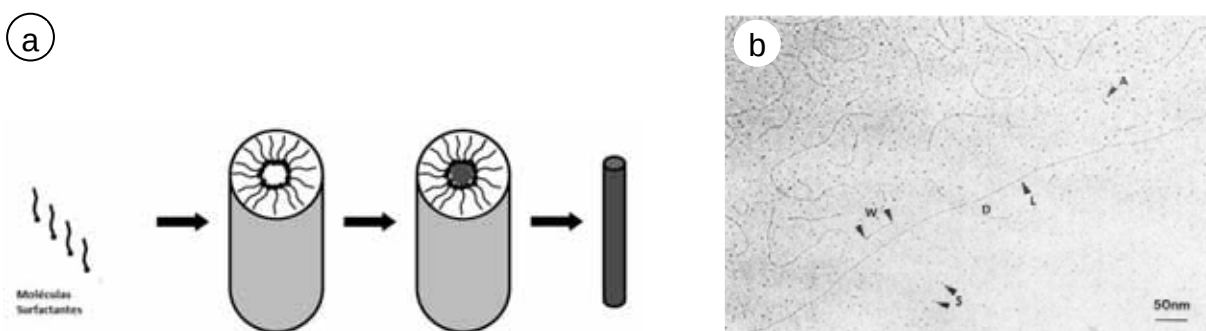
5.1 Estudo da síntese de nanoestruturas unidimensionais de telúrio (Te1D)

A característica unidimensional das nanoestruturas de Te1D deve-se a propriedade anisotrópica dos *building blocks*, os quais consistem de infinitas cadeias helicoidais de átomos de telúrio que se interconectam em uma rede cristalina hexagonal conduzida por fracas interações de van der Waals, e determinam o crescimento de nanoestruturas 1D de telúrio na presença dos PC estudados. A adição de PC é uma limitação para a difusão dos átomos de telúrio e poderia diminuir ou restringir o crescimento dos *building blocks*.

5.1.1 Aspectos Morfológicos das nanoestruturas de Te1D obtidas

Acima da concentração micelar crítica, moléculas surfactantes dispersas em um líquido carreador são agregadas em um arranjo supramolecular denominado micela. Certos surfactantes, espontaneamente se organizam em micelas do tipo bastão (*rod-like* ou *worm-like*). Estas estruturas anisotrópicas podem ser utilizadas como moldes flexíveis para promover o crescimento de nanofios e nanorods (Figura 41). O produto, porém, depende da sinergia entre o surfactante utilizado como molde e uma apropriada reação química para o crescimento da nanoestrutura.

Figura 41 - a) Representação esquemática ilustrando a preparação de nanofios via síntese por modelagem assistida por surfactante b) Microscopia eletrônica de transmissão criogênica de micelas em forma de fios em CTAB

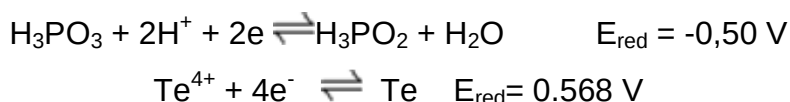


Fonte: a) Xia et al. (2003)¹²⁵ e b) Lin et al. (1994)¹²⁶

Copolímeros em bloco (CB), sob apropriadas condições, podem formar um arranjo de cilindros com estrutura similar àquelas resultantes da auto-organização de surfactantes. Estes compostos são caracterizados pela conexão de distintos

segmentos (blocos) via ligações covalentes entre suas respectivas extremidades moleculares. O designe de grupos funcionais nestes segmentos é potencialmente muito aplicável, pois, permite a interação e incorporação de um íon, metal ou composto específico. Neste trabalho, ambos, surfactantes e copolímeros em blocos, foram utilizados para originar estruturas unidimensionais via síntese por molde (*templated synthesis*).

Soluções coloidais de nanoestruturas de Te1D foram sintetizadas pela redução de íon telúrio por ácido hipofosforoso, onde a seguinte equação de oxi-redução poderia representar o processo.



Após a adição de H_3PO_2 , a coloração da solução muda desde o âmbar → violeta → azul (Figura 42).

Figura 42 - Imagens das soluções coloidais de Te1D obtidas



Observou-se em todas as composições das amostras de P-123; F-68 e SDS, estabilidade coloidal por vários meses.

As amostras de BRIJ e CTAB proporcionaram, respectivamente, soluções estáveis em altas (BRIJ500-BRIJ1000) e baixas (CTAB1_CTAB50) razões molares de agente redutor. A concentração do agente redutor e as características dos PC's utilizados na síntese foram fatores importantes para a obtenção de nanoestruturas de Te1D. A forma e o tamanho dessas nanoestruturas foram avaliados através de imagens obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM). As imagens de baixa ampliação do FEG-SEM revelam a presença de fios com diâmetro de seção central uniforme e comprimento na escala de micrômetros (Figura 43a). As diferentes composições molares propostas neste trabalho, foram fundamentais para o acompanhamento do crescimento das nanoestruturas 1D. A

Tabela 4 contém em resumo das dimensões obtidas nas condições experimentais utilizadas.

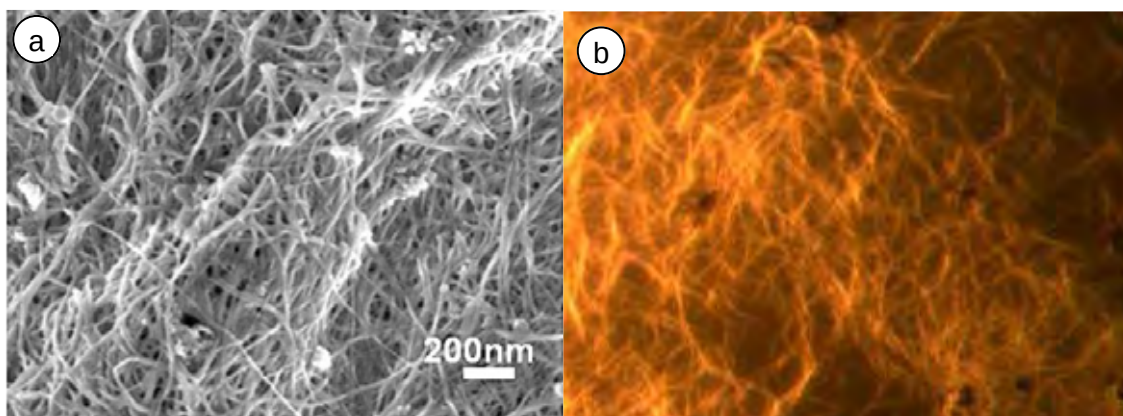
Tabela 4 - Características das nanoestruturas de Te1D preparadas

Te/H ₃ PO ₂ (mol/mol)	Protetor de Colóide	HLB*	Diâmetro (nm)	Comprimento (μm)
0,001-1	SDS	40	<35	<5
0,001-1	Pluronic® F-68 (F68)	29	<50	<1,5
0,001 -1	CTAB	21	<20	<10
0,001-1	BRIJ® 35	17	<50	<5
0,001-1	Pluronic® P123 (P123)	8	<30	<0,6

* HLB- Balanço Lipofílico-Hidrofílico

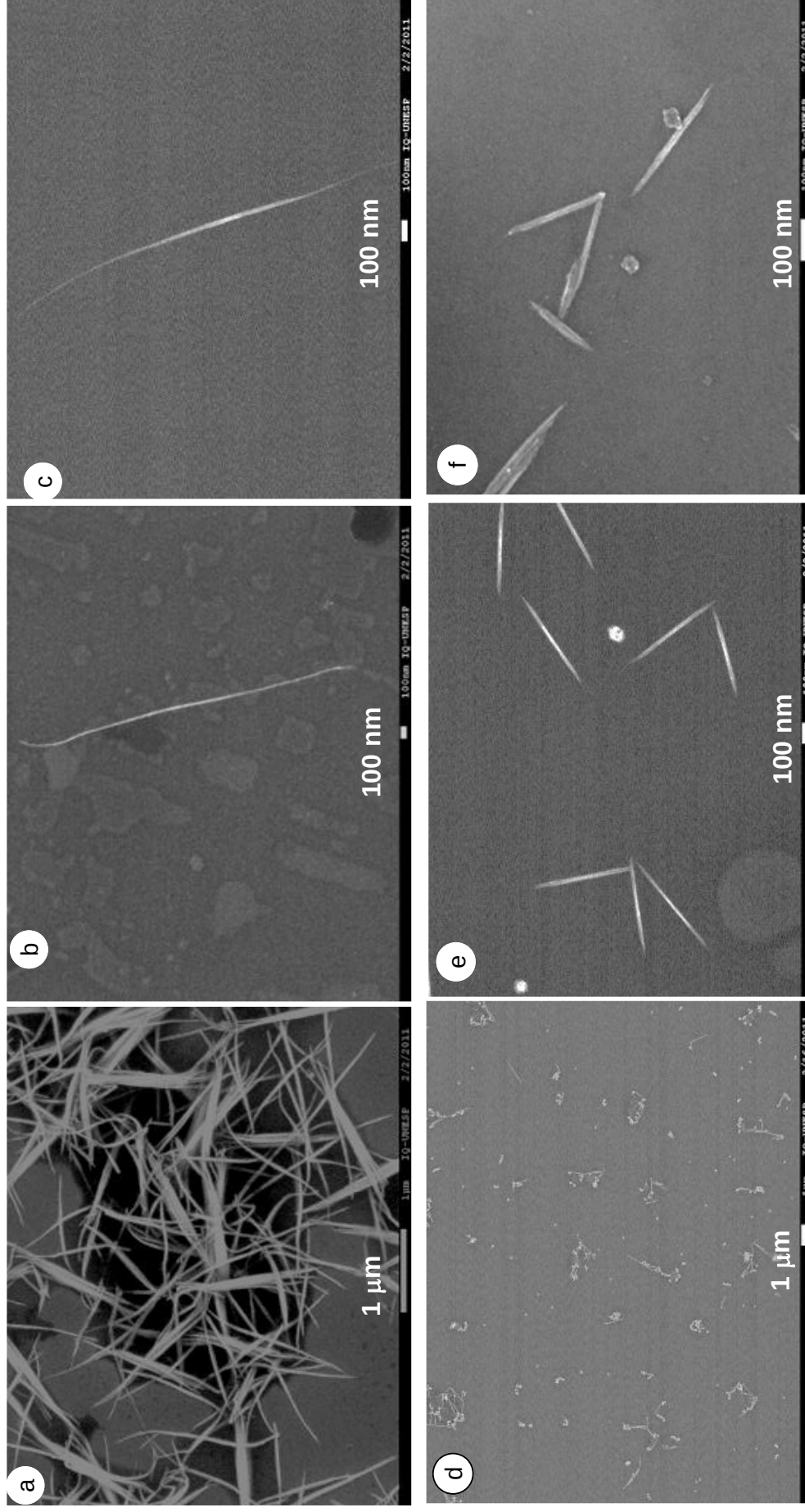
As amostras preparadas em CTAB apresentaram-se na forma de fios finos, longos e flexíveis, onde se é possível observar a formação de uma rede entremeadada das nanoestruturas. Esta rede é notada inclusive através de imagens por microscopia óptica (Figura 43b). Dentre as composições estudadas, as amostras preparadas utilizando-se este surfactante exibiram os fios com o maior comprimento e a menor largura, especificadamente com fios na ordem de ~10 μm de comprimento e ~20 nm de largura. O CTAB poderia ser adsorvido seletivamente em faces específicas do Te1D, promovendo o crescimento preferencial de diferentes planos do cristal³⁶.

Figura 43 - a) FEG-SEM e b) Microscopia óptica de nanofios preparados em CTAB (ampliação de 100x)



As amostras preparadas na presença de BRIJ, F68 e SDS exibiram forma filamentada similar à obtida em CTAB (Figura 44a-c), porém, o diâmetro da seção média é relativamente maior, sendo próximo a ~30 nm para SDS2 e BRIJ10 e de ~50 nm para F68. Entretanto, o comprimento dos fios se limitaram a ~5 e 3μm, respectivamente para amostras preparadas em BRIJ e SDS.

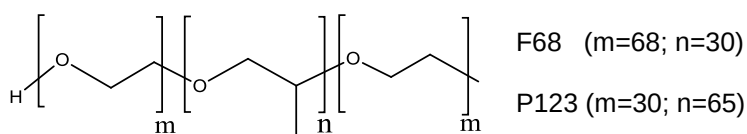
Figura 44 - a) FEG-SEM de BRIJ10 b) F6810 e c) SDS2 d) P123-5 b)P123-10 e c)P123-500



As extremidades destes fios apresentam diâmetro inferior em relação à porção média do seu comprimento. Estas, contanto, formam uma seção cônica em relação à seção central, com ângulo que varia entre ~3,5 a 5 graus. Esta característica pode ser interpretada como uma não uniformidade de difusão dos átomos de telúrio durante o crescimento nas extremidades dos fios

As nanoestruturas Te1D preparadas em surfactante P123 resultaram em fios rígidos com cerca ~600 nm de comprimento e ~30 nm de diâmetro. O copolímero tribloco P123 possui o menor HLB, caracterizado pelo maior caráter hidrofóbico em relação aos outros PC's utilizados neste trabalho. P123 e F68 podem ser considerados análogo-antagônicos, pois a relação de números entre monômeros do segmento hidrofílico e hidrofóbico é praticamente inversa.

Comparado com o copolímero de F68, as micelas de P123 possuem um núcleo com grande hidrofobicidade e isto dificulta a solubilização dos grãos de crescimento de telúrio, inibindo também grandes taxas de difusão.



A baixa difusão de átomos de telúrio no processo de crescimento de Te1D torna o processo de crescimento mais lento, porém, mais controlado. Isto pode ser evidenciado pela presença de grãos de crescimento mesmo em maiores proporções de agente redutor (Figura 44d-e). Ma et al. (2005)¹²⁷, também explicam a baixa difusão de grãos de selênio no crescimento de estruturas 1D em vista do grau de hidrofobicidade em surfactantes não-iônicos.

5.1.2 Caracterização das nanoestruturas 1D de telúrio

5.1.2.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

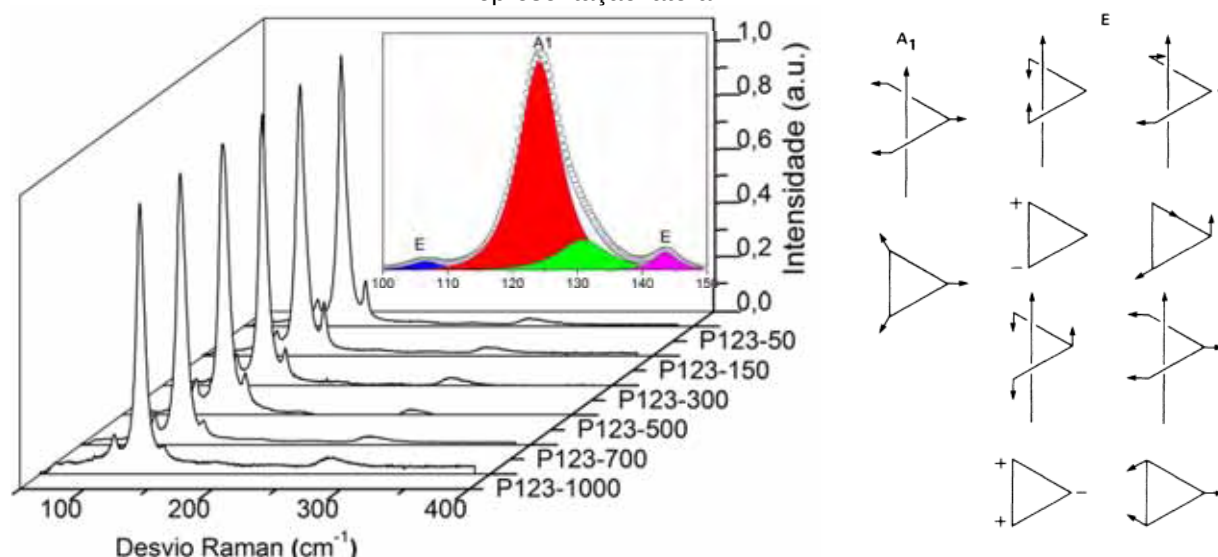
Como já mencionado anteriormente, a estrutura cristalina de Te1D pode ser visualizada como um arranjo hexagonal de cadeias helicoidais localizadas no centro e nas bordas da estrutura. A cada três átomos de uma cadeia, a hélice é completada. Assim, a hélice, definida pelo o eixo c do cristal, é caracterizada pelo grupo pontual de simetria D_3 , o qual é representado pela tabela de caracteres da Tabela 5.

Tabela 5 - Tabela de caracteres para o grupo pontual D_3 .

E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	Rotações Lineares	Quadráticos	
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

O telúrio elementar não possui centro de simetria. Os modos ópticos ativos no Raman associados com a rede de telúrio são os modo de vibração E e A_1 . O modo vibracional E é tanto ativo no infravermelho quanto no Raman, e encontra-se duplamente degenerado. O modo de vibração A_2 é somente ativo no infravermelho e o modo A_1 , apenas ativo no Raman (Figura 45)¹²⁸.

Figura 45 - Espectros de espalhamento Raman para P123. Em *inset* encontra-se a deconvolução das bandas dos modos vibracionais do telúrio A_1 e E o qual movimento é demonstrado pela representação lateral.



Fonte: MARTIN, R. M.; LUCOVSKY, G.; HELLIWELL, K. (1976)¹²⁸

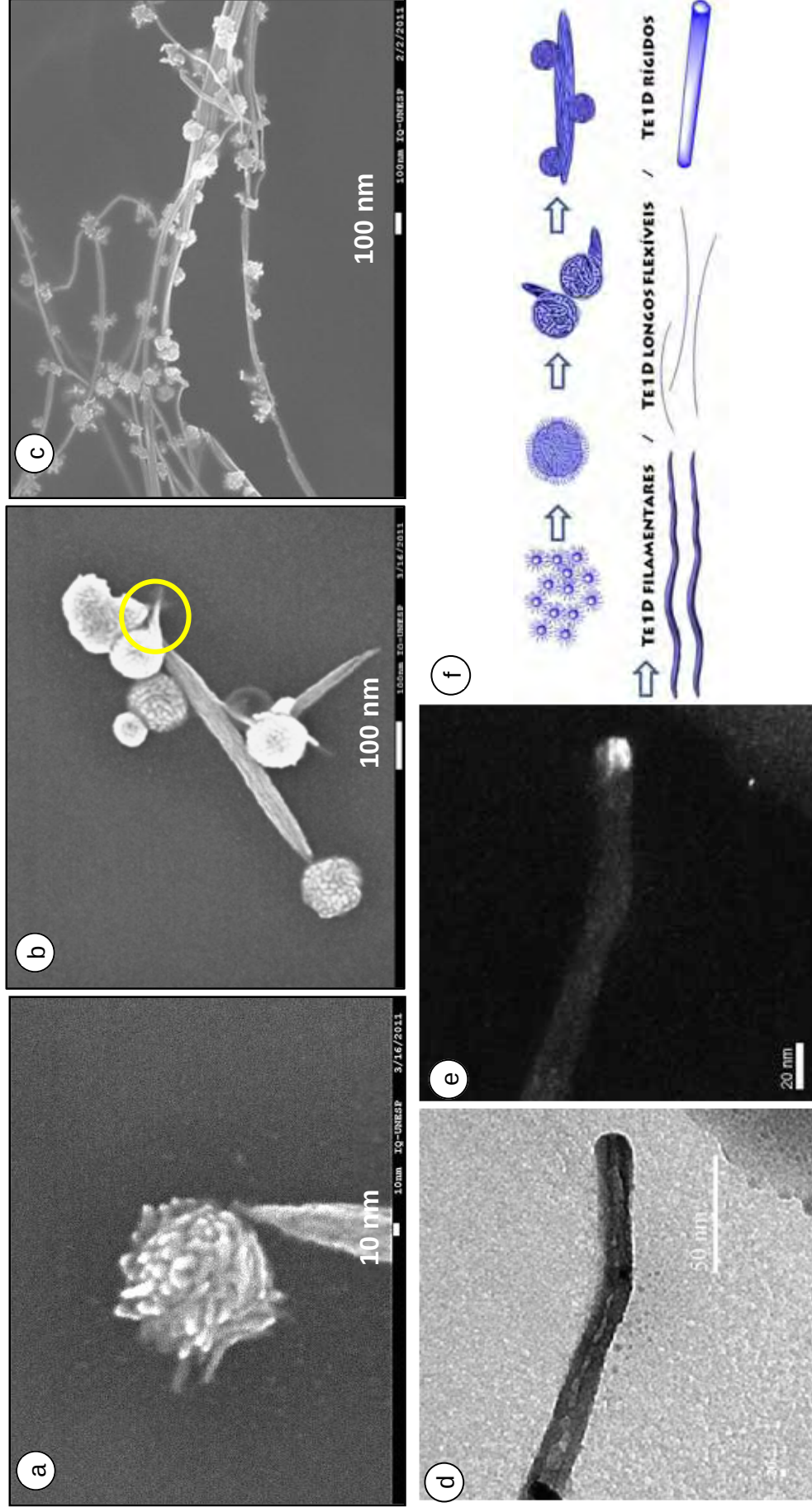
O espectro de Espalhamento Raman das nanoestruturas de Te1D exhibe três bandas presentes entre 60-180 cm^{-1} referentes aos modos de estiramento do cristal de telúrio elementar, tal como designado no *inset* da Figura 45. Nota-se que a banda referente ao modo A_1 apresenta-se deconvoluída. Este perfil é observado em todos os espectros e a área relativa destas bandas modifica-se à medida que se altera a proporção molar de $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$. Sugere-se que este comportamento seja influenciado pelo tamanho das nanoestruturas nestas composições. A banda localizada em 270 cm^{-1} é atribuída ao modo de segunda ordem da vibração E do telúrio metálico^{129,130}.

5.1.2.2 Mecanismo de crescimento de Te1D

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o crescimento de nanoestruturas unidimensionais. Mayers and Xia (2002)⁷ sugeriram uma abordagem solução-líquido-sólido para explicar o crescimento de fios de telúrio nas formas de espinhos, agulhas e lâminas através de síntese solvotérmica. Mohanty et al. (2006)¹³¹ aplicaram o mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS) e vapor sólido (VS) para o entendimento do crescimento de nanofios e nanotubos de telúrio via síntese em fase de vapor. Liu et al. (2003)¹³² sugerem um mecanismo sólido-solução-sólido para elucidar o crescimento dos nanofios de Te1D por síntese via modelagem assistida por surfactante. Um maior aprofundamento sobre os aspectos teóricos que envolvem estes mecanismos pode ser encontrado nas referências 125 e 133.

Neste trabalho, o crescimento das nanoestruturas de telúrio foi interpretado como um mecanismo do tipo dissolução-recristalização o qual está ilustrado na Figura 46f. Em baixas concentrações de agente redutor, observa-se a formação de esferóides e também de estruturas unidimensionais de telúrio (Figura 46a-c). Os esferóides possuem diâmetro médio de ~100nm e exibem certa rugosidade, a qual culmina na formação de ramificações sobressalentes da superfície (Figura 46a-b). As partículas esferoidais poderiam resultar da agregação de grãos (*seeds*) de telúrio elementar, que por sua vez, tendem a diminuir sua energia livre superficial associando-se em particulados esféricos (menor razão área/volume), numa abordagem de crescimento via mecanismo de *Ostwald Ripening*. As ramificações, entretanto, devem-se ao caráter de crescimento anisotrópico do telúrio elementar, caracterizado por uma mudança de estrutura zero-dimensional (0D) para unidimensional (1D). As partículas esferoidais são consumidas (dissolução) a custo da transição para estruturas filamentosas com diâmetro de seção média em escala nanométrica (recristalização), resultando nas nanoestruturas de Te1D. As imagens de TEM de campo claro (Figura 46d) e campo escuro (Figura 46e) revelam que as extremidades das nanoestruturas de Te1D de BRIJ50 são altamente cristalinas. Após a etapa de nucleação, a adição de mais átomos de Te parece ocorrer preferencialmente no contorno circular (maior energia superficial) de cada extremo da ‘semente cilíndrica’.

Figura 46 - FEG-SEM de a) e b) P123-5 c)F68-5 d) micrografia de HRTEM de BRIJ35 em campo escuro e f) proposta do mecanismo de crescimento de Te1D.



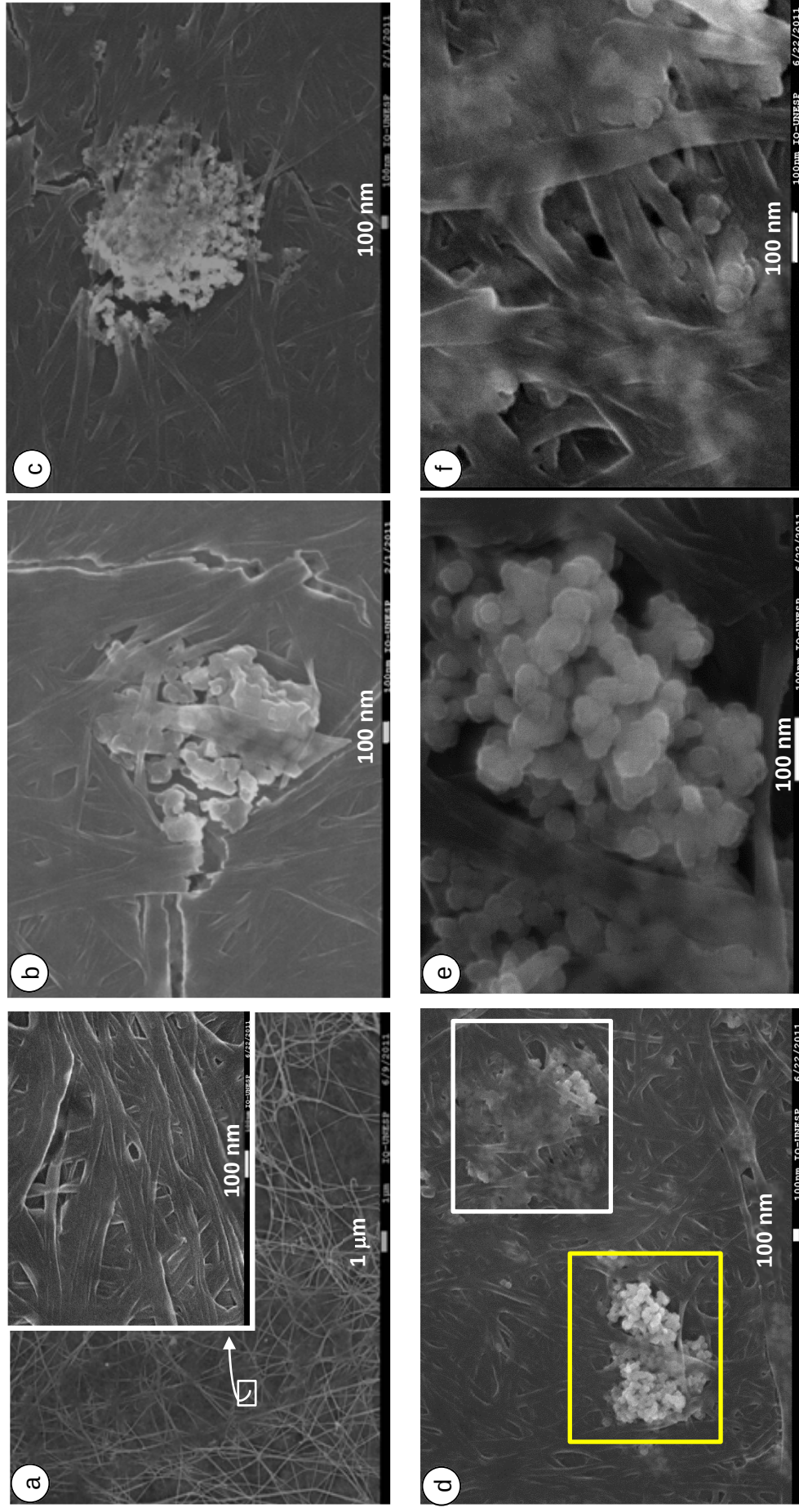
5.1.2.3 Efeito do protetor de colóide no crescimento dos nanofios de Te1D

A presença do PC na síntese de Te1D é bastante importante. Mesmo na presença de um ambiente químico que propicie a estabilidade química durante o crescimento de estruturas unidimensionais, tal como nas soluções de protetores de colóides, a dificuldade de indução e a subsequente retenção da anisotropia em meio orgânico consistem de fatores importantes na preparação destes nanomateriais. Uma alternativa na rota de preparação controlada de materiais unidimensionais anisotrópicos pode ser demonstrada pelo processo de réplica por moldes naturais, ou *biotemplate*, a qual tem sido bastante evidenciada recentemente¹³⁴. Neste contexto, o biopolímero natural de celulose, produzido pela bactéria *Acetobacter xylinum*, exibe uma estrutura-molde potencial para o crescimento de nanoestruturas unidimensionais. Os nanofios de celulose são obtidos pela biossíntese através da bactéria e são organizadas através da cristalização das cadeias de glucanas, por meio de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals dispostas na forma de tiras (Figura 47a).

O sistema tridimensional de fibras apresenta elevado grau de entrecruzamento ligado através de interações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Quanto a fórmula molecular, a CB é semelhante à celulose vegetal, porém apresenta propriedades interessantes, incluindo a rede 3-D formada por nanofibras de celulose, a grande área superficial, a cristalinidade superior a celulose vegetal (60-80%), e apresenta-se como um hidrogel altamente hidratado (99% água). A CB é biocompatível, biodegradável, possui excelente propriedade mecânica além de ser pura quimicamente (livre de lignina e hemicelulose).

A membrana de CB serve como substrato complementar para a formação dos núcleos de telúrio. A rede nanométrica tridimensional das fibras de celulose permite que a cristalização ocorra de maneira favorecida e em maior número, resultando em cristalitos de menores tamanhos na forma de fios (efeito de molde) (Figura 47). Membranas de celulose bacteriana foram imersas em soluções contendo diferentes concentrações de TeO_2 e deixadas sob agitação à temperatura ambiente durante 24h. Nanoestruturas de Te1D foram obtidas pela redução de TeO_2 por H_3PO_2 .

Figura 47 - FEG-SEM de **a)** CB seca **b)** CBTe1% **c)** CBTe15% **d)** imagem FEG-SEM exibindo a formação de núcleos de crescimento de Te em regiões de distintas níveis no molde de CB **e)** e **f)** ampliação da região destacada pelo retângulo amarelo e branco do item “**d)**” respectivamente



Através da Figura 47b-c pode se observar que em baixa proporção mássica de Te:CB ocorre a formação de aglomerados (clusters) maciços de telúrio com tamanho médio de 1µm. Os aglomerados aleatoriamente são encontrados distribuídos pela membrana de celulose em baixas concentrações de Te:CB. Estes aglomerados poderiam ser originados da agregação de um número resumido de nanopartículas de telúrio que não apresentaram crescimento na forma de estruturas 1D, pelo menos nestas concentrações. Sugere-se que alguns fatores poderiam contribuir para a explicação deste evento:

1) especula-se que a interação entre inicial entre o precursor do cátion Te^{4+} (TeO_2) e a superfície dos nanofios de CB seja de origem iônica. Essa interação origina-se da atração eletrostática entre o Te^{4+} carregado positivamente e os grupos hidroxilas das cadeias glucanas com carga parcialmente negativa (momento de dipolo elétrico induzido por diferença de eletronegatividade entre oxigênio hidrogênio) presentes na superfície dos nanofios de CB. A presença de qualquer íon requer ambos uma carga de fundo constante para neutralizá-lo ou um contra-íon de carga oposta¹³⁵. Sugere-se que o ânion Cl^- (decorrente da dissolução de TeO_2 por ácido clorídrico) esteja mantido a uma distância suficiente da celulose e Te^{4+} de maneira que, exceto de sua finalidade de fornecer a neutralidade de carga, quaisquer outras interações diretas poderiam ser negligenciadas. Assim, devido a esta considerável interação interfacial iônica de Te^{4+} adsorvido na superfície das nanofibras de celulose, o telúrio poderia estar distribuído aleatoriamente por toda membrana. Entretanto, em sítios restritos, a concentração local de Te^{4+} é suficientemente alta para que redução por H_3PO_2 promova a formação de aglomerados de Te^0 intercalados na estrutura de CB (Figura 47e-f)

A formação de aglomerado ou cluster sem uma organização definida poderia ser uma resposta à interação de superfície entre o Te e os nanofios de celulose, de modo que a energia interfacial entre ambas é menor que a energia necessária para que ocorra o crescimento anisotrópico do *building blocks* de telúrio em estruturas unidimensionais (energia de anisotropia). Assim como os esferoides formados na síntese de Te1D por modelagem assistida por PC, os clusters de Te^0 corresponderiam aos grãos de crescimento para a formação de Te1D.

2) uma abordagem complementar poderia ser articulada considerando a razão molar entre $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$. Estimando-se que durante a preparação de CBTe1% a CBTe50% a concentração de H_3PO_2 foi mantida constante, em CBTe1% encontra-

se a menor razão molar $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$, o que pode ser traduzida no excesso de agente redutor. Como visto no crescimento de Te1D por modelagem assistida por protetor de colóide, o excesso de agente redutor provoca a formação de muitos núcleos de crescimento e consequentemente menores partículas são obtidas, pois há uma maior distribuição dos *building blocks* de telúrio em mais núcleos. Partículas de tamanho reduzido são influenciadas por grandes efeitos de superfície, pois experimentam uma maior energia livre e, portanto, são mais instáveis e tendem a aglomerar. Entretanto nos nanocompósitos de CBT_e, um dos principais mecanismo que atua na diminuição da energia livre de superfície dos núcleos de crescimento é a energia de interface celulose/telúrio. Sugere-se que embora haja um equilíbrio competitivo para a diminuição da energia livre, a aglomeração dos núcleos de crescimento é uma tentativa do sistema diminuir sua energia livre de superfície através de uma abordagem pelo processo de *Ostwald ripening*.

Em CBT_e15%, as nanopartículas não se encontram aglomeradas em clusters maciços tal como ocorre em CBT_e1%. Nesta amostra os clusters de telúrio apresentam-se particulados. Em ambos os casos (CBT_e1% e CBT_e15%) a fase cristalina hexagonal de telúrio (JCPDF 36-1452) não foi observado por difração de raios-X, embora possa se observar os modos normais de vibração em 107, 126 e 144 cm^{-1} relacionados à estrutura cristalina do telúrio na Espectroscopia de Espalhamento Raman (Figura 53). Assim, nanopartículas amorfas (a-Te) e cristalinas de telúrio (t-Te) são formadas durante a nucleação, entretanto, não se observa pelas imagens de FEG-SEM a formação de nanoestruturas de Te1D nestas concentrações, as quais resultam do crescimento anisotrópico dos *building blocks* de telúrio. Tanto os aglomerados maciços e particulados de telúrio em CBT_e1% e CBT_e15% poderiam ser resultantes da dissolução e depósito das nanopartículas a-Te sobre os t-Te (núcleos de crescimento). Segundo Gautam et al.(2004), termodinamicamente, a transformação de a-Te para t-Te começa logo após sua formação, entretanto, a cinética desta transformação depende da concentração de telúrio, pois as partículas a-Te possuem uma energia livre muito maior em relação à t-Te. Mayers & Xia (2002)⁷, Liu et al. (2003)¹³² e Lin et al. (2008)³⁴ observaram a formação de fase amorfa e trigonal conjunta em nanopartículas de telúrio durante os primeiros estágios da síntese pelo processo poliol, síntese assistida por surfactante e na redução de TeO_2 por N_2H_2 , respectivamente.

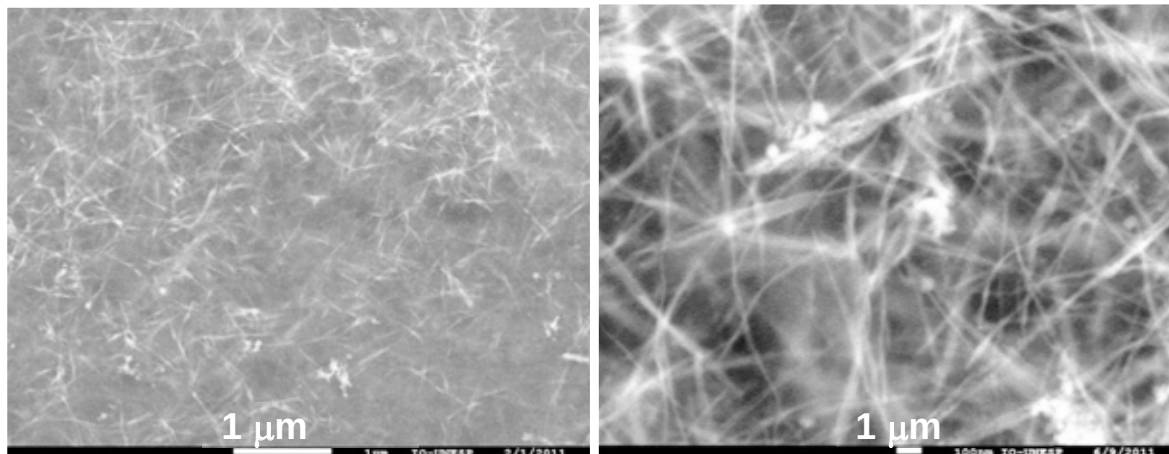
Partindo-se de similar descrição abordada anteriormente, a razão molar de $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$ em CBTe15% é maior que em CBTe1%. O equilíbrio entre a energia de interface telúrio/celulose e a energia livre de superfície resulta na dissolução dos clusters de telúrio em um sistema nanoparticulado. Nessa situação, estima-se que o sistema encontra-se no limiar de concentração de supersaturação compreendido entre os mecanismos de nucleação e crescimento. Isto é particularmente importante para o controle da forma e homogeneidade de tamanho. Para a obtenção de nanomateriais com distribuição de tamanho altamente homogêneo, é necessário que a etapa de nucleação ocorra rapidamente e instantaneamente. Na maioria dos trabalhos de síntese de nanopartículas metálicas, por exemplo, o método de redução de íons precursores utiliza agentes redutores fortes, tais como NaBH_4 e N_2H_2 em solução. Entretanto, a utilização de redutores fortes não implica o crescimento homogêneo, pois uma rápida redução deve ser controlada com adição de estabilizantes que possibilitam acumular o maior número de espécies na concentração crítica de nucleação. A partir da concentração crítica de nucleação, a obtenção de nanomateriais com tamanho e forma *homogêneos* é regida pela variação da velocidade de difusão dos núcleos para o crescimento em um determinado arranjo, de forma que a diferença entre estas velocidades deve ser mínima. A homogeneidade poderia ser viabilizada através de três estratégias a) pela mudança da reatividade superficial do precursor pela adição de protetores de coloides (surfactantes, líquidos-iônicos, polímeros), tal como efetuado neste trabalho, b) aumentando a viscosidade da solução ou ainda c) adicionando uma barreira de difusão.

Um dos fatos interessantes do crescimento de Te1D na bioestrutura molde de CB é a considerável homogeneidade de tamanho das nanopartículas nos clusters de CBTe15% (Figura 47c). Embora o processo de nucleação tenha sido realizado pela redução de Te^{4+} por um agente redutor intermediário, sugere-se que nesta razão molar, a energia interfacial telúrio/celulose poderia ser indicada como a principal contribuição para a diminuição da energia livre de superfície. Neste caso, sugere-se que a energia da interface telúrio/celulose seria a principal responsável pela diminuição da energia de superfície livre, onde os nanofios de celulose bacteriana estariam atuando como *barreiras de difusão*, o qual inibe a ocorrência de reações laterais e possibilita a indução e retenção de sua estrutura cristalina.

A redução de Te^{4+} em CBTe15% resulta em nanopartículas com tamanho superior aos núcleos iniciais de CBTe1%, pois, como sugerido, em CBTe1% poderia ocorrer a aglomeração em clusters por consequência da grande energia livre dos núcleos de telúrio iniciais. Em CBTe15% a quantidade de agente redutor é menor. Isto implica na diminuição da instabilidade dos núcleos de crescimento e prevenindo o processo de *Ostwald ripennig*.

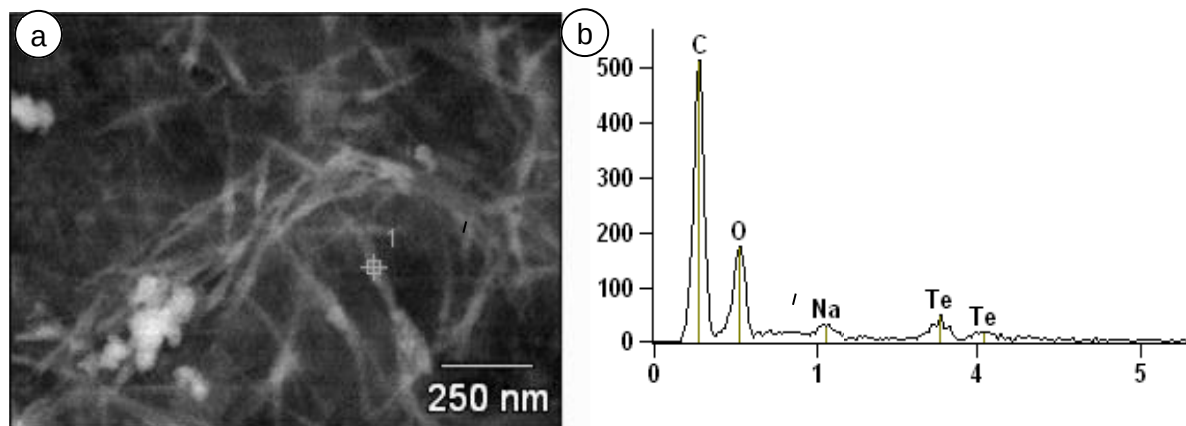
A indução do crescimento das nanoestruturas de Te1D é facilmente observada na amostra de CBTe25% pela técnica de FEG-SEM utilizando detector de elétrons retroespalhados, o qual é possível diferenciar os elementos químicos com maior número atômico através do brilho ou também denominado contraste Z. Os *building blocks* de telúrio tendem a se cristalizar de maneira anisotrópica em uma rede hexagonal, e sugere-se que a energia de anisotropia, a qual está relacionada à energia de cristalização envolvida no crescimento de uma estrutura em uma determinada direção (no caso unidimensional), torna-se um fator ponderante na descrição do equilíbrio envolvido no crescimento de Te1D no molde natural de CB. O crescimento de Te1D CBTe25% poderia ser regido pela contribuição da energia envolvida na interface telúrio/celulose do arranjo complementar ao da estrutura tridimensional formada pelas nanofibras de celulose no hidrogel de celulose. As nanofibras de CB poderiam facetar o plano de crescimento anisotrópico do telúrio, simultaneamente confinando-o e diminuindo a energia livre de superfície dos *building blocks*.

Figura 48 - FEG-SEM com detector de elétrons retroespalhados de CBTe25% o qual mostra o crescimento de nanoestruturas Te1D na celulose bacteriana



Em CBTe25% não se observou a presença de clusters na superfície de CB. Através de espectroscopia dispersiva de elétrons (EDS) é possível confirmar a presença de telúrio (Figura 49).

Figura 49 - a) FEG-SEM e b) EDS de CB-Te1D utilizando detector de elétrons retroespalhados



Quando uma elevada quantidade de íon Te^{4+} é incorporada na estrutura do hidrogel de CB, tal como ocorre na amostra de CBTe50% (Figura 50) o sistema encontra-se em regime de saturação de precursor. A presença dos primeiros núcleos de crescimento provoca um desequilíbrio das velocidades de difusão relativas entre partículas menores e partículas grandes. As partículas que se encontram abaixo do tamanho crítico do limiar nucleação/crescimento tendem a ser consumidas para a formação de partículas maiores que possuem uma energia livre de superfície muito menor. Um fator adicional a ser considerado é o crescimento secundário que ocorre pela agregação pela combinação de partículas estáveis e núcleos menores instáveis. Esses eventos ocorrem numa tentativa de diminuir a diferença de potencial químico gerado entre a transferência dos íons de telúrio para a superfície dos núcleos e o gerado pela formação dessas novas superfícies. As interações iônicas entre o íon Te^{4+} e as hidroxilas presentes na superfície das nanofibras de celulose neste modelo já não são suficientes para permitir que haja controle do crescimento pela diminuição da energia interfacial telúrio/celulose e o crescimento de telúrio ocorre de maneira desordenada. O mecanismo de crescimento de Te1D em CB está representado na Figura 51.

Figura 50 – micrografia FEG-SEM da amostra CBTe50% o qual mostra o excesso de telúrio na superfície do nanocompósito.

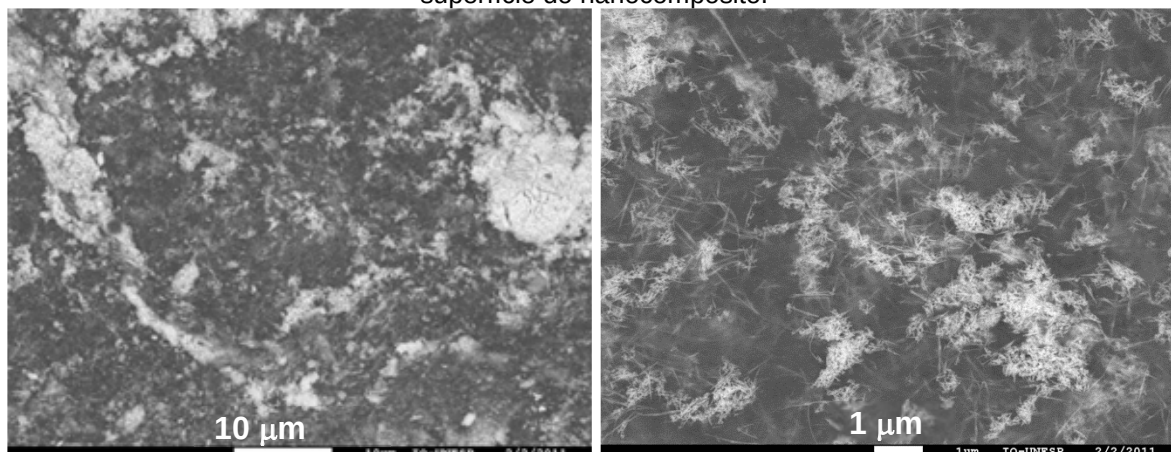
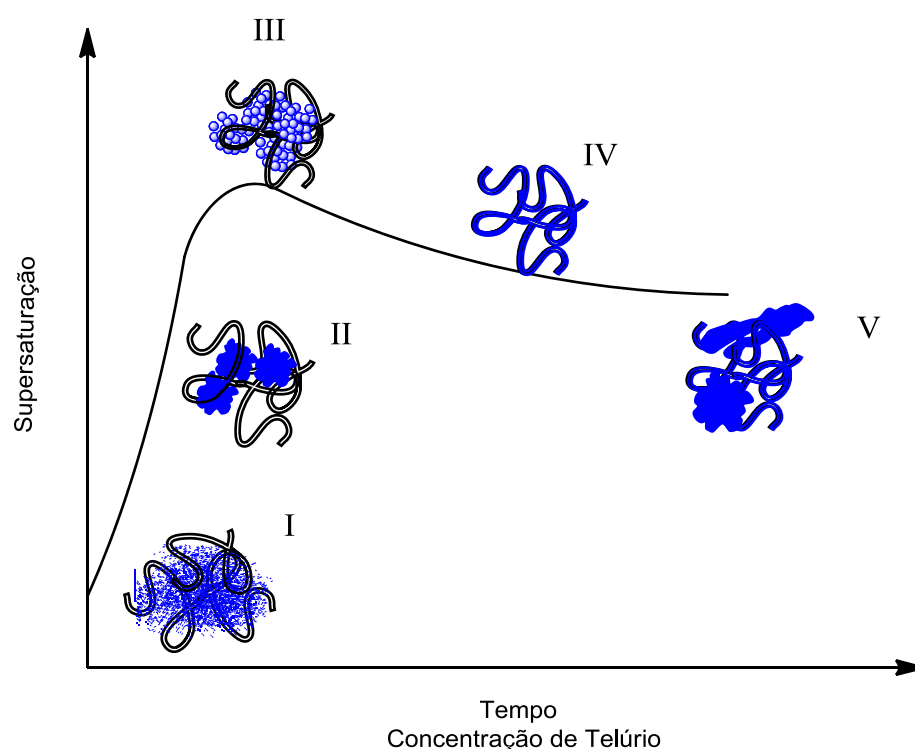
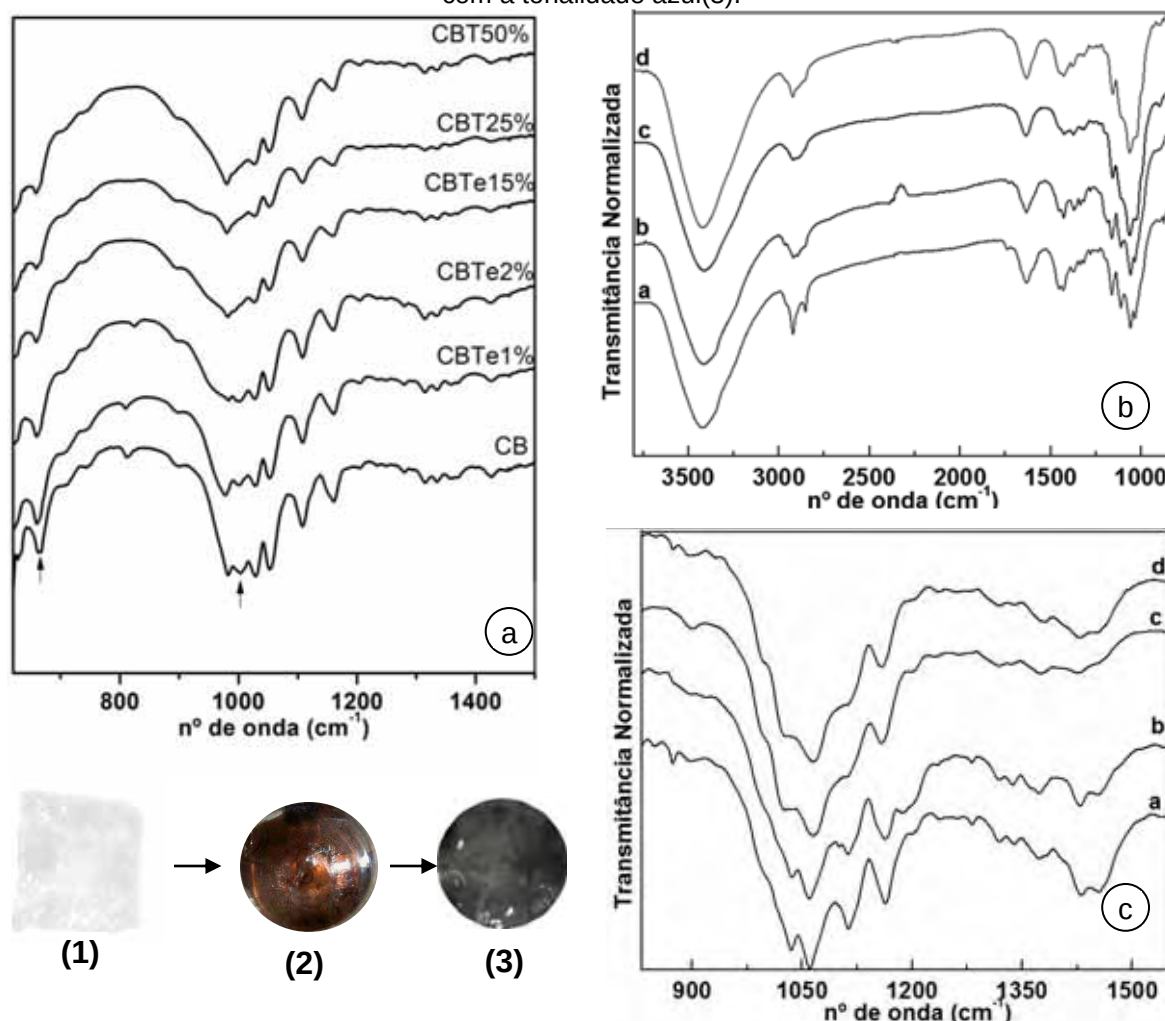


Figura 51 – Mecanismo de crescimento de telúrio em molde sólido de hidrogel de celulose bacteriana. I- Formação de núcleos de crescimento com grande energia superficial que se aglomeram em II na forma de clusters macicos em baixa proporção de $\text{Te}:\text{H}_3\text{PO}_2$. A contribuição da energia de anisotropia e energia da interface telúrio/celulose dá origem a nanopartículas de telúrio (grãos de crescimento) em III. Em IV a formação de Te1D é facetado pela nano fibras de celulose bacteriana em IV. O excesso de telúrio em V provoca a formação de aglomerados micrométricos.



Foram realizadas medidas de FTIR (Figura 52) a fim de se identificar uma possível influência da interação entre as nanoestruturas de Te1D e a CB. Na região do infravermelho médio, o telúrio não possui nenhuma vibração característica.

Figura 52 – a) Espectros de ATR-FTIR de nanocompósitos de CBTe b) e c) espectro de absorção de FTIR das amostras **a**: CBTe1%, **b**: CBTe2%, **c**: CBTe15% e **d**: CBTe50% . Em *inset* imagens representativas do processo de redução de telúrio no hidrogel de CB para a amostra CBTe50%. Uma coloração âmbar é obtida logo após a adição de H_3PO_2 (2) que com o tempo o processo finda-se com a tonalidade azul(3).



Na Tabela 6, encontra-se a designação das bandas relativas às vibrações do nanobiocompósito de CBTe.

Tabela 6 - Designação das bandas de absorção do nanobiocompósito CBTe

FTIR	Espectroscopia Espalhamento Raman	Designação
3413 cm^{-1}	—	$\nu(\text{OH})$
-	3336 cm^{-1}	$\nu(\text{OH})$
2921 cm^{-1}	2972 cm^{-1} —	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2850 cm^{-1}	2893 cm^{-1}	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1634 cm^{-1}	—	$\delta(\text{OH})$
1453 cm^{-1}	-	
1425 cm^{-1}	1411 cm^{-1}	$\delta(\text{HCH})$
1368 cm^{-1}	1381 cm^{-1}	δOH (no plano)
1337 cm^{-1}	1342 cm^{-1}	δOH (no plano)

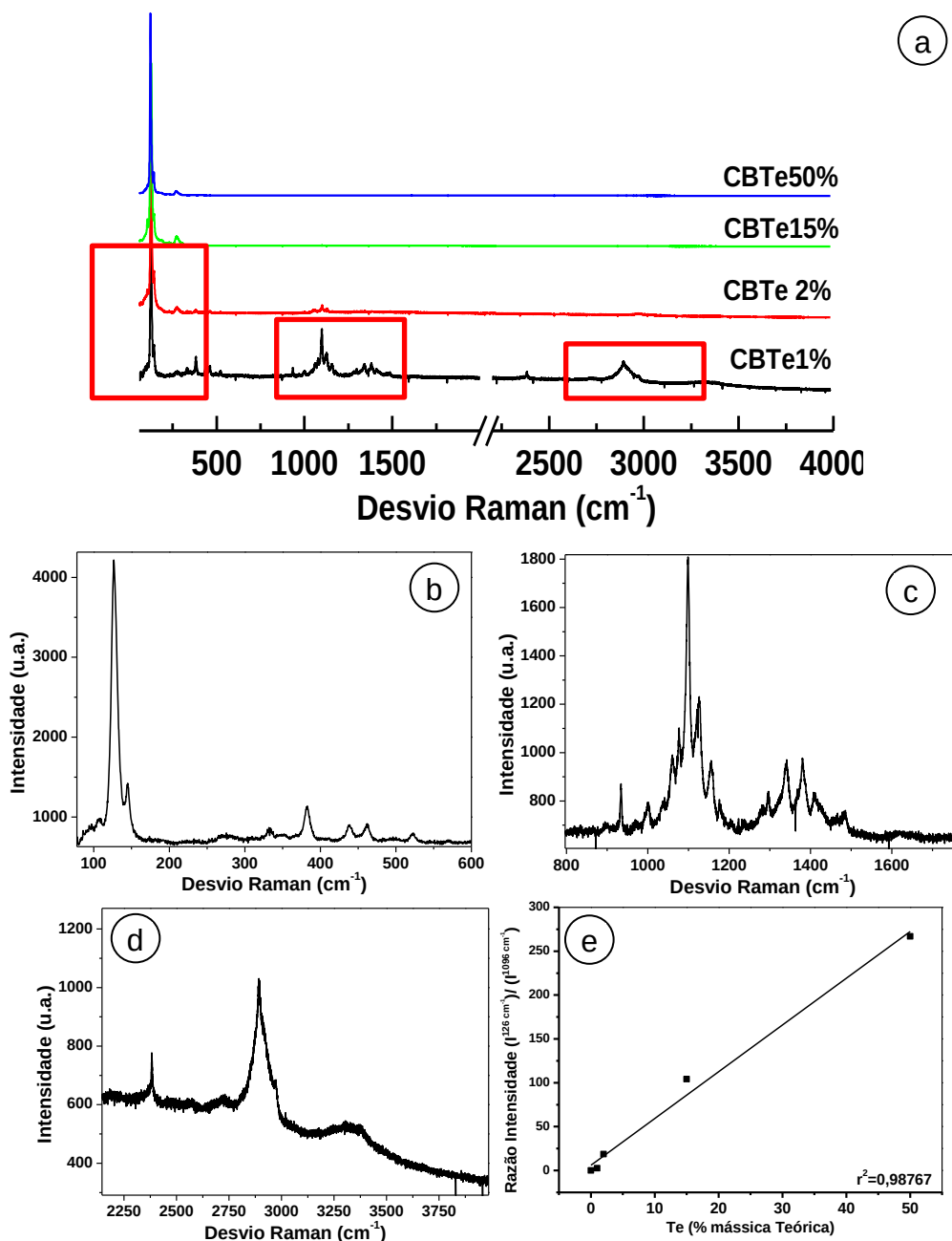
<i>FTIR</i>	<i>Espectroscopia Espalhamento Raman</i>	<i>Designação</i>
1317 cm ⁻¹	-	CH ₂ wagging
1280 cm ⁻¹	1297 cm ⁻¹	δCH
1163 cm ⁻¹	1157 cm ⁻¹	ν _a (C-C); ν _a (C-O)
1111 cm ⁻¹	1126 cm ⁻¹	ν _s (C-O-C) entre unidades glicopirânicas
-	1098 cm ⁻¹	
-	1077 cm ⁻¹	
1059 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹	ν _s (C-C); ν _s (C-O)
1031 cm ⁻¹	-	ν(C-O-C)
-	462 cm ⁻¹	δ(C-C-C, C-O-C, O-C-C, O-C-O) do “esqueleto” carbônico da celulose.
-	438 cm ⁻¹	
-	383 cm ⁻¹	
-	333 cm ⁻¹	δ(C-C-H, C-O-H) e δ(C-C;C-O) dentro dos anéis glucopirânicos.
-	144 cm ⁻¹	Modo E(estrutura trigonal telúrio)
-	126 cm ⁻¹	Modo A1 (estrutura trigonal telúrio)

Fonte: Szymańska-Chargot; Cybulska; Zdunek (2011)¹³⁶

Pode se observar na Figura 52 que as bandas referentes à vibração de estiramento dos grupos CH₂ e CH₃ (2850-2950 cm⁻¹) e das bandas relacionadas à vibração C-O-C de ligações éters entre glucanas (1030 – 1150 cm⁻¹) foram as mais influenciadas pela presença de telúrio em sua estrutura. A banda centrada em 1115 cm⁻¹ é atenuada a medida que se aumenta a quantidade de telúrio no nanobiocompósito. Devido a natureza polar destas ligações, esperava-se que fossem influenciadas pelo crescimento de telúrio na interface dos fios de celulose. Entretanto, nenhuma mudança foi notada em relação às bandas de –OH (3000-3600cm⁻¹; 1634 cm⁻¹) dos anéis de glucana seja por variação de área ou posição. Todas as preposições partem de que a interação interfacial celulose e as nanoestruturas de telúrio seriam mediadas por ligações de curto alcance (van der Waals ou ligações de hidrogênio). A partir de CBTe2% observa-se um alargamento das bandas relacionadas às vibrações CH₂/CH₃, interpretado como resultado da sobreposição (*overlapping*).

Na região do infravermelho longínquo as bandas de telúrio são facilmente identificadas por Espectroscopia de Espalhamento Raman. Esta técnica também foi utilizada para caracterizar os nanobiocompósitos formados. A designação das vibrações correspondentes à estrutura da celulose bacteriana estão descritas na Tabela 6. A intensidade das bandas referentes à vibração da rede do modo A1 do telúrio centrado em 126 cm⁻¹ é maior em todas as amostras.

Figura 53 -a) Espectros de espalhamento Raman dos nanobiocompósitos CBTe1%, CBTe2%, CBTe15% e 25% b) c) e d) ampliação das bandas de CBTe1% e e) relação linear entre a concentração de telúrio e CB.

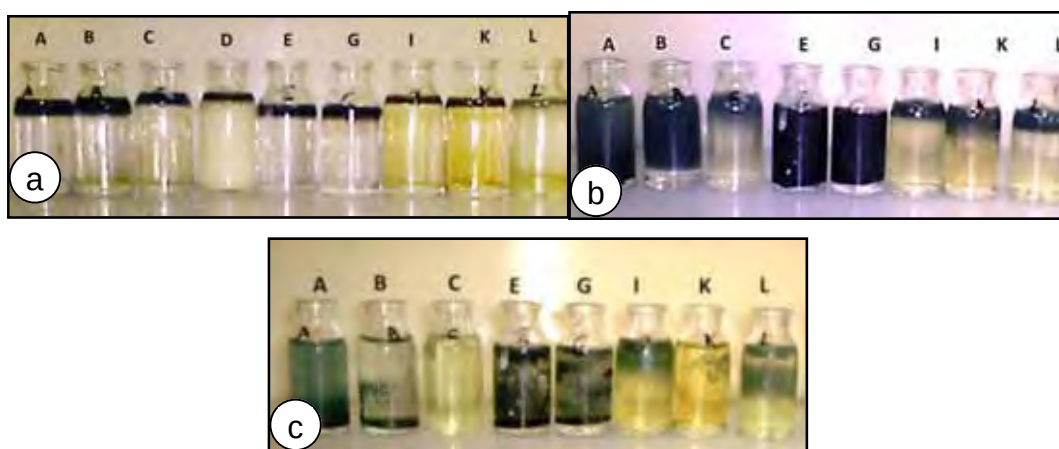


Uma relação linear entre a proporção mássica teórica de telúrio e o razão entre a intensidade da banda Raman em 126 cm⁻¹ (referente ao modo A1 da vibração do telúrio) e 1098 cm⁻¹ (referente ao modo vs (C-O-C) dos anéis glicopirânicos) pode ser obtida (Figura 53e). Estima-se que seja possível avaliar através dessa curva obtida, o mecanismo de crescimento de Te1D no hidrogel de CB e assim encontrar a adequada razão em que há proeminência das nanoestruturas 1D.

Além disso, para auxiliar na compreensão do efeito dos protetores de colóides ou de efeito de moldes sólidos na preparação de estruturas de Te1D, experimentos paralelos foram realizados na ausência destes. Os experimentos basearam-se no crescimento de Te1D em uma solução de íons Te^{4+} (5 mg/mL) em diferentes meios solvatantes formados por (misturas de) ácidos concentrados através da introdução de uma pequena porção de CTAB10 (~0,05mL). As estruturas resultantes apresentaram morfologia bastante variada a depender do meio solvatante utilizado. A Figura 55 ilustra a formação de estruturas de telúrio em várias formas derivadas do crescimento não controlado de nanoestruturas. Na ausência de surfactante, as partículas de Te se agregam em núcleos de crescimento para a formação de clusters, segundo a minimização da energia livre de superfície. Entretanto devido à anisotropia cristalina, nanoestruturas de pequena dimensão são formadas a partir dos clusters de telúrio. Consequentemente, por difusão, os átomos de telúrio da solução são atraídos nas proximidades das nanoestruturas formadas⁷.

Após a adição de solução de nanofios de Te1D na superfície das soluções, observa-se a formação de um anel de coloração negra (Figura 54a) que, com o tempo e a depender da composição de ácidos utilizados, ocupa todo o frasco no sentido de cima para baixo (Figura 54b) e por fim, decanta-se num sólido azul escuro no fundo do frasco (Figura 54c).

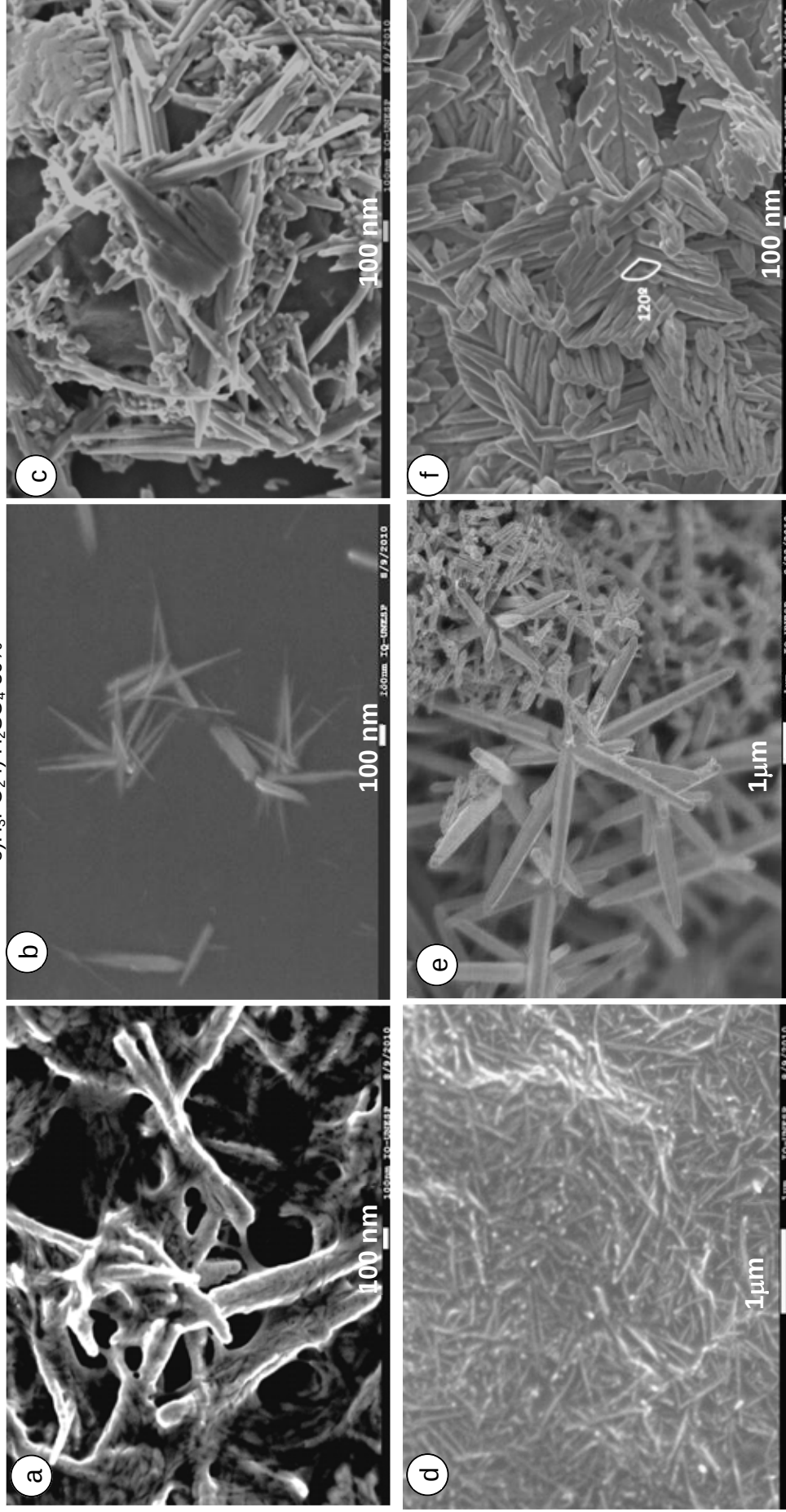
Figura 54 - Crescimento de telúrio em soluções ácidas de composição A: HCl 28,5% B: HCl 28,5% : H_2SO_4 100% (1:1) C: HCl 28,5% : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.99,8% (1:1) D: HCl 28,5%: Ácido Cítrico (1:1) E: H_2SO_4 100% : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.99,8% (1:1) G: H_2SO_4 100% I: HCl 28,5% : Ácido Oxálico (1:1) K: HCl 28,5%: Ácido Lático 100% (1:1) L: HCl 28,5%: Ácido o-Fosfórico (1:1)



Quando a solução de nanoestruturas de telúrio é adicionada em meio extremamente ácido, as moléculas adsorvidas na superfície são destruídas, fazendo com que os núcleos de crescimento se agreguem e cresçam em estruturas de maior complexidade numa abordagem de minimização de energia de superfície.

Devido à ausência de faces passivadas por protetores de colóides ou moldes sólidos, o crescimento das estruturas supracitadas acontece de maneira desordenada nos defeitos cristalinos da superfície das nanoestruturas de Te1D. O crescimento desorganizado das ramificações poderia acontecer sob regime de alta supersaturação dos átomos de telúrio nas extremidades da estrutura através da difusão⁷.

Figura 55 - Estruturas de telúrio elemental em a) HCl 28,5% b) HCl 28,5% c) H₂SO₄ 100% d) H₂SO₄ 100% e) H₃PO₄ 50% f) H₂SO₄ 100% (1:1) d) H₂SO₄ 100% (1:1) e) H₃PO₄ 50% f) H₂SO₄ 100% (1:1)

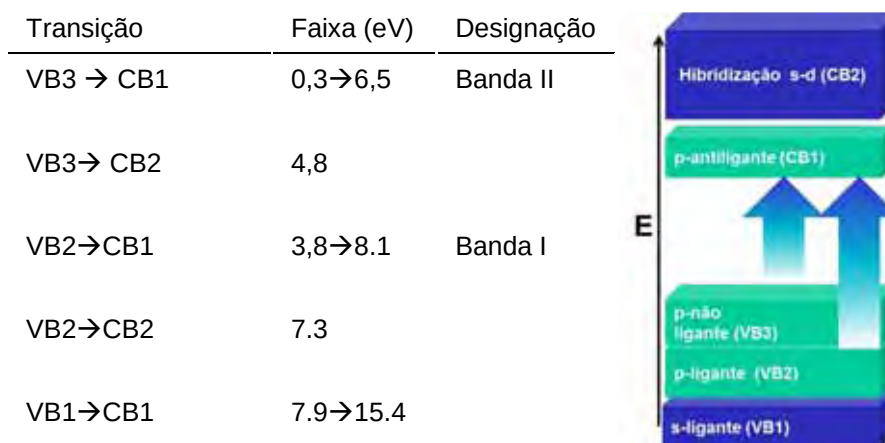


5.1.3 Espectrofotometria na região do UV/VIS/NIR

As propriedades ópticas das soluções de Te1D foram estudadas através de espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR. As transições eletrônicas do telúrio estão apresentadas na Figura 56. Os espectros das nanoestruturas de Te1D indicam duas bandas de absorção em 200-300 nm (Banda I) e 500-700 nm (Banda II). A Banda I está relacionada com a transição eletrônica permitida direta da banda de valência VB₃ (triplete p ligante) para a banda de condução CB₁(triplete p antiligante). A Banda II geralmente apresenta maior intensidade de absorção e está relacionada com a transição da banda de valência VB₂ (triplete p não ligante) para a banda de condução CB₁(triplete p-antiligante) (Figura 56).

Isomaki et al. (1982) determinaram o tipo de ligação associado às bandas valência VB₂ e VB₃ e condução CB₁. As bandas VB₂ e VB₃ tem origem dos estados tripletes ditados por ligações forte covalente ou também denominada intracadeia **s** e **p** respectivamente. A banda de condução CB₁ estima-se apresentar caráter de ligações fracas do tipo van der Waals ou também denominada intercadeia.

Figura 56 - Transições eletrônicas do telúrio elementar



Fonte: Isomaki et al, 1982¹³⁷

Os efeitos da modificação morfológica das nanoestruturas de Te1D, bem como o tratamento sobre as interações intermoleculares existentes entre os diferentes componentes das soluções coloidais, podem ser discutidos baseados nas propriedades ópticas procedentes da absorção eletrônica.

5.1.3.1 Efeito da concentração do agente redutor no tamanho dos nanofios de Te1D

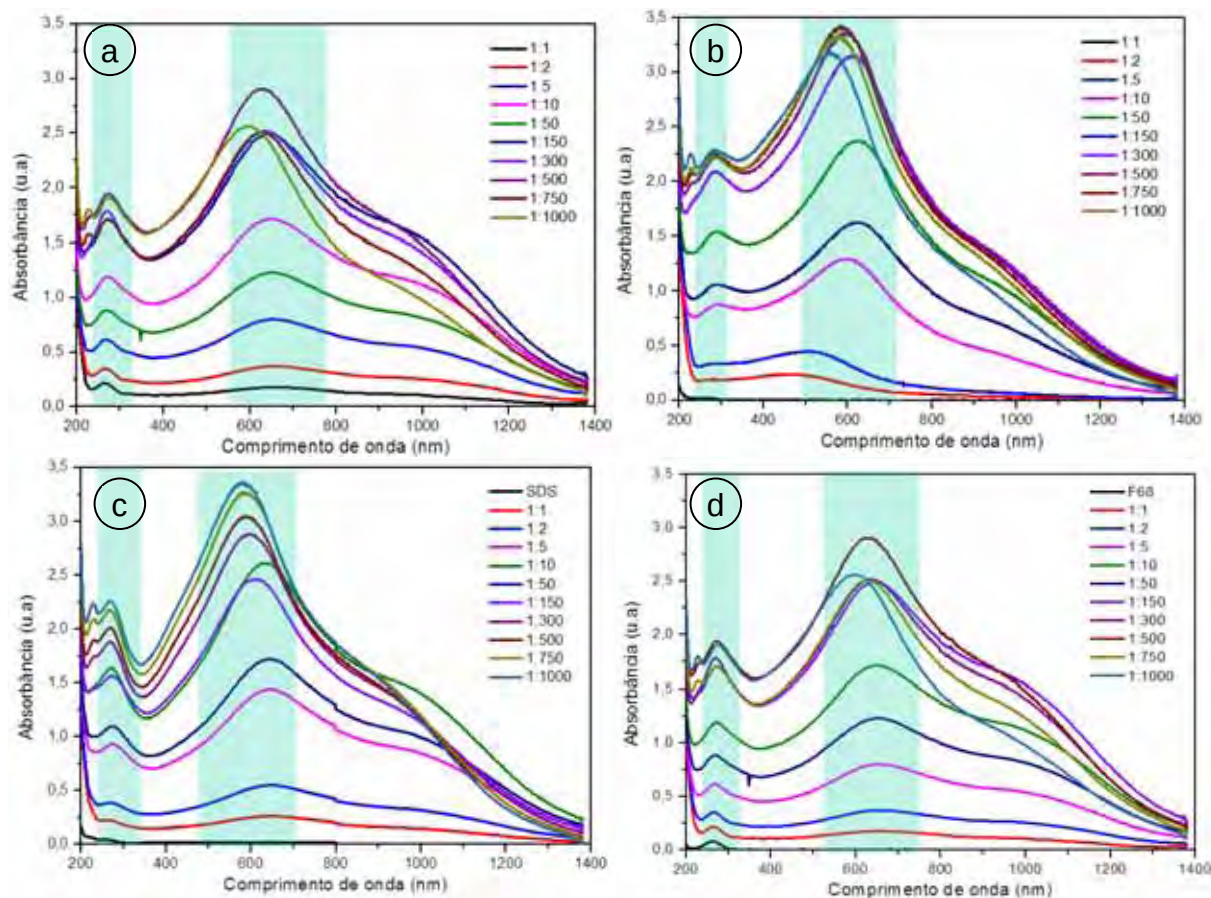
O aumento da concentração do agente redutor provoca a diminuição do comprimento dos fios de Te1D. Como mencionado anteriormente, os grãos de crescimento de telúrio são consumidos a custo do crescimento de estruturas anisotrópicas de Te1D. Em baixa concentração de agente redutor, poucos núcleos são originados; A pequena quantidade de nanopartículas de telúrio unidimensionais formadas é caracterizada por um diâmetro médio ainda regido pelo diâmetro do grão do qual foi originado e com comprimento limitado. Lin, et al. (2008)³⁴ relacionou as bandas de absorção das nanoestruturas de telúrio com a variação do comprimento e diâmetro médio dos nanobastões. Segundo os autores, o comprimento e o diâmetro médio das nanoestruturas de Te1D variam linearmente com o comprimento de onda máximo de absorção na região do visível e do UV, respectivamente.

Visto que em razões molares Te: H_3PO_2 baixas, (1:1 -1:10), grande quantidade de grãos existem nas soluções coloidais e em altas concentrações de agente redutor, Te1D possuem pequenas dimensões devido à instabilidade dos núcleos de crescimento, torna-se difícil elaborar uma relação arbitrária entre o tamanho e o deslocamento da banda para nanoestruturas 1D sintetizadas neste trabalho.

Vale ressaltar, que a Banda I não sofre deslocamentos tal como ocorre com a Banda II. Segundo a relação proposta por Lin et al, (2008)³⁴, o diâmetro das nanoestruturas 1D sintetizadas não deveriam sofrer alteração de acordo com a mudança da razão Te: H_3PO_2 , fato observado nas nanoestruturas de Te1D estudados.

Os espectros de absorção de Te1D obtidos em protetores de colóides surfactantes são demonstrados na Figura 57 e as áreas sombreadas equivalem a região mediana da variação das Bandas I e II em relação às diferentes proporções molares de Te: H_3PO_2

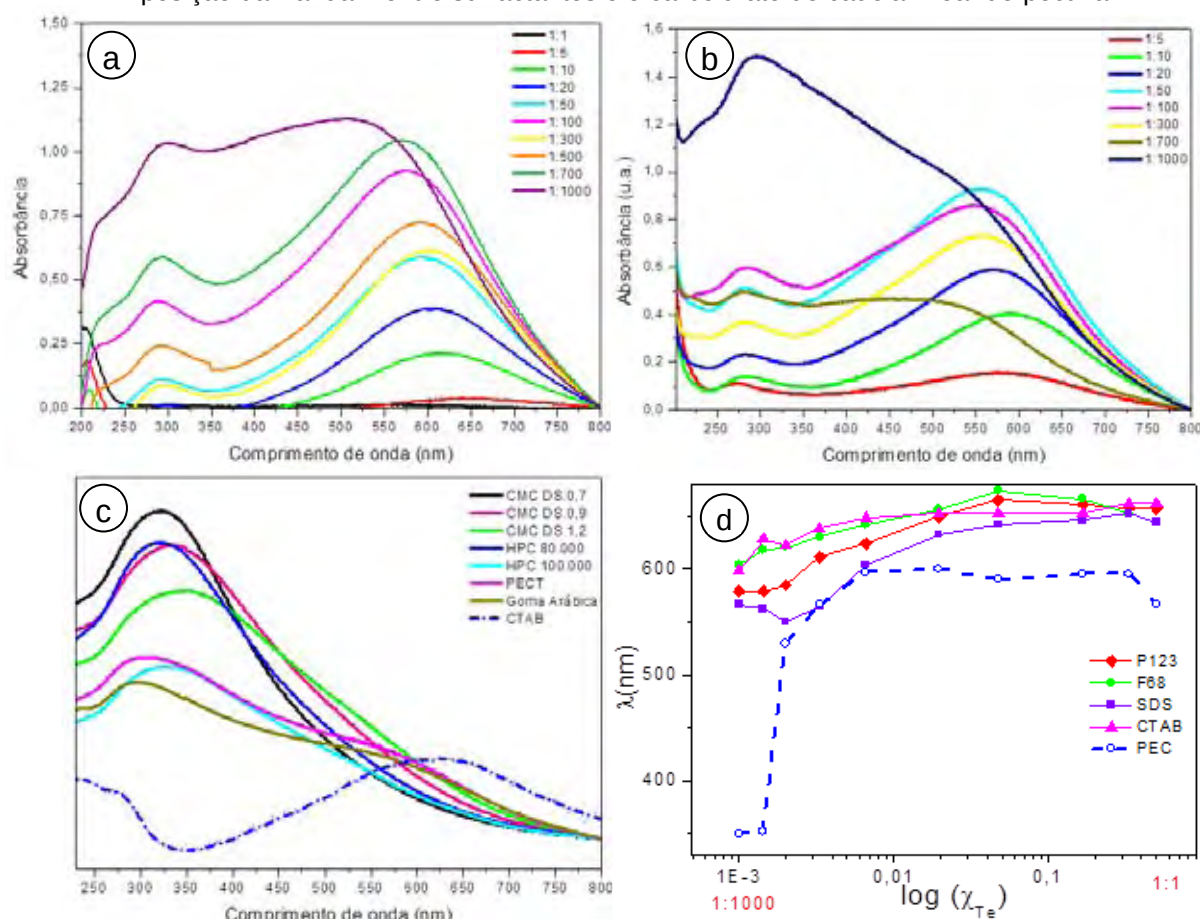
Figura 57 - Espectros de absorção das amostras com Te:H₃PO₂ de 1:1 - 1:1000 preparadas na presença de a) CTAB b) P23 c) SDS e d) F68



De maneira geral, o perfil do espectro de absorção é mantido constante em todas as amostras sem grandes deslocamentos. Entretanto, uma leve tendência de deslocamento da Banda II para menores comprimentos de onda pode ser observado entre as amostras com relação Te:H₃PO₂ 1:1 e 1:1000. A interpretação da tendência deste deslocamento torna-se bastante interessante ao induzir o crescimento de telúrio em soluções de baixa concentração de polímeros naturais de cadeia linear ao invés de surfactantes. O emprego deste tipo de protetor de coloide foi bastante explorado no começo do século XX em Química Analítica para a proposição de métodos de determinação da concentração de hidrosóis de telúrio por espectrofotometria¹³⁸. Diferentemente do selênio, que possui características semelhantes, soluções estáveis de telúrio geralmente são mais difíceis de serem preparadas na ausência de protetores de colóides. Soluções coloidais de telúrio eram obtidas pela redução de TeO₂ ou ácido telúrico com hidrazina na presença de protetores de colóides como gelatina, agarose, dextrose, goma arábica ou extratos de sementes e apresentavam coloração variando desde o marrom, vermelho,

púrpura e azul¹³⁸. Na época já se retratava que o tamanho da partícula estava ligado a mudança do espectro de absorção. Somente em 1953, Johnson¹⁴ iniciou os primeiros estudos da relação entre tamanho/forma com a variação dos espectros de absorção na presença de goma arábica como protetor de colóide e em 2008, Lin et al³⁴ estabeleceram uma relação linear entre o deslocamento da banda II e I com comprimento e diâmetro das nanoestruturas de Te1D respectivamente. Neste trabalho, nanoestruturas de Te1D foram obtidas na presença de carboidratos de cadeias lineares utilizando-se também a redução com ácido hipofosforoso nas mesmas condições empregadas na metodologia experimental com surfactantes. Os espectros de absorção são demonstrados na Figura 58.

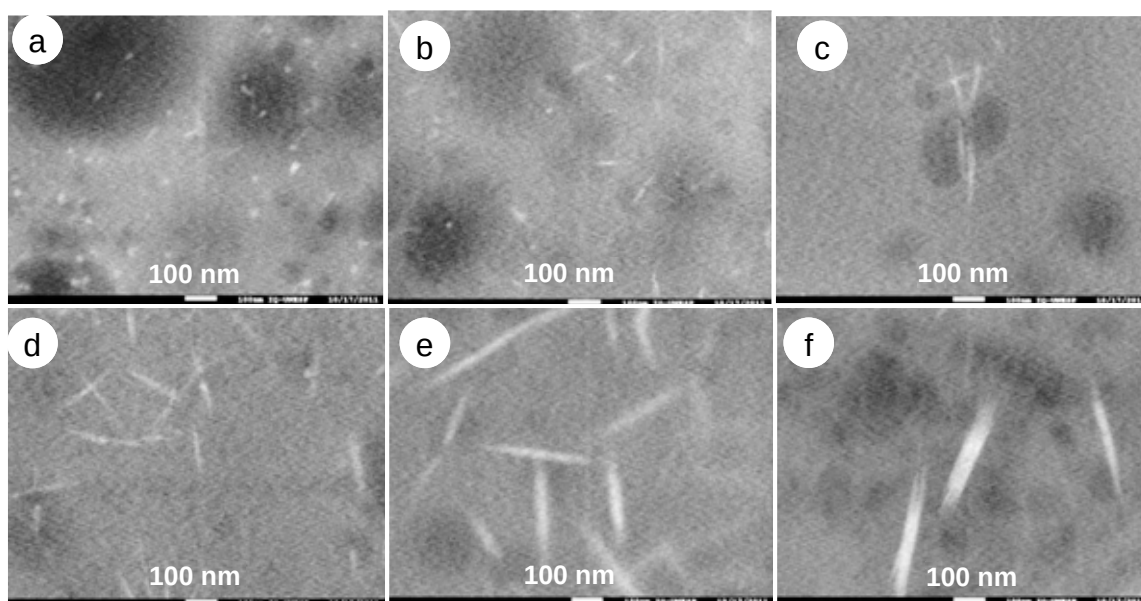
Figura 58 – Espectros de absorção de nanoestruturas de Te1D preparadas na presença de a) carboximetilcelulose b) goma arábica. No gráfico c), comparação dos espectros de absorção em protetores de colóides derivados de carboidratos lineares e CTAB. Em d) comparação da variação da posição da Banda II entre surfactantes e o carboidrato de cadeia linear de pectina.



Na Figura 58 a) e b) verifica-se um deslocamento batocrômico relevante da Banda II à medida que a razão Te:H₃PO₂ diminui, de modo que para as nanoestruturas 1D sintetizadas na presença de goma arábica 1% (Figura 58b), por

exemplo, uma completa mudança do espectro de absorção em 1:1000 é observado. Uma série de estabilizantes de cadeias lineares foi empregada na preparação de suspensões coloidais de Te1D, os quais pode se citar os derivados de celulose: carboximetil celulose (CMC) (grau de substituição 0.7, 0.9 e 1.2) e hidroxipropilcelulose (HPC) (massa molecular média 80.000 e 100 000 g.mol⁻¹), pectina da maçã (PECT) e goma arábica (GA). Ressalta-se que em condições de alta concentração de H₃PO₂, como por exemplo, a razão extrapolada de Te:H₃PO₂ 1:2000 provoca uma alteração drástica dos espectros de absorção, a qual independe do carboidrato utilizado Figura 59c). Esta mudança é acompanhada pela sobreposição das Bandas I e II e uma banda resultante centrada em ~320 nm. As imagens de FEG-SEM das nanoestruturas de Te1D obtidas em pectina concordam com os estudos de Johnson (1953)¹⁴ e Lin et al. (2008)³⁴.

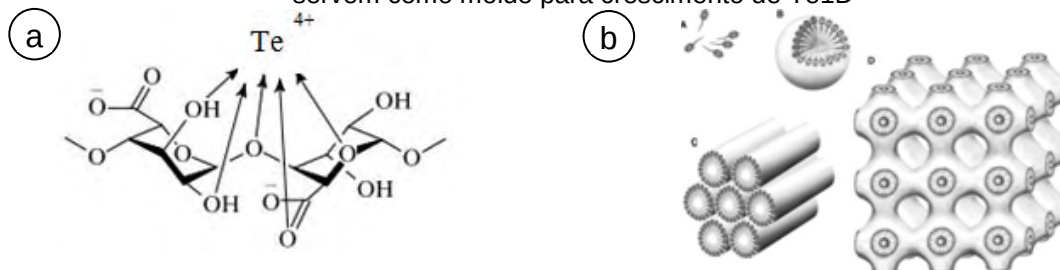
Figura 59 - Imagens de FEG-SEM de nanoestruturas de Te1D obtidas em pectina 0,5% como agente protetor de colóide onde a razão Te:H₃PO₂ foi a) 1:2000 b)1:750 c)1:300 d)1:150 e)1:50 e f)1:2



O mecanismo de redução de telúrio na presença de carboidratos lineares poderia acontecer inicialmente pela estabilização do íon Te⁴⁺ na forma de complexos intermediários do tipo cadeia, de modo que poderiam servir como molde para a síntese de materiais 1D (Figura 60a)^{139,140}. Na literatura, alguns trabalhos envolvendo a síntese de nanoestruturas de Te1D na presença de polímeros naturais tais como, ácido algínico²¹, amido¹⁶, gluconato²⁴ e acetato de celulose³⁵ vem interpretando a formação deste complexos intermediários como precursores para o

desenvolvimento das nanoestruturas 1D. Os polímeros naturais poderiam desempenhar as funções de agente estabilizante e agente redutor simultaneamente^{21, 16}.

Figura 60 –a) Complexo iônico intermediário formado por polissacarídeos lineares e cátion Te^{4+} em um arranjo do tipo cadeia b) Moléculas de surfactantes poderiam facetar faces específicas para o crescimento de materiais Te1D. As micelas consistem de arranjos supramoleculares organizados que servem como molde para crescimento de Te1D



Nas amostras preparadas na presença de carboidratos lineares, o deslocamento da Banda II está relacionado com a diminuição do comprimento das nanoestruturas de Te1D. A cor do sol de telúrio muda na ordem de: azul → púrpura → vermelho → âmbar, à medida que as nanopartículas tornam-se menores e menos elípticas¹⁴.

As nanoestruturas Te1D obtidas em pectina apresentaram comprimentos médios demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Relação do comprimento médio das nanoestruturas de Te1D obtidas em pectina 0,5%

Comprimento médio de Te1D	Te:H ₃ PO ₂
10-30 nm	1:2000
50-70 nm	1:750
100-120 nm	1:300
200-300 nm	1:150
400-500 nm	1:50
>500 nm	1:2

As amostras preparadas na presença de surfactantes apresentam o perfil da curva de absorção praticamente inalterado, mesmo na condição de concentração extrapolada de Te:H₃PO₂ 1:2000. No exemplo da Figura 58c, mostra-se a curva obtida para CTAB em concentração de Te: H₃PO₂ 1:2000. Na Figura 58d, o gráfico representa a variação do comprimento de onda máximo da Banda II em relação ao observado nas amostras de carboidratos lineares. Isso poderia ser explicado admitindo-se o importante fato que os surfactantes encontram-se arranjados em estrutura auto-organizadas (micelas), ou seja, acima da concentração micelar crítica na solução precursora (Te^{4+} + protetor de colóide). As moléculas do surfactante

poderiam facetar os planos de crescimento de telúrio e diminuir o número de núcleos de crescimento formados em altas concentrações de agente redutor e assim as nanoestruturas de Te1D com maiores dimensões poderiam ser obtidas, o que de fato explicaria a conservação do perfil da curva de absorção nesta condição.

No caso do CTAB em solução aquosa, o grupo trimetil amônio ($^+N(CH_3)_3$ -polar) poderia interagir seletivamente aos planos de crescimento do telúrio e o grupo cetil [$-(CH_2)_{13}-CH_3$] - apolar) se organiza na forma de bicamadas através de interações de van der Waals com outra porção de cetil, o que resulta em canais arranjados em um empacotamento hexagonal (Figura 60b).

5.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

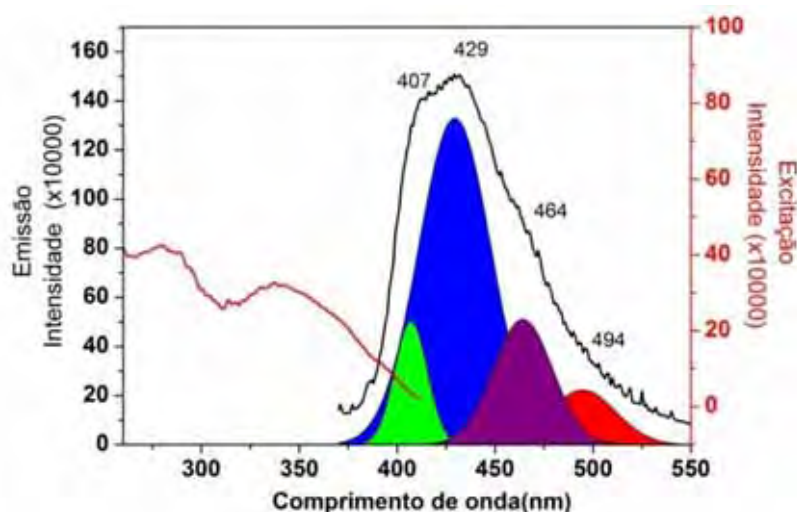
A luminescência em semicondutores tem sido explicada através da teoria de recombinação do par elétron-buraco. A transição ocorre pelos elétrons através da transição da banda de condução para a banda de valência. Na literatura, encontra-se designado o comprimento de onda máximo das bandas de emissão de algumas nanoestruturas de Te1D (Tabela 8), porém não há evidências sobre a origem da luminescência em nanoestruturas de Te1D.

Os espectros de fotoluminescência obtidos das soluções de Te1D, sempre indicam uma banda emissão larga e forte na região do azul-violeta. A excitação ocorre em duas bandas largas centradas em 280 nm e 350 nm. Figura 61, ilustra-se o espectro de excitação, seguido da deconvolução das bandas de emissão da amostra de CTAB1000.

Tabela 8 - Comparação entre morfologias de nanoestruturas de telúrio versus banda de emissão.

Morfologia	Banda de Emissão (nm)	Referência
Nanofios	334; 397; 460; 507	92
Nanofios ultrafinos	411; 433; 452	141
Nanobastões	405; 426	142
Nanotubos	456; 496	143
Nanofios de telúrio	407, 429, 464, 494	Presente trabalho

Figura 61 - Espectro de excitação e de emissão (deconvoluído) de CTAB-1000



As nanoestruturas encontradas em CTAB exibem, geralmente, na forma de fios finos e alongados. Os nanobastões de telúrio preparados por Li et al. (2008)¹⁴² em CTAB, exibem bandas de emissão (405 e 495 nm) similares às presentes neste trabalho. Contudo, verifica-se a presença de outras bandas convoluídas na banda de emissão, o que poderia sugerir a mistura de outras estruturas de Te1D na solução coloidal.

5.1.5 Propriedades não lineares de telúrio unidimensionais (Resultados preliminares)

As medidas das propriedades não lineares de terceira ordem foram realizadas empregando-se a técnica de varredura-Z com laser de Nd:YAG, cujos fótons tem energia de 2,34 eV (532 nm) e pulsos de 80 ps. Como demonstrado nas seções anteriores, as soluções coloidais de nanoestruturas de Te1D exibem duas bandas de absorção intensas na região do UV-Vis correspondentes as transições da VB3 → CB1 (Banda I: 3–6 eV) e VB2→ CB1 (Banda II – 0-3 eV). A energia do fóton do laser incidente encontra-se em ressonância com a Banda II e a energia correspondente para dois fótons (4,68 eV) está em ressonância com a Banda I.

Neste trabalho, apenas alguns resultados preliminares do estudo de não linearidade óptica de terceira ordem em nanoestruturas de Te1D serão demonstrados. Na literatura, o estudo de não linearidade com nanoestruturas 1D ainda é bastante escasso, embora alguns resultados promissores demonstrem uma grande aplicabilidade na área de limitação óptica^{10,144,145}. A limitação óptica em alguns deles é comparável ou melhor que os NTC's.

Nanocompósitos formados por nanobastões de telúrio sintetizados microbiologicamente com dimensões de 20 nm de diâmetro e comprimento de 1- 2 μm incorporados em uma matriz de poli (m-fenilenovinila-co-2,5-diocetoxi-fenilenovinileno – PmPV) foram avaliados como possíveis dispositivos de limitação óptica¹⁴⁴. Soluções de nanocompósitos de telúrio/PmPV dispersos em solvente de tolueno com 78,8 e 67% de transmitância em 532 e 1064nm, respectivamente, foram estudadas pela técnica de varredura-Z empregando laser de Nd:YAG com pulsos de 6 ns. Os autores encontraram valor de coeficiente de extinção não linear efetivo $N_{\text{eff}}^{532\text{nm}} = 144 \pm 14 \cdot 10^{-9} \text{ cm W}^{-1}$ e $N_{\text{eff}}^{1064\text{nm}} = 21 \pm 3 \cdot 10^{-9} \text{ cm.W}^{-1}$, embora tenha se observado um pequeno e negligenciável valor de coeficiente de absorção de dois fótons para a solução pura de PmPV, $\beta_{\text{eff}} = 0,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm. W}^{-1}$. Os autores atribuíram que o mecanismo primário de limitação óptica fosse devido ao espalhamento não linear através da formação de bolhas pelo solvente. Uma hipótese sugerida pelos autores seria que os nanobastões de Te1D absorvem a energia do fóton incidente e transferem a energia térmica para a vizinhança, que no caso é composta pela matriz polimérica de PmPV e o solvente de tolueno. O resultado é a formação de bolhas de gás com Te^0 sendo considerado núcleo. As bolhas formadas inicialmente sofrem expansão devido à grande diferença de pressão na interface vapor-solução e alcançam tamanhos comparáveis à escala do comprimento de onda do laser incidente. Desta forma, o conjunto bolhas formadas espalha o laser incidente e consequentemente reduz a transmissão óptica. Por outro lado, os nanobastões de Te1D poderiam ser ionizados diretamente pela alta intensidade do laser, formando microplasmas na matriz polimérica. A energia gerada pelas vibrações e subsequente quebra das ligações de Te^0 causa a transferência de energia para o polímero de PmPV, no qual então forma as bolhas por aquecimento. Em cada caso, uma rápida expansão dos microplasmas resulta na formação de centros espalhadores, seguidos pela atenuação do laser incidente.

Sandeep et al. (2010)¹⁰ estudou as propriedades de limitação óptica de nanobastões de telúrio sintetizados pela metodologia proposta por Lin et al. (2008) através da técnica de mistura de quatro ondas, no qual foi aplicado laser de Nd:YAG em 532nm e 1064 nm com pulsos de 7 e 9 ns respectivamente. O valor de coeficiente de absorção não linear por ADF encontrado foi de $\sim 3,8 \times 10^{-8} \text{ cm.W}^{-1}$ e $\sim 1,7 \times 10^{-8}$ para incidência do laser em 532 nm e 1064 nm respectivamente. Os

autores atribuíram ao processo de limitação óptica, devido os mecanismos de AS e ADF*, além de expressiva contribuição do espalhamento não linear.

Embora várias medidas envolvendo distintas formas de Te1D preparadas tal como descrito neste trabalho tenham sido realizadas, apenas os resultados que demonstraram reprodutibilidade são apresentados.

Nanobastões de Te1D com dimensões de ~500-700 nm de comprimento e 25 nm de diâmetro (Figura 62a-d) foram preparados pela síntese previamente descrita de BRIJ50. As distâncias interplanares avaliadas para Te1D através das imagens de HRTEM ((Figura 62e-f) correspondem à fase cristalina hexagonal (JCPDS 36-1452) com parâmetros de cela de 0,59; 0,32 nm e 0,40 nm relativo aos planos [001] e [101] e [100], respectivamente.

Na Figura 63a encontra-se a curva de absorção normalizada de BRIJ 50 o qual exhibe as Bandas I e II, centradas em 270 e 600 nm respectivamente. Em 532 nm o coeficiente de absorção linear é de $\alpha=2,44 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas de varredura-Z foram realizadas variando-se a intensidade de pico do laser incidente através da amostra (Figura 63). O registro das curvas de absorção não linear de BRIJ 50 apresentou um comportamento reversível dos mecanismos de absorção saturada para absorção de dois ou mais fótons à medida que a potência do feixe foi intensificada. Devido os pulsos serem na ordem de picosegundos, a contribuição dos efeitos térmicos e de espalhamento por formação de bolhas são negligenciáveis. A contribuição para o “switching” ou da reversibilidade do perfil da curva da absorção não linear poderia ter origem de processos eletrônicos tais como a distorção da nuvem eletrônica produzida pelo campo óptico.

Figura 62 - a) e b) FEG-SEM c) TEM de campo claro d) TEM de campo escuro e) e f) HRTEM de BRIJ50

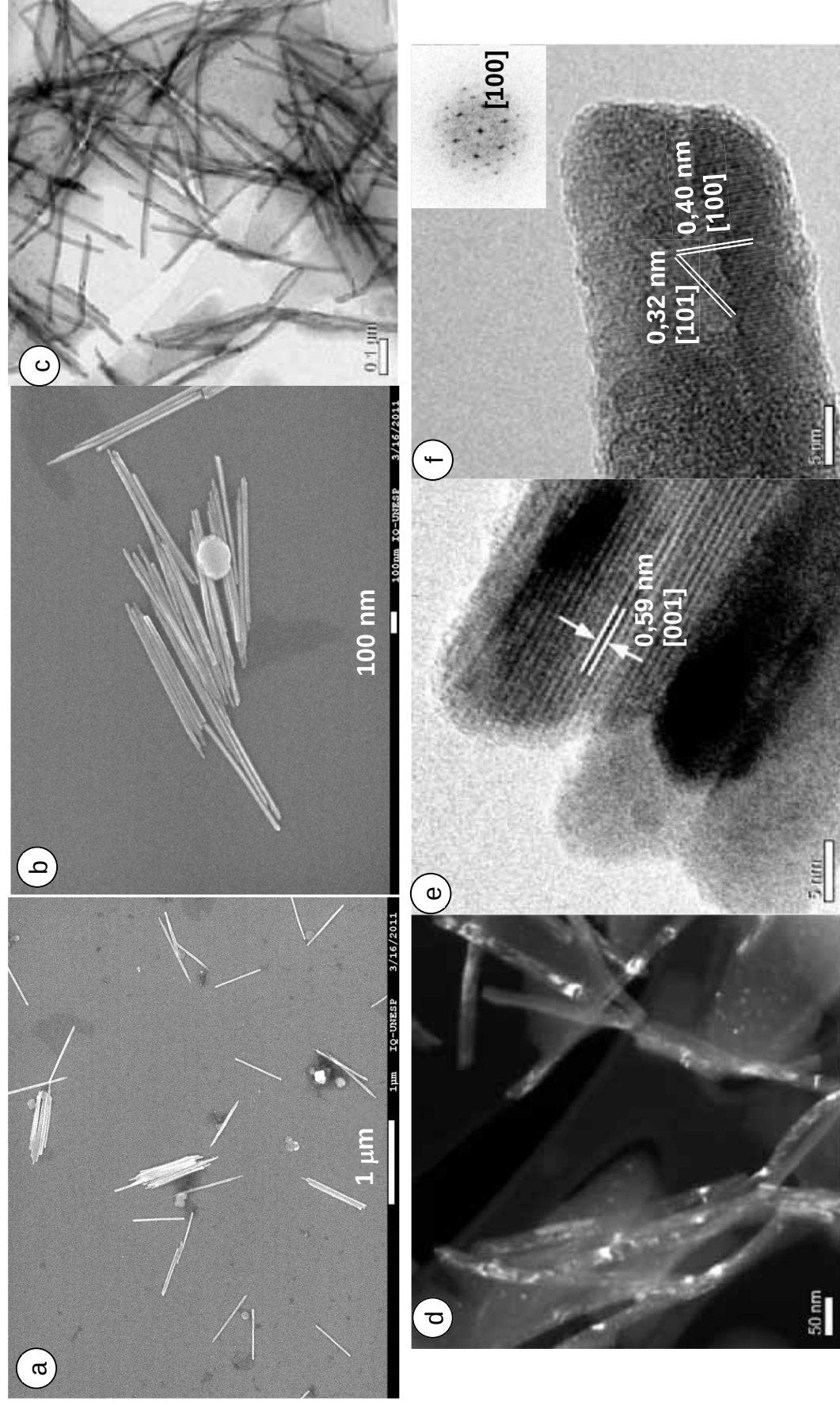
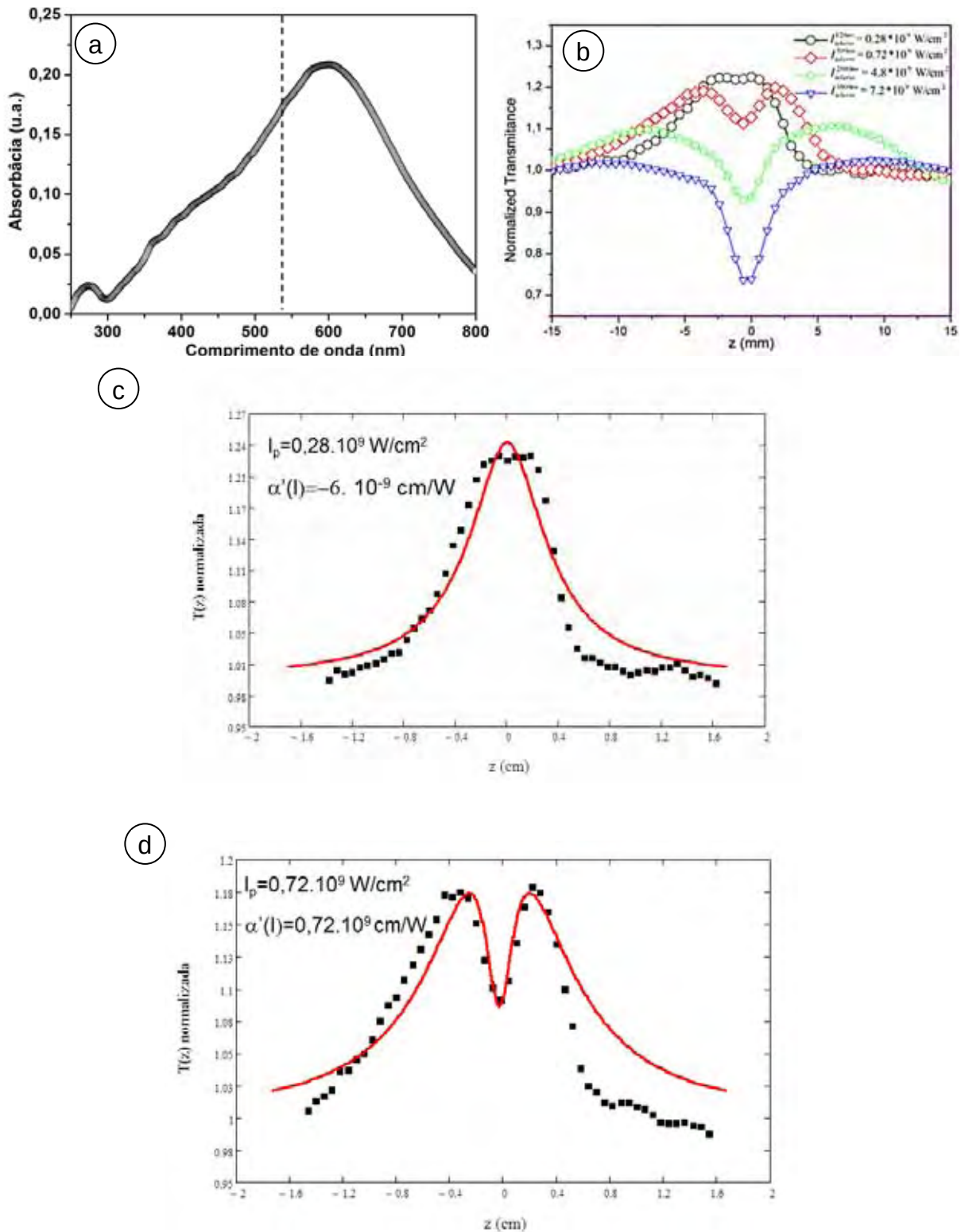
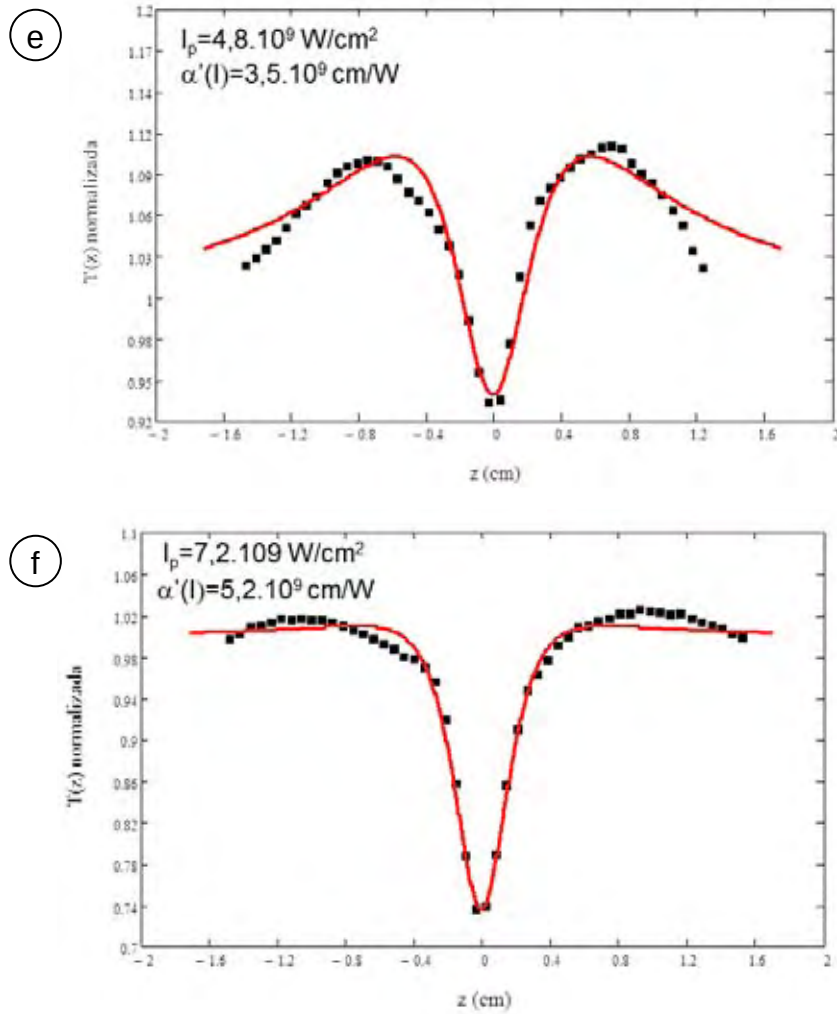


Figura 63 - a) Espectro de absorção UV-VIS e b) medida de varredura-Z no modo fenda aberta para as nanoestruturas de Te1D de BRIJ50 c) a f) As curvas tracejadas em preto representam os dados experimentais obtidos nas medidas de varredura-Z no modo de fenda aberta e a linha sólida em vermelho consiste do ajuste teórico para a determinação do coeficiente de absorção não linear (β) variando-se a intensidade de pico (I_p).





As curvas tracejadas em preto na Figura 63c-f representam os dados experimentais obtidos nas medidas de varredura Z no modo de fenda aberta e a linha sólida em vermelho consiste do ajuste teórico para a determinação do coeficiente de absorção não linear $\alpha'(I)$. Este ajuste matemático foi realizado incorporando-se fenomenologicamente a soma dos coeficientes de AS e ADF, dando ao final um coeficiente de absorção total:

$$\alpha'(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta \cdot I \quad (\text{Equação 32})$$

onde o primeiro termo descreve a absorção não linear negativa tal como a AS, e o segundo termo descreve a absorção não linear positiva tal como ASR e/ou ADF. Na determinação de $\alpha'(I)$, α_0 é o coeficiente de absorção linear, I é a intensidade do laser, I_s é a intensidade de saturação e β é o coeficiente de absorção não linear positivo.

O fato inédito deste estudo, primeiramente está no uso de pulsos na ordem de picosegundos, menor que o descrito na literatura (nanosegundos), de forma que os eventos observados podem ser atribuídos a processos eletrônicos, tal como mencionado anteriormente. Observa-se que com baixos valores de I_p , ocorre o evento de AS até então não retratado na literatura. Nos fundamentos da técnica de varredura-Z descrito na seção Técnicas Experimentais deste trabalho, encontra-se em detalhe toda a parte teórica sobre o processo de absorção saturada. No caso de um semiconductor, este processo pode ser interpretado como saturar o estado excitado com a promoção de elétrons para a banda de condução. A saturação da absorção ocorre quando o tempo entre os pulsos é menor ou igual ao tempo de relaxação dos elétrons na banda de condução. Nesta condição, o semiconductor não mais absorve a radiação enquanto permanece no estado excitado. Isso provoca um aumento da transmitância normalizada próximo da região de $z=0$ (foco do feixe/intensidade de frente de onda máximo). Este processo é muito importante para modo de chaveamento passivo ou Q switching de lasers, por exemplo, na geração de pulsos curtos (na ordem de nanosegundos). Ainda, absorvedores saturáveis são também úteis para dispositivos de filtros não lineares.

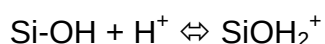
O limiar entre a absorção saturada e a ocorrência de absorção saturada reversa é baixo ($I_p = 0,72 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$), e quando a intensidade de pico é praticamente dobrada, ocorre a mudança do comportamento. Esta mudança foi observada por Elim et al. (2006)¹⁴⁶ para nanobastões de ouro e atribuída a absorção de portadores livres e/ou a formação de centros fortemente espalhadores devido a vaporização de partículas pelo laser. Ou seja, além do primeiro estado excitado (S_1), outros estados excitados de maior tempo de vida (S_2) passam a ser populados. O equilíbrio entre a população do estado excitado de maior tempo de vida e o estado fundamental é tal que o tempo de relaxação induz a despopulação de S_2 . Isso provoca uma diminuição da transmitância e como consequência um pequeno vale surge (curva na forma de um “M”) em concorrência à absorção saturada. A partir de um limiar de intensidade de pico apenas o processo de absorção de dois ou mais fótons passa a ser o evento dominante. Desta forma, devido ao pequeno valor de *bandgap* do telúrio (0,33 eV) espera-se que a população de níveis excitados de tempo de vida longo seja conseguida com baixos valores de intensidade de pico. Embora haja processos de absorção de dois ou mais fótons, os valores de ΔT não ultrapassam 10% da transmitância e isso não é suficiente para a aplicação destes

materiais como limitadores ópticos como descrito na literatura^{144,145}. Cabe aqui novamente destacar que isso seria válido para experimentos realizados com laser de pulsos na ordem de picosegundos, onde os efeitos térmicos não são pronunciados.

Um fato interessante dos resultados já abordados na literatura é que a forma e tamanho do telúrio parecem influenciar na reprodutibilidade. Neste trabalho, por exemplo, muitas formas de nanoestruturas Te1D obtidas desde, nanofios, nanofilamentos, e aglomerações do tipo “vassouras” não apresentaram reprodutibilidade de sinal de varredura-Z. Apenas nanobastões rígidos de comprimento e espessura próximos aos obtidos por Sandeep et al. (2010)¹⁰ e Curran et al. (2010) são descritos apresentarem absorção não linear^{144,145}. Mais estudos devem ser realizados para melhor compreensão da influência do tamanho das nanoestruturas de Te1D nas propriedades ópticas não lineares.

5.1.6 Auto organização de nanoestruturas 1D

Estruturas auto-organizadas de nanoestruturas de Te1D foram depositadas espontaneamente e de forma macroscopicamente homogênea na superfície dos frascos de vidro soda lime que preservavam a maioria das soluções de F68 e em algumas de BRIJ. Ambos surfactantes são não-iônicos, de forma que a adsorção na superfície do vidro de sílica soda lime poderia ser interpretada da seguinte forma: As soluções de nanoestruturas de Te1D geralmente apresentam valores de pH ácido (~3,5) e isso poderia promover a polarização da superfície da sílica:

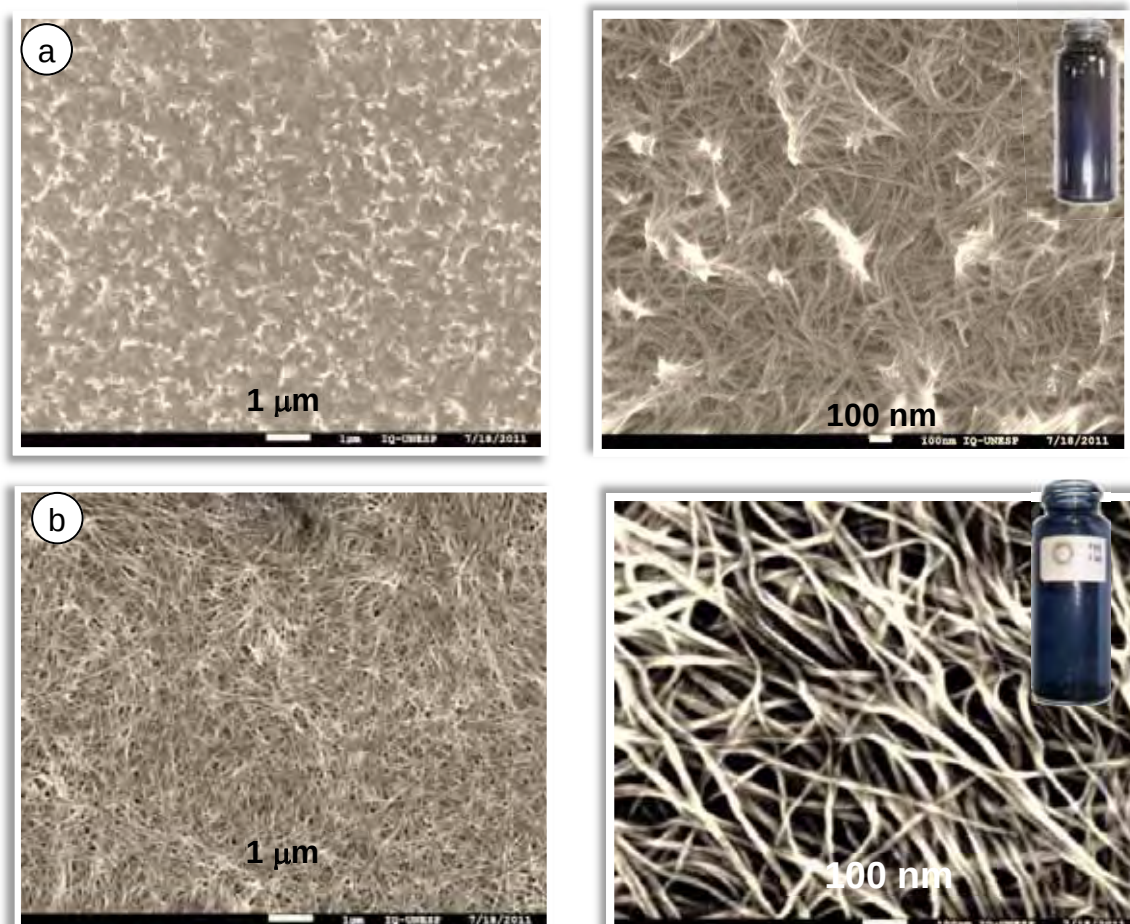


Considera-se que as nanoestruturas de Te1D sejam protegidas pelos surfactantes de F68 e BRIJ na forma de bicamadas. Estas bicamadas seriam formadas pela interação hidrofóbica das partes apolares das moléculas de surfactantes, de modo que as partes hidrofílicas estariam tanto em contato com solvente quanto com os planos de crescimento anisotrópico do telúrio.

No primeiro estágio, a interação entre a molécula do surfactante e a superfície da sílica poderia ser dada por ligações fracas do tipo van der Waals e, então, é determinada principalmente pelo HLB dos protetores de colóides. F68 e BRIJ apresentam valores de HLB intermediários em relação aos outros surfactantes estudados neste trabalho, que correspondem nos valores de 29 e 17, respectivamente. Devido à polarização da superfície da sílica, a parte hidrofílica é

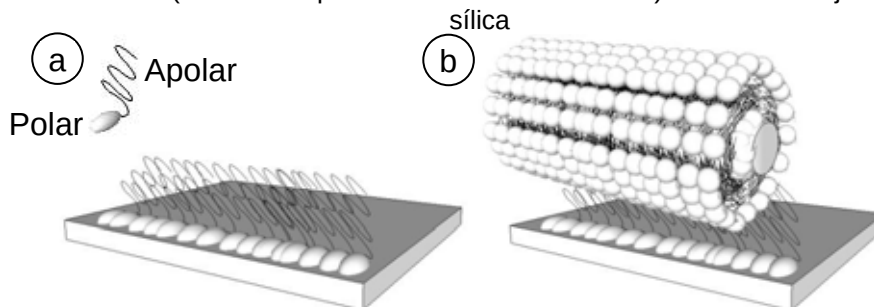
fortemente atraída e a cadeia alquílica da parte hidrofóbica é deslocada para fora da superfície (Figura 64a).

Figura 64 – Auto organização de nanoestruturas de Te1D depositados na parede dos recipientes de vidro soda lime obtidas pelas soluções de a) BRIJ 50 e b) F68 50



Com essa organização na superfície da sílica, haverá uma tendência da cadeia alquílica em adsorver o arranjo de bicamada do surfactante das nanoestruturas de Te1D, a fim de se agregar e diminuir a energia livre. A energia livre poderia ter contribuições devido à entropia do sistema e da adquirida relacionada à exposição dos grupos hidrofóbicos ao solvente Figura 64b).

Figura 65 - a) interação de moléculas de surfactante na superfície da sílica b) interação de nanoestruturas de Te1D (revestidas por bicamada de surfactante) com a o arranjo dos surfactante na sílica



Surfactantes iônicos tais como CTAB e SDS não apresentaram esta propriedade de auto-organização. Isto poderia ser devido à repulsão eletrostática entre as nanoestruturas de Te1D suficientemente grande para impedir processos de agregação por polarização. P123 também não exibe a formação de estruturas auto-organizadas. Embora seja um surfactante não iônico, o HLB é muito baixo (~ 8) que poderia impedir que o grupo hidrofílico PEO (polioxoetileno) fosse muito suscetível à polarização da superfície da sílica.

5.2 Nanopartículas magnéticas

Soluções coloidais estáveis de nanopartículas de maghemita foram obtidas com sucesso pelo método de coprecipitação em meio básico, seguido pela oxidação de magnetita por aeração. O sólido marrom avermelhado obtido foi purificado e redisperso em água, o qual também apresentou alta suscetibilidade à magnetização (Figura 66).

Figura 66 - Fotografia da suspensão de nanopartículas magnéticas de maghemita suspensas em água e atraídas por um ímã

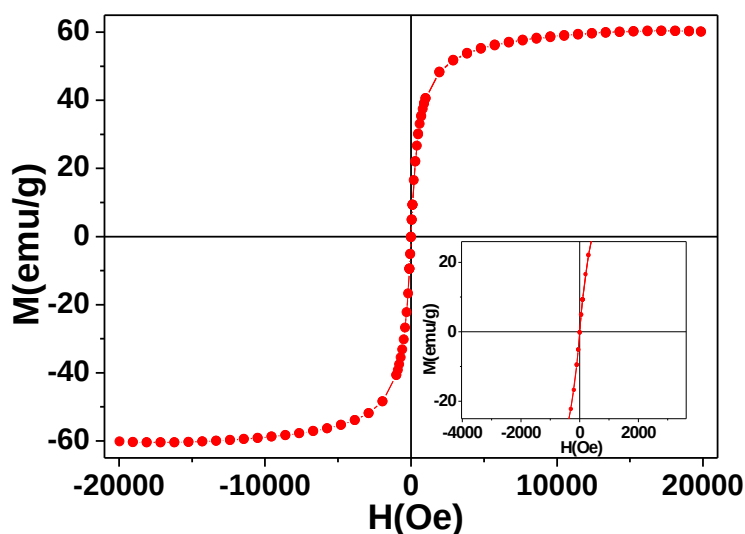


5.2.1 Caracterização magnética das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A magnetização das nanopartículas de maghemita foi completamente reversível, demonstrado pela ausência de histerese à temperatura ambiente (Figura 67). As nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exibem superparamagnetismo à temperatura

ambiente, onde o tempo de relaxação (tempo médio que uma partícula leva para passar de um estado de equilíbrio a outro momento magnético) é menor que o tempo de uma medida. Devido ao tamanho da partícula magnética, esta é considerada um monodomínio que gira ao longo do processo magnetização-desmagnetização.

Figura 67 - Curva de histerese das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O inset da figura demonstra a ausência de histerese, confirmando o perfil superparamagnético.



A magnetização de saturação para as nanopartículas de maghemita foi de 60 emu/g. A diminuição da magnetização de saturação com a diminuição do tamanho da partícula em relação aos valores obtidos quando em bulk (~ 80 emu/g), ocorre independente da rota de síntese e é um dos problemas mais controversos em nanopartículas magnéticas. A justificativa que se tem dado refere-se aos efeitos de superfície, tais como desordenamento dos spins causado pela competição de interações antiferromagnéticas dos átomos mais internos⁶⁴.

5.2.2 Caracterização das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @citrato e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @SiO₂

5.2.2.1 Difração de raios-X pelo método do pó

A maghemita é um sólido com estrutura periódica tridimensional e apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso defeituosa. Sua estrutura cristalina é caracterizada por uma rede cúbica de face centrada de íons O^{2-} nos vértices e íons Fe^{3+} localizados, teoricamente, em posições octaédricas e posições tetraédricas, na proporção 2:1, respectivamente¹⁴⁷. O difratograma de raios X das

partículas de maghemita exibe um padrão de reflexão característico da estrutura espinélio onde se observam os picos de reflexão (110) (220), (311), (400), (422), (511) e (440) (JCPDF, ficha nº 25-1402).

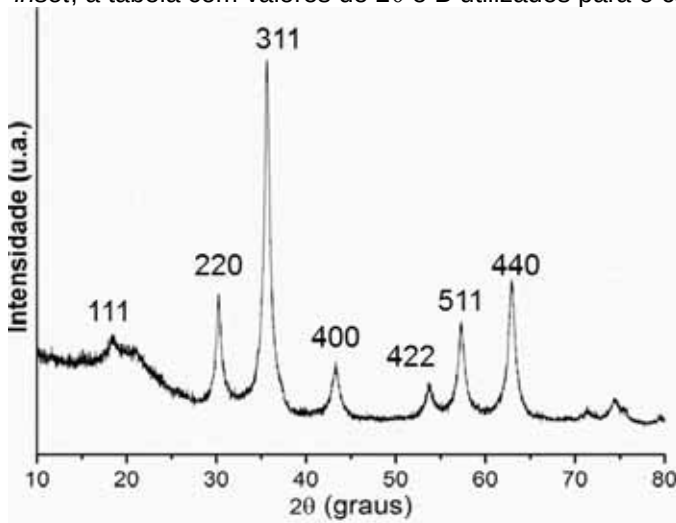
A equação de Scherrer relaciona a largura do feixe difratado à largura à meia altura do pico de maior intensidade e com as dimensões dos nanocristalitos.

$$d = \frac{0,9 \lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad (\text{Equação 33})$$

onde $B = B^2_{\text{amostra}} - B^2_{\text{padrão}}$; 0,9= fator de correção que leva em conta a forma das partículas; $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ (comprimento de onda da radiação $K\alpha$ da fonte de Cu); θ_B = ângulo de Bragg (2θ); B = valor da largura à meia altura do pico da amostra; $B^2_{\text{padrão}}$ = valor da largura à meia altura do pico do padrão de silício ($2\theta=28,4327$).

Utilizando-se a relação de Debye-Scherrer, e a largura à meia altura do pico de maior intensidade (3 1 1), foi possível calcular o diâmetro médio dos domínios cristalinos das partículas de maghemita sintetizadas.

Figura 68 - Difratograma de raios-X das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtido pelo método do pó. Em *inset*, a tabela com valores de 2θ e B utilizados para o cálculo dos domínios cristalinos da maghemita



Valores de 2θ e B utilizados no cálculo do tamanho médio dos domínios cristalinos das partículas de maghemita

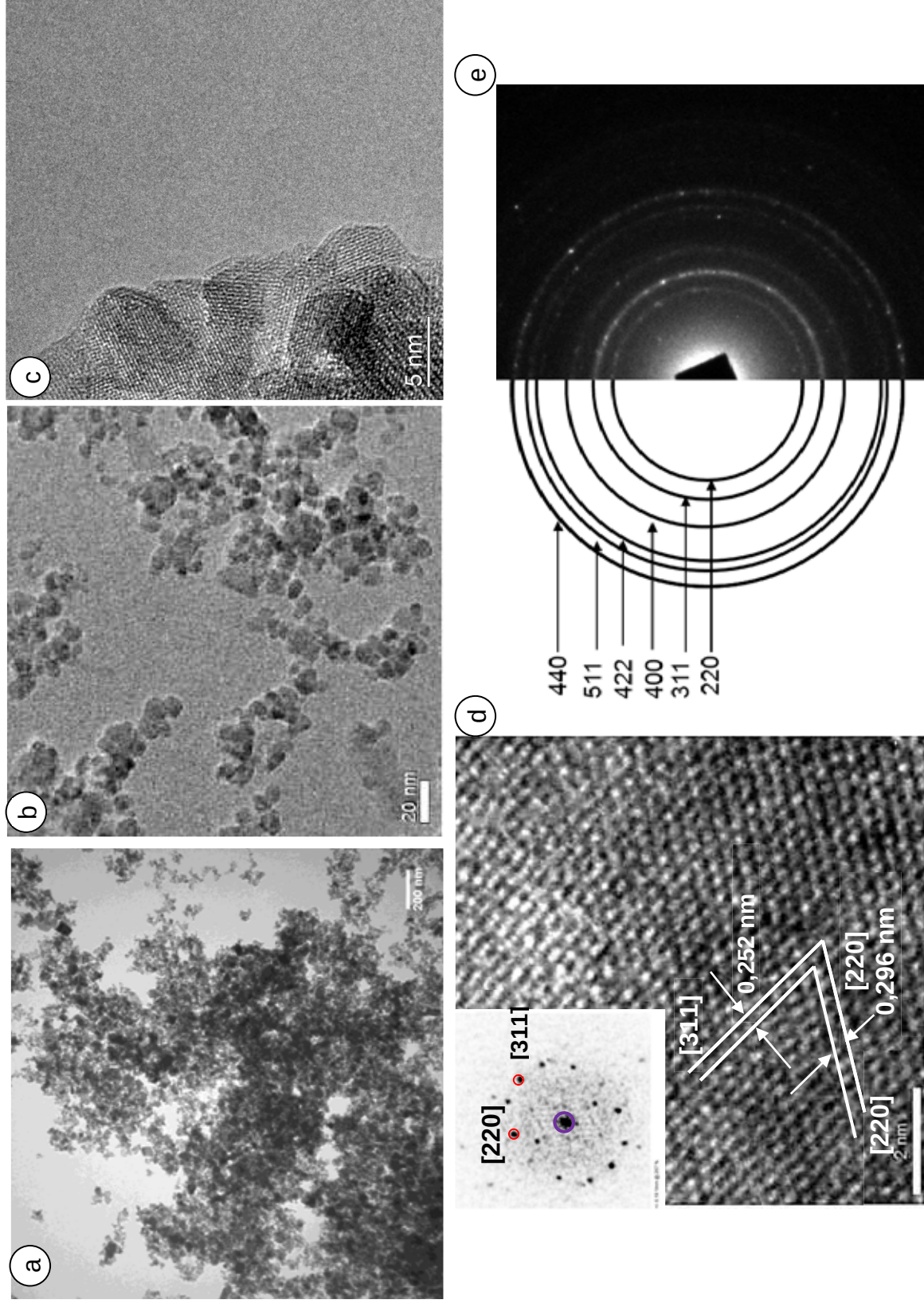
	2θ (graus)	B (graus)
Silício	28,4318	0,1977
Maghemita	35,6203	0,7200

O diâmetro dos domínios cristalinos das partículas de maghemita encontrado foi de 11,4 nm.

5.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia de TEM e HRTEM (Figura 69) mostram uma similaridade com os resultados de difração de raios-X. As nanopartículas apresentam-se esféricas e com diâmetro médio estimado de 11,5 nm.

Figura 69 – a) e b) Imagens TEM c) e d) imagem HRTEM e) SAED das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

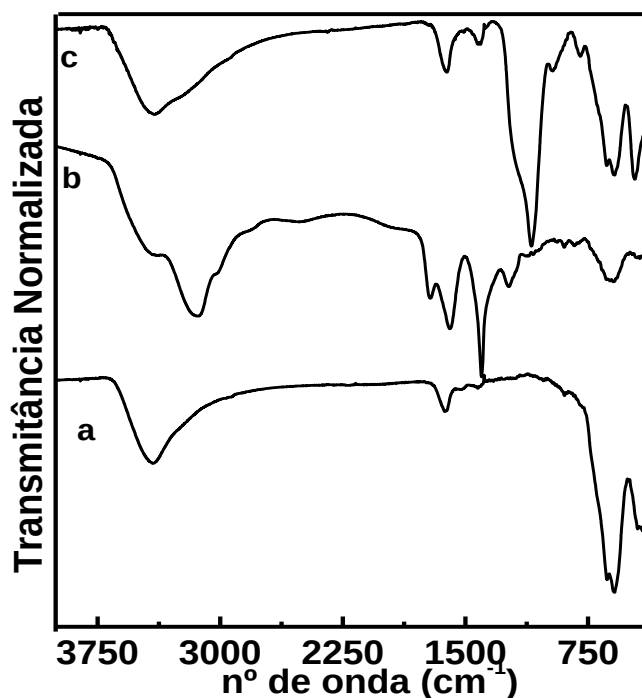


A informação estrutural das nanopartículas de maghemita também foi obtida através das medidas de HRTEM (Figura 69c-f). Os planos cristalinos característicos da estrutura de espinélio inverso da maghemita foram designados através do tratamento das imagens com a função de transformada de Fourier. As distâncias interplanares de 0,296 e 0,252 nm correspondem aos planos 220 e 311 respectivamente. Através do padrão de SAED (Espectroscopia por difração de elétrons) é possível identificar, praticamente, todos os planos observados na difração de raios-X o que revela a correlação das técnicas na confirmação estrutural da maghemita.

5.2.2.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho médio

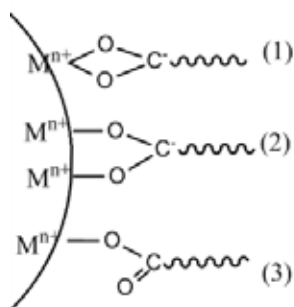
O espectro vibracional das nanopartículas de maghemita (Figura 70a) está associado com os modos de vibração de grupos ferroxila¹⁴⁸. Em 583 e 684 cm^{-1} , a forte banda de absorção se refere às ligações Fe-O/Fe-O-Fe. A banda em 1633 cm^{-1} refere-se à $\delta\text{H-OH}$ água, associada geralmente com a água de hidratação.

Figura 70 - Espectros FTIR para a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @citrato c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ SiO_2



A banda larga em 3412 cm^{-1} pode ser atribuída à $\nu\text{O-H}$ da água de cristalização e de hidratação, além da hidroxila presente Fe-OH. Uma banda de baixa intensidade é observada em 1132 cm^{-1} , a qual está associada com a formação de complexos de hidróxido de ferro ($-\text{FeOH}/\text{Fe-OH-Fe}$). A adsorção de citrato sobre a superfície da nanopartícula de maghemita pode ser explicada pela presença de dois

dubletos pronunciados relacionados às bandas de $\nu_a(\text{COO})$ em 1589 cm^{-1} e ao $\nu_s(\text{COO}^-)$ em 1400 cm^{-1} . Essas duas bandas revelam a presença de dois grupos carboxilatos não equivalentes e o modo como estão coordenados à nanopartícula de maghemita pode ser calculado a partir da diferença do deslocamento dessas bandas¹⁴⁸. As diferentes formas de coordenação estão representadas abaixo.



A coordenação bidentada (1), no qual ambos os oxigênios do grupo carboxilato estão ligados a um simples íon metálico, pode ser evidenciada quando a diferença exibida entre as duas vibrações varia entre $40\text{-}70\text{ cm}^{-1}$. Na coordenação em ponte (2), no qual os dois átomos de oxigênio são ligados a íons metálicos vizinhos, a diferença de frequência é da ordem de $140\text{-}170\text{ cm}^{-1}$. As maiores diferenças de frequências são observadas para coordenação monodentada (3) ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$) onde apenas um átomo de oxigênio é ligado ao metal. A diferença das frequências entre $\nu_a(\text{COO})$ e $\nu_s(\text{COO})$ nas nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @citrato equivale a 195 cm^{-1} , o que sugere que o grupo carboxilato esteja coordenado na forma de ponte.

A banda em 1237 cm^{-1} pode ser designada à $\delta(\text{O-C-O})$ dos grupos carboxilas. A banda centrada em 1712 cm^{-1} indica ainda a presença de COOH não dissociados, sugerindo que nem todos os carboxilatos se coordenam na superfície da nanopartícula magnética.

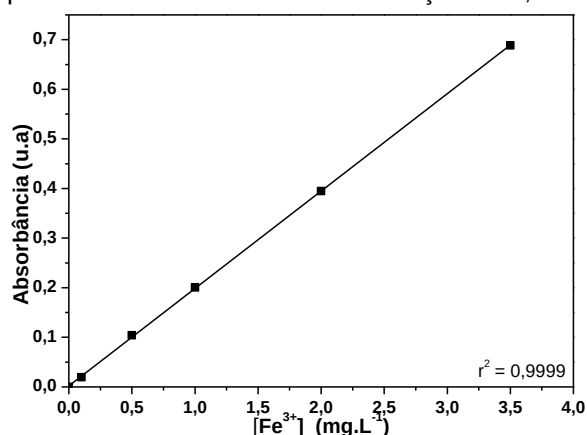
O recobrimento de citrato foi utilizado como uma etapa intermediária para o revestimento de sílica. A funcionalização com citrato previne a aglomeração das nanopartículas de maghemita ao atravessar o pH característico do ponto isoelétrico (pH $\sim 6,8$) da maghemita. Nesta faixa de pH, o revestimento pelas moléculas de citrato rende carga negativa à superfície das nanopartículas devido à ionização parcial da função carboxilato não ligada à nanopartícula. O recobrimento de citrato ainda inibe a transformação de fase do óxido para hidróxidos a altos valores de pH, visto que o óxido de ferro, é uma substância fracamente básica e anfótera. O

recobrimento da nanopartícula de maghemita por sílica pode ser confirmado pela presença da intensa banda em 1094 cm^{-1} . As bandas na região entre 1090 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referem-se ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. A banda em 1094 cm^{-1} é atribuída à presença de tetraedros distorcidos de SiO_4 , enquanto que a de 1180 cm^{-1} é atribuída à ocorrência de tetraedros perfeitos de SiO_4 ¹⁴⁹. A pequena banda em 956 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Si-O de silanóis e indica a condensação incompleta da rede de sílica. A banda de baixa intensidade em 800 cm^{-1} é atribuída ao ν_s (Si-O-Si). O ombro localizado em 970 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação Si-OH de silanóis. A banda em 460 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da ligação Si-O-Si, mais precisamente do tipo *rocking* dos átomos de oxigênio perpendicularmente ao plano da ligação Si-O-Si e juntamente com as bandas de 800 cm^{-1} , 1094 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} evidenciam a formação da rede de sílica na superfície da nanopartícula de maghemita pelo processo sol-gel.

5.2.2.4 Cálculo da concentração de nanopartículas magnéticas na suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas

A determinação da concentração de nanopartículas é bastante importante para o estudo posterior das propriedades ópticas não lineares. A suspensão coloidal das nanopartículas de maghemita foi caracterizada quanto ao teor de ferro pelo método colorimétrico de ortofenantrolina. Através de medidas espectrofotométricas no comprimento de onda de 546 nm , plotou-se uma curva de calibração (Figura 71) de absorbância pela concentração do complexo de ferro $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ de soluções padrão.

Figura 71 - Curva padrão para determinação do teor de ferro pelo método da ortofenantrolina. A curva apresenta alto coeficiente de correlação de 0,9999



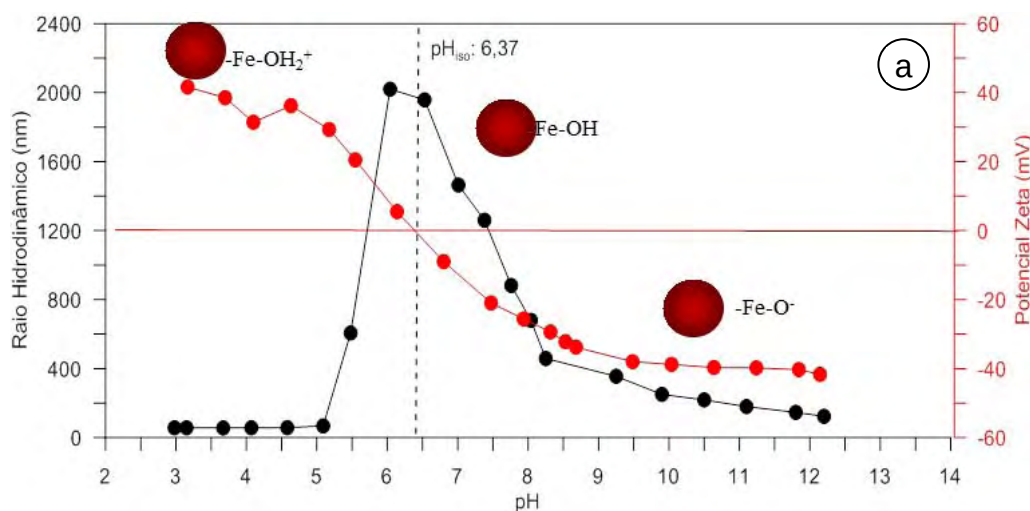
Assim, a concentração estimada de nanopartículas de maghemita na suspensão coloidal foi de $0,0059 \text{ g.mL}^{-1}$ de solução. Considerando-se que as partículas magnéticas são esféricas e de diâmetro de 11,5 nm foi possível estimar a concentração de partículas de maghemita na suspensão coloidal. O valor encontrado foi de $1,65 \cdot 10^{15}$ partículas/mL.

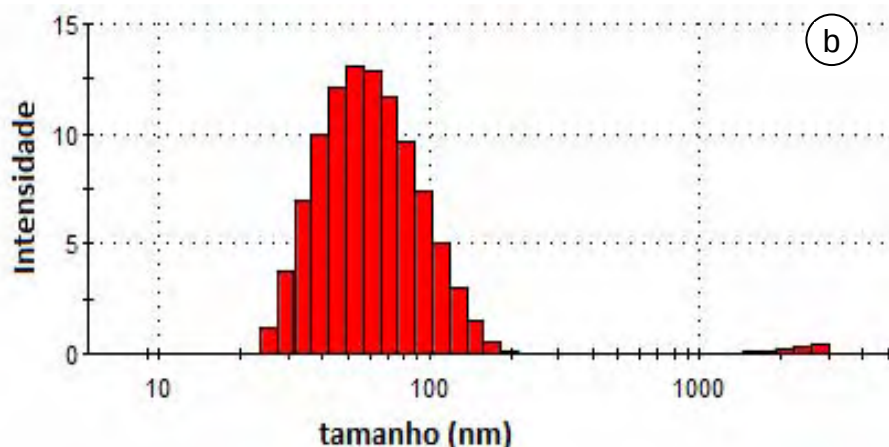
5.2.3 Estabilidade coloidal da suspensão de nanopartículas de maghemita

Na Figura 72, ilustra-se a titulação do ζ e das medidas de raio hidrodinâmico das nanopartículas de maghemita variando-se o pH da suspensão coloidal. A suspensão coloidal apresenta ζ de +41mV em pH= 3,5, o que encontra-se dentro da faixa de estabilidade coloidal. Suspensões coloidais são consideradas estáveis quando estas apresentam valores de ζ superiores a + 30 mV e inferiores a -30 mV¹⁵⁰.

O raio hidrodinâmico das nanopartículas de maghemita encontra-se próximo a 56 nm com índice de polidispersão de 16,1% em pH=3,5. Geralmente, o método de coprecipitação produz grãos de magnetita com média faixa de dispersão de tamanho.

Figura 72 - a) Variação do Potencial zeta e do Raio hidrodinâmico das nanopartículas em relação ao pH do ferrofluido b) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no ferrofluido iônico

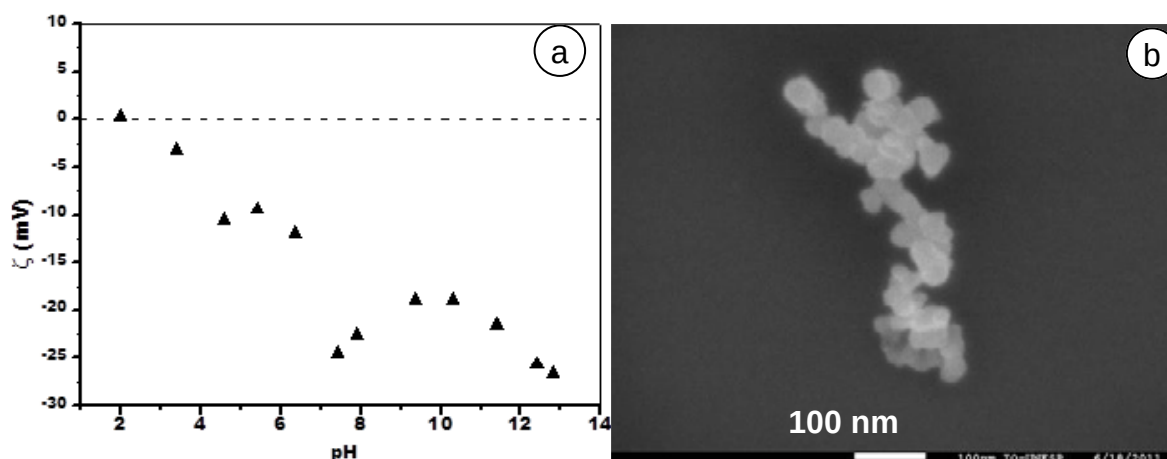




O óxido de ferro é um material anfótero. Na faixa de pH ácido ($\text{pH} < 6,3$), a nanopartícula encontra-se positivamente carregada, devido a existência de grupos ferroxilas protonadas em sua superfície (Fe-OH_2^+). A repulsão eletrostática da dupla camada elétrica da superfície da nanopartícula inibe a formação de agregados, o que resulta nos pequenos valores de raio hidrodinâmico. Próximo ao $\text{pH}=6,37$, a ferroxila é totalmente deprotonada e o potencial zeta encontra-se igual a zero, indicando o ponto de carga nula ou ponto isoelétrico. Em contrapartida, o raio hidrodinâmico aumenta abruptamente. Este aumento deve-se à ausência de mecanismos de repulsão eletrostática que iniba a agregação das nanopartículas, levando-as à coalescência. A adição de base promove o carregamento da superfície novamente. Acima de $\text{pH} > 6,3$, a ferroxila apresenta-se desprotonada (Fe-O^-) e a superfície adquire carga negativa. Consequentemente, o raio hidrodinâmico volta a diminuir, de modo que ocorre novamente o fenômeno de repulsão eletrostática entre as nanopartículas e inibição da agregação.

Na imagem de microscopia de FEG-SEM da Figura 73b, observa-se uma aglomerado de partículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, com diâmetro entre 15-20 nm. O revestimento por sílica sobre a superfície da nanopartícula magnética pode ser evidenciado pela mudança do potencial de carga nula para $\text{pH}=2$, como visto na Figura 73a. O ponto isoelétrico da sílica amorfa é próximo de $\text{pH}=2-3$ e acima deste pH ela se encontra negativamente carregada¹⁵¹.

Figura 73 - Curva de titulação do potencial zeta com o pH da suspensão e b) imagens de FEG-SEM das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$



5.3 Caracterização dos luminóforos emissores na região do infravermelho e visível

5.3.1 Caracterização dos luminóforos emissores na região do infravermelho

5.3.1.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho médio e Espectroscopia de Espalhamento Raman

A maioria dos modos de vibração da molécula de 2-tenoiltrifluoroacetona são ambos ativos no infravermelho quanto no Raman. A molécula de TTA exibe tautomerismo ceto-enólico e pode existir na forma de confôrmers. A TTA possui dois grupos substituídos na posição β , com características estéricas, eletrofílicas e efeitos de ressonância distintas.

Modos de vibração $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ¹⁵²

Os modos de vibração do anel de tenoil encontram-se, geralmente, acoplados com os modos de vibração do “anel” enólico. Entre $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ relatam-se bandas correspondentes às vibrações de $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$. Estas bandas se modificam bastante quanto à posição bem como a forma, quando o critério de avaliação é a quelação do íon de neodímio em relação ao ligante livre. Pela Figura 74b, nota-se a

drástica mudança das bandas. O modo de vibração $\nu_s\text{C}=\text{O}$ aumenta de intensidade relativa, observando entretanto um alargamento da banda convoluída devido à presença das bandas em 1504 e 1513 cm^{-1} referente ao $\nu_a\text{C}=\text{C}-\text{C}$. Observa-se aumento da intensidade relativa das bandas de 1414 e 1452 cm^{-1} no complexo de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em relação ao ligante puro. Estas bandas correspondem ao $\nu_a\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ acoplado à δOH . As bandas de 1087, 1065 e 1018 cm^{-1} relacionam-se às vibrações do grupo tienil e deslocam-se para maiores frequências no complexo de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Isto poderia ser um indicativo da diminuição das distâncias de ligação devido ao efeito quelato. O efeito quelato é proporcionado pela complexação dos ligantes de β -dicetona ao íon de neodímio, de modo que o anel de tienil, rico em elétrons, seria atraído para próximo ao centro coordenante.

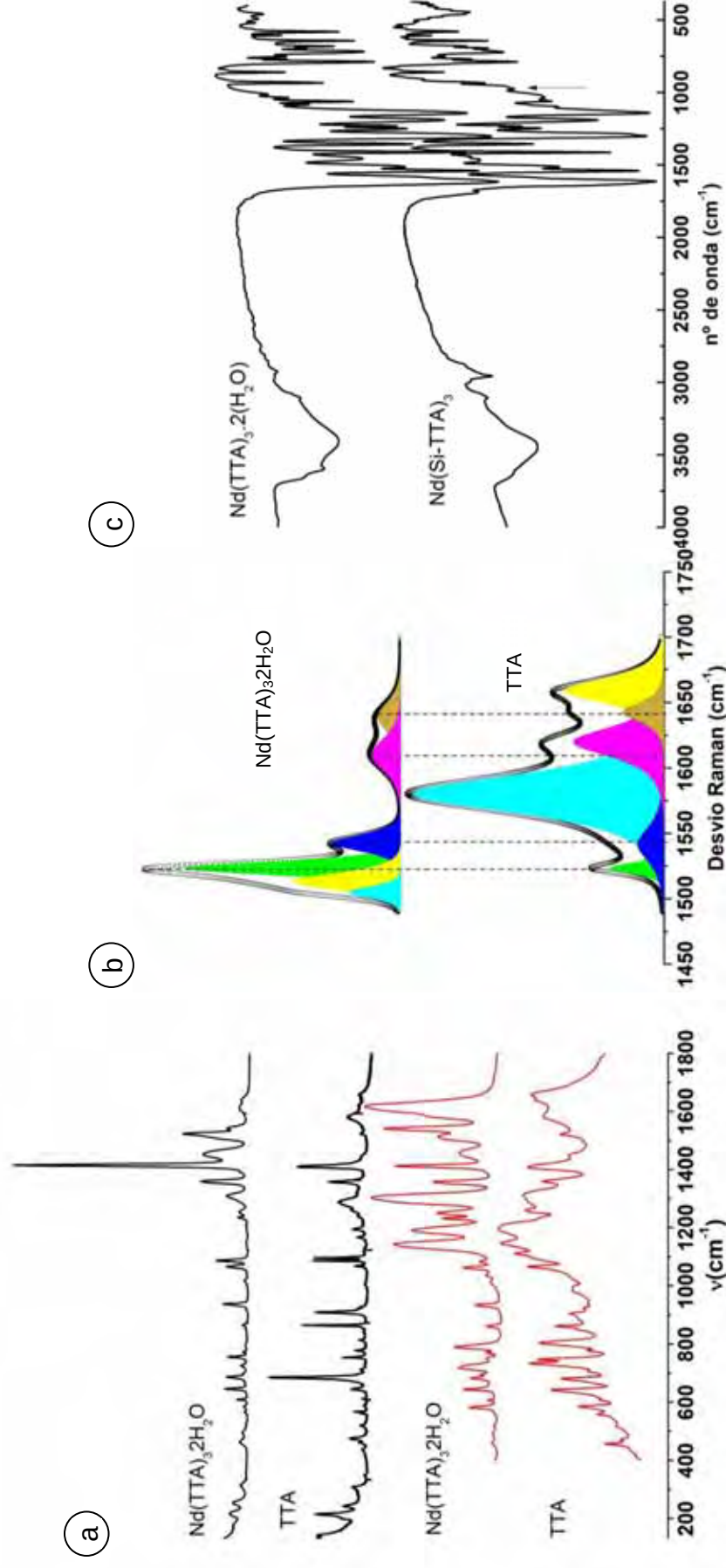
Modos de vibração CF_3 ¹⁵²

Observa-se o aumento da intensidade da banda de 608 cm^{-1} . Esta banda está relacionada com a deformação para dentro do plano do anel do grupo de tiol, acoplada com a deformação assimétrica do grupo CF_3 . Três bandas situadas entre 1200 a 1340 cm^{-1} são distinguidas no complexo de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com deslocamento para maiores frequências. Elas correspondem aos modos vibracionais de $\nu\text{C}-\text{CF}_3 + \delta\text{CH}\alpha + \nu\text{C}-\text{S}$ (1234 cm^{-1}); $\delta\text{OH} + \nu\text{C}-\text{CF}_3 + \delta\text{CH}\alpha + \nu\text{C}-\text{thiol}$ (1254 cm^{-1}) e a $\delta\text{OH} + \nu\text{C}-\text{CF}_3 + \nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}-\text{tionil}$ (1287 cm^{-1}).

O espectro do complexo sililado de $\text{Nd}(\text{TTA}-\text{Si})$ pouco se difere do espectro de infravermelho do complexo não sililado de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, nota-se a presença das bandas características de grupos hidrocarbonetos na região entre 2900-2800 cm^{-1} relacionadas ao $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ e $\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ em alcanos referente ao à porção alquílica do grupo propiltrietoxisilano.

As ligações do alcóxissilano também podem ser atribuídas pela sobreposição e alargamento de bandas convoluídas na região entre 1000-1100 cm^{-1} e uma banda fina de média intensidade centrada em 450 cm^{-1} , as quais se referem ao estiramento $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ e δ do tipo rocking dos átomos de oxigênio perpendicularmente ao plano da ligação $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Estas bandas são indícios que o processo de hidrólise e condensação parcialmente ocorreu com os grupos metoxi do alcóxissilano após a preparação do complexo.

Figura 74- Espectros de FTIR (vermelho) e espectros de Espalhamento Raman (preto) de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) Deconvolução em bandas gaussianas da região entre 1450-1700 do espectro de Raman de TTA e $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ c) espectros de FTIR de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{TTA}-\text{Si})$



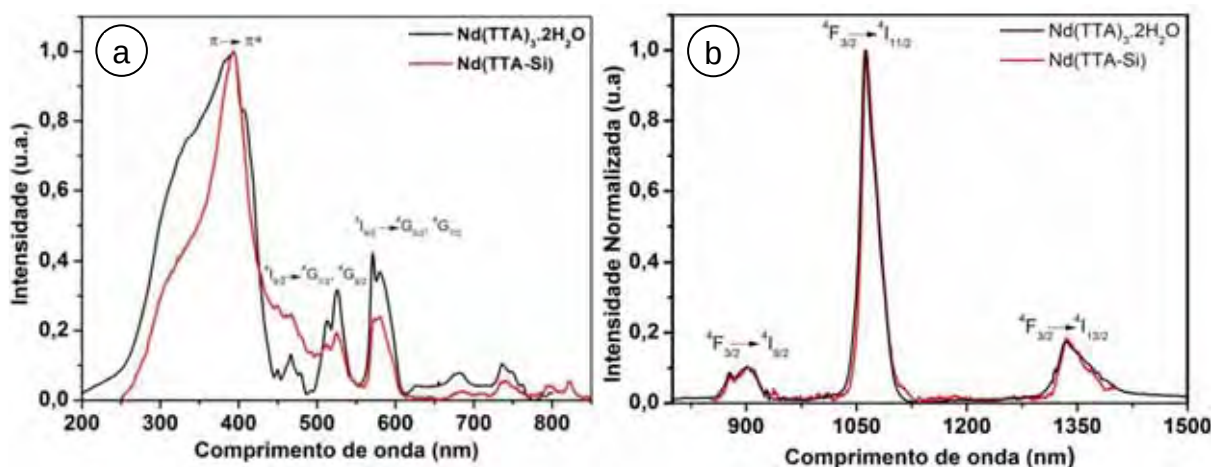
5.3.1.2 Espectroscopia de Luminescência

O espectro de excitação evidencia duas bandas de absorção bastante intensas na região do UV, com $\lambda_{\text{max}} = 275$ e 344 nm. As bandas localizadas nesta região são comuns na classe de ligantes β -dicetonas e refere-se a uma transição $\pi-\pi^*$ associado com a conjugação da ligação dupla. No espectro de excitação ainda se observa bandas nas regiões entre 560 - 610 nm e 495-540 nm correspondentes às transições intraconfiguracionais do íon neodímio atribuídas às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, respectivamente.

A complexação do ligante de TTA sobre o íon neodímio é explicada pela coordenação dos seis átomos de oxigênio que se organizam octaedricamente sobre o íon trivalente do lantanídeo. Por sua vez, o íon usa orbitais híbridos d^2sp^3 para formar seis ligações com os vizinhos mais próximos, gerados pela hibridização dos orbitais $5d_{x^2-y^2}$, $5d_{z^2}$, $6s$, $6p$, $6p$ e $6p$. Os orbitais do íon lantanídeo avaliados para se ligarem com os elétrons π do orbital ligante dos átomos de oxigênio são os orbitais vazios $5d_{xz}$, $5d_{yz}$ and $5d_{xy}$ ¹⁵³.

Os espectros de emissão na região do infravermelho foram obtidos excitando-se o complexo de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{Si-TTA})$ em 393 nm. No espectro de emissão, nota-se a presença de três bandas localizadas entre 870–920 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), 1061nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) e 1320–1390nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), características das transições do íon neodímio.

Figura 75- Espectros de a) excitação e b) emissão de $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{Si-TTA})$



5.3.1 Caracterização dos luminóforos emissores na região do visível

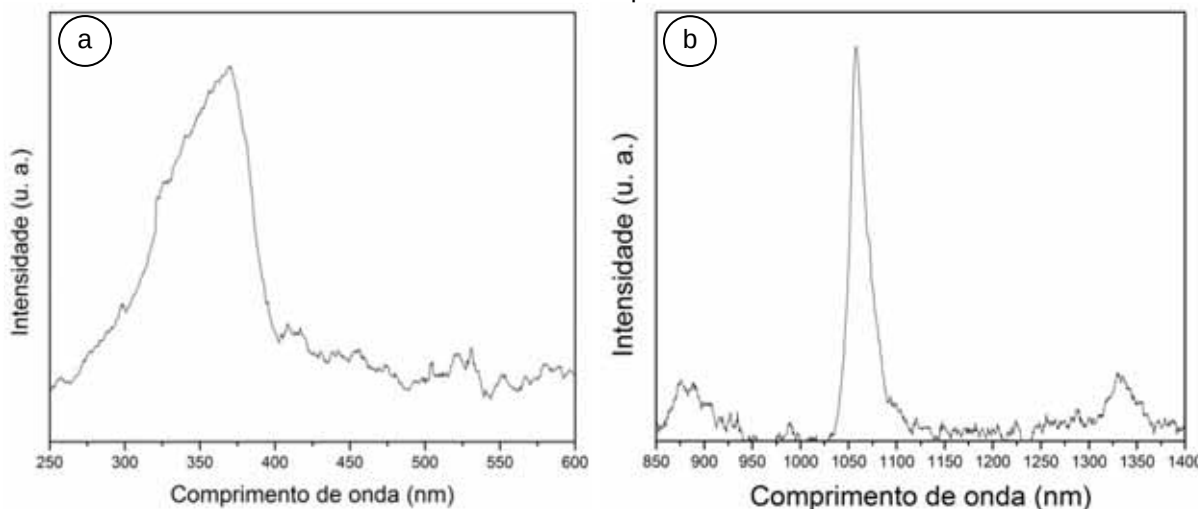
A caracterização do complexo de $\text{Eu}(\text{Byp-Si})(\text{TTA})_3$ encontra-se no Anexo 1.

5.4 Caracterização do nanocompósito magneto-luminescente

A ancoragem do complexo de Nd(Si-TTA) foi exaustivamente realizada em várias tentativas utilizando-se de estratégias visando a condensação das ligações alcoxisilanos sobre a superfície da nanopartícula magnética. Entretanto, em nenhuma delas foi possível observar indícios através de FTIR ou ATR-FTIR de que de fato houvesse ocorrido a ligação covalente do complexo na superfície da nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$. Este mesmo complexo foi ligado sobre a superfície de nanopartículas de sílica mesoporosas, as quais foram sintetizadas via técnica de *spray* pirólise de domínio do Grupo de Materiais Fotônicos. Nestas nanopartículas foi possível observar a luminescência característica do íon neodímio (

Figura 76). Especula-se que a nanopartícula magnética poderia degradar o complexo de Nd(Si-TTA).

Figura 76 - a) espectro de excitação monitorando-se a emissão em 1060 nm e b) espectro de emissão com excitação em 370 nm para Nd(Si-TTA) ancorado na superfície de nanopartículas de sílica mesoporosa.



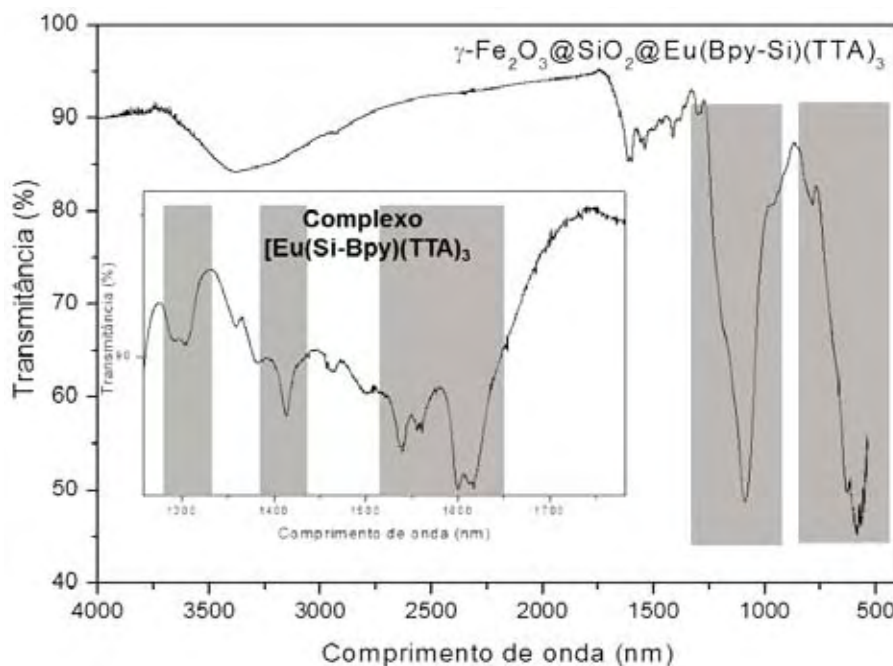
O complexo sililado $\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ foi ancorado com sucesso na superfície da nanopartículas magnética $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ e a suas propriedades ópticas são demonstradas nos tópicos que se seguem.

5.4.1 Caracterização estrutural de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$

No espectro vibracional das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ associados com complexo de $\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ (Figura 77) pode se verificada a presença das ligações de estiramento simétrico e assimétrico Si-O-Si localizados entre 1000-1100 cm^{-1} . Um pequeno ombro localizado em 970 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento

da ligação Si-OH e a região entre 1630 e 1550 cm^{-1} atribui-se absorção das bandas relacionadas ao complexo de európio sililado ($\nu\text{C=O}$ dicetona, $\nu(\text{C=C})$ anel de arilas e $\nu(\text{C=N})$ anel de bipyridina), em 1414 cm^{-1} $\nu(\text{C-O}$ dicetona), em 1320 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$ anel de bipyridina¹⁵⁴. Em 583 e 684 cm^{-1} , a forte banda de absorção se refere às ligações Fe-O/Fe-O-Fe de maghemita.

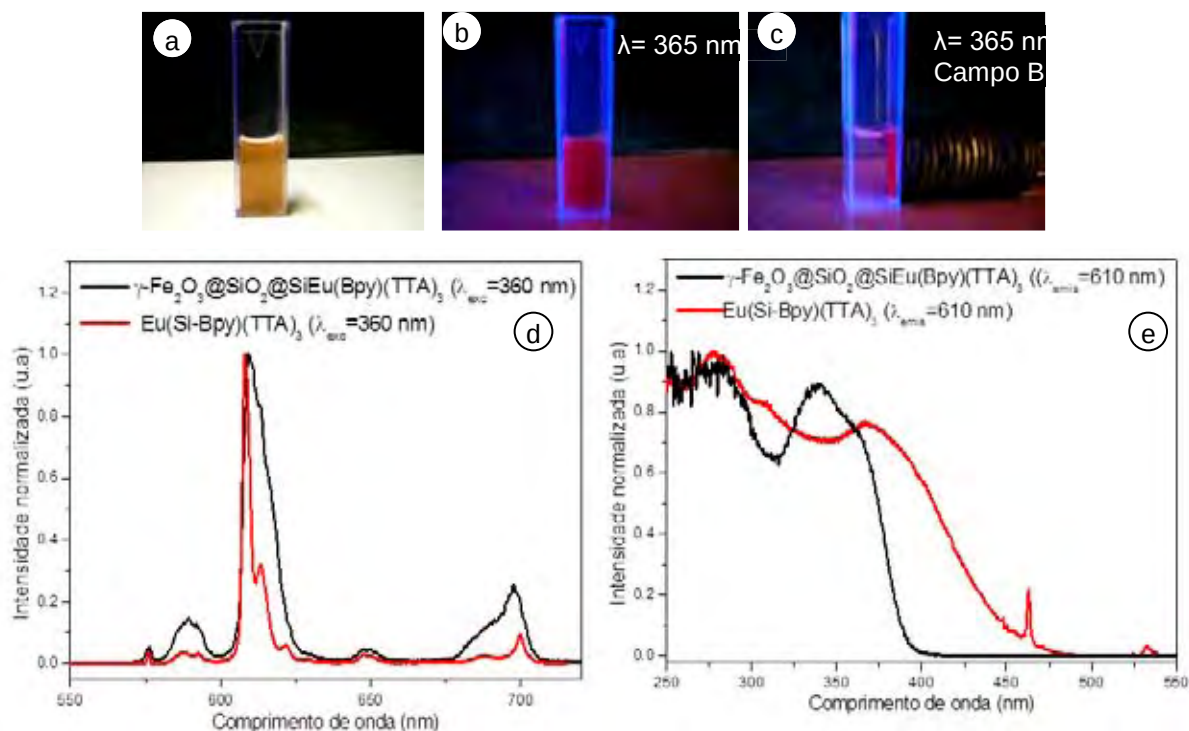
Figura 77 - Espectro de ATR-FTIR do complexo de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$



5.4.2 Espectroscopia de Luminescência

A banda proeminente em ambos espectros de emissão do complexo puro e da nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ ocorre em 611 nm e se refere à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Esta banda, também denominada hipersensível, deve-se à transição eletrônica de dipolo eletrônico forçado. Quando o íon Eu^{3+} encontra-se coordenado em sítios que possuem centro de inversão, esta transição é estritamente proibida e não ocorre com grande intensidade devido à regra de seleção de dipolo elétrico ou de Laporte. Por outro lado, se o sítio ocupado apresenta centro de inversão, a transição $^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_1$ é proeminente e deve-se à transição permitida por dipolo magnético. No complexo de $\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ esta banda ocorre em 590 nm. Em ambos espectros apresentados na Figura 78, a banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ocorre com maior intensidade em relação às demais, sugerindo um ambiente de coordenação ausente de centro de inversão.

Figura 78 - Nanocompósito de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Eu(Bpy-Si)}$ a) sob luz branca b) luz com $\lambda = 365\text{ nm}$ e c) sob ação do campo magnético externo e luz com $\lambda = 365\text{ nm}$ d) espectros de excitação e e) espectro de emissão de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{@Eu(Bpy-Si)(TTA)}_3$ (preto) e complexo puro Eu(Bpy-Si)(TTA)_3 (vermelho)



A intensidade da região relacionada com a transição de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm) é regida pela simetria local na qual o Eu^{3+} está ligado. Quando há centro de inversão esta transição encontra-se proibida pela regra de Laport e a intensidade da transição pode, por vezes, ser observada, contudo, apresenta-se extremamente fraca. Em vidros e em compostos tendo estrutura polimérica ou contendo moléculas distribuídas de várias conformações levemente diferentes, 2 ou mais sítios ligantes de metais geram bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ bastante próximas em energia para serem resolvidos em componentes distintos. Segundo Bunzli (1989)¹⁵⁵, quando uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ típica apresenta uma intensidade acentuada e pequeno valor de largura a meia altura ($\sim 1,9\text{ cm}^{-1}$), isto reflete a presença de apenas um ambiente químico para o íon Eu^{3+} . Por outro lado, um composto com a natureza polimérica ou apresenta vários sítios muito similares, uma banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com largura a meia altura $> 10\text{ cm}^{-1}$ é encontrada. Nos espectros da Figura 78d, o grande valor de largura a meia altura ($> 30\text{ cm}^{-1}$) sugere que o complexo encontra-se em um ambiente de coordenação de natureza polimérica. Isto poderia corresponder às cadeias de siloxano (Si-O-Si) que revestem a superfície da nanopartícula magnética e na qual o

complexo sililado encontra-se ligado. A presença dessa banda sugere a presença de pelo menos um sítio ausente de centro de inversão.

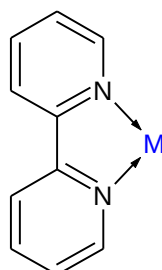
A baixa intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650 nm) tanto no complexo puro ou ligado na superfície da nanopartícula deve-se à natureza da transição que é geralmente proibida por dipolo e quadrupolo elétrico e também por dipolo magnético. A transição de dipolo elétrico induzido $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é atribuída pela banda localizada em 690 e 702 nm e apresenta intensidade relativa maior no complexo ligado na superfície da nanopartícula magnética em relação ao complexo puro. Esta transição é proibida e é sensível a efeitos do ambiente químico. Sugere-se que na superfície da nanopartícula magnética, a presença de defeitos contribua para uma baixa simetria. Isto poderia relacionar com o aumento da intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ¹⁵⁶.

5.4.2.1 Efeito Antena

Através do espectro de excitação monitorado em 611 nm ($^7F_2 \rightarrow ^5D_0$) pode-se confirmar o efeito antena do ligante sobre as transições do íon európio, o qual é representado na **Figura 78e**. Pode-se observar duas bandas largas relacionadas à transição transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis da 2,2 bipyridina em 280 nm e em 335 e 365 nm (convoluída) atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel de tenoil e de β -dicetonas (C=O), respectivamente. Acredita-se que o estado triplete de uma β -dicetona seja associada com uma estrutura birradicalar formada pela separação de dois elétrons de uma ligação dupla. Estes elétrons desemparelhados repelem-se mutuamente, os quais tendem-se a se rearranjar tão distantes quanto permitido pela ressonância, em um sistema conjugado que contribua para a menor energia do estado triplete¹⁵³. Dois mecanismos de transferência de energia do estado triplete para o íon lantanídeo são considerados: a) o mecanismo de Dexter (mecanismo de troca) - o qual considera a transferência de dois elétrons e requer um bom overlap entre os orbitais do ligante (doador) e do metal (aceptor) b) o mecanismo de Förster (puramente dipolo-dipolar) - o qual elucidava o acoplamento do momento dipolo associado com o estado triplete com o momento dipolo dos orbitais 4f. Ambos os mecanismos explicam o mesmo fenômeno, porém, devido à dependência da distância entre acceptor/doador, o mecanismo de Dexter opera a distâncias mais curtas que o momento dipolo, o qual é preferivelmente usado para explicar a

transferência de energia do ligante para o íon. Por outro lado, o mecanismo de Förster é comumente usado em processos de transferências de energia envolvendo metal-metal¹⁵⁷. Considerando a Teoria de Dexter, o overlapping entre os diferentes níveis de energia do nível ressonante de Eu^{3+} e o estado tripleto do ligante do TTA é um fator crítico para uma eficiente transferência de energia intramolecular. No complexo puro e dopado na superfície da nanopartícula magnética, o estado excitado singlete do TTA sofre uma transição não radiativa para o estado tripleto, o qual possui energia por volta de 20450 cm^{-1} . O nível ressonante $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} possui energia bastante próxima (17300 cm^{-1}) em relação ao estado tripleto de forma que a transferência de energia pode acontecer. Subsequente, a transição do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_n$, resulta nas emissões de linhas características do íon európio.

Embora o ligante seja geralmente usado para estabilizar íons metálicos macios, ligantes com dois ou mais átomos doadores são capazes de formar um anel quelato bastante estável com metais duros. A 2,2 bipiridina possui dois átomos doadores de nitrogênio separados por dois átomos de carbono, os quais formam anéis de 5 membros. Isto poderia justificar a estabilidade do complexo de $\text{Eu}(\text{Bpy-Si})$.



No complexo puro, o tempo de vida obtido ($\sim 0,5 \text{ ms}$) monitorando-se a banda de 611 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$), foi ligeiramente maior em relação ao tempo de vida do complexo ancorado na superfície da nanopartícula magnética ($\sim 0,40 \text{ ms}$), ambos ajustados em uma curva exponencial de primeira ordem.

5.4.3 Propriedades ópticas lineares de óxido de ferro

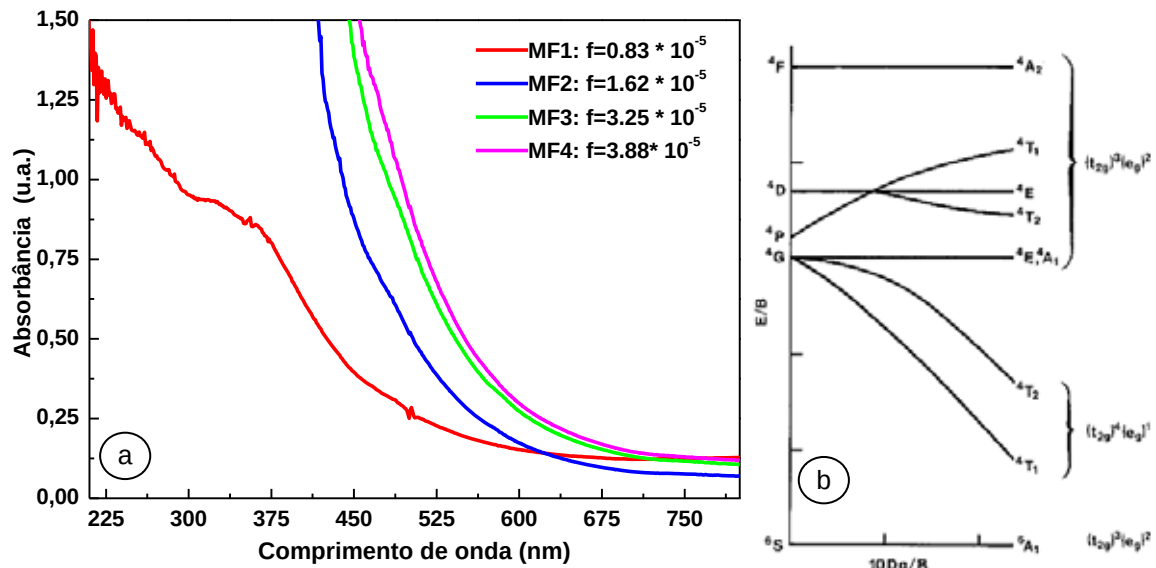
5.4.3.1 Absorção óptica linear

O fator de preenchimento (f) compreende a razão entre o volume ocupado pelas nanopartículas e o volume ocupado pela solução. A suspensão de nanopartículas de óxido de ferro foi diluída para os seguintes valores de f apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Concentração das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas medidas de óptica (não) linear

Amostra	% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (g/100 mL)	f ($\times 10^{-5}$)
MF1	0,004%	0,86
MF2	0,008%	1,62
MF3	0,016%	3,25
MF4	0,019%	3,88

Figura 79- a) Absorção das amostras MF1, MF2, MF3 e MF4 b) diagrama de Tanabe-Sugano para íon Fe^{3+}



Fonte: Shermann (1985)¹⁵⁸

A Figura 79 apresenta o espectro de absorção das amostras MF1, MF2, MF3 e MF4 e Segundo Shermann (1985)¹⁵⁸ e Cornell & Schwertmann (1996)⁶³ as transições eletrônicas que governam a região do ultravioleta-visível-infravermelho podem ter três origens:

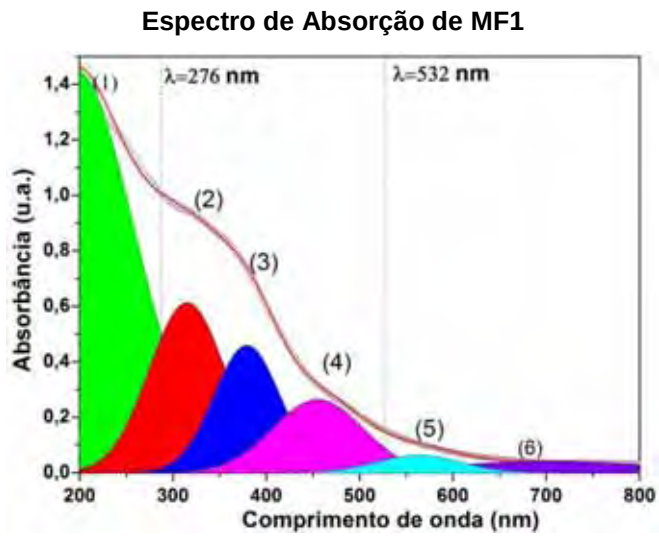
- 1) Transições eletrônicas do campo cristalino/ligante do íon Fe^{3+} (d^6)
- 2) Interações entre íons Fe^{3+} magneticamente acoplados
- 3) Transições por transferência de carga *ligante (oxigênio) – metal* da banda de valência (composta por orbitais antiligantes 2p do oxigênio – O2p) para a banda de condução (orbitais ligantes 3d do ferro – Fe3d).

Os estados eletrônicos do campo cristalino (d-d) para o íon Fe^{3+} da maghemita estão representados no diagrama de Tanabe-Sugano na Figura 79b. As transições entre os estados eletrônicos envolvem a excitação do nível fundamental ${}^6A_1$ (${}^6S$) para os níveis excitados ${}^4T_1$, ${}^4T_2$, ${}^4E$ e ${}^4A_1$ (${}^4G$); ${}^4T_2$, ${}^4E$ (${}^4D$); ${}^4T_1$ (${}^4P$) e ${}^4A_2$ (${}^4F$) (Figura 79b). Segundo a regra de seleção, todas as transições do estado fundamental (${}^6A_1$)

são proibidas por spin ($\Delta s = \pm 1$), pois todas envolvem uma mudança de 2 vezes no seu número de spin. Desta forma, poderia se esperar que estas transições ocorram em baixa intensidade. Entretanto, no caso da maghemita e em muitos óxidos de ferro, as transições proibidas do íon Fe^{3+} são relaxadas e estas acontecem com certa intensidade. A relaxação se deve ao acoplamento magnético entre íons Fe^{3+} vizinhos na estrutura cristalina. Quando excitados, uma mudança na multiplicidade de spin líquida resultante ocorre devido ao acoplamento magnético do par $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$. O acoplamento magnético formado no par $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, além de provocar a relaxação das regras de seleção, também provoca o surgimento de um novo tipo de transição, traduzida pela *excitação simultâneo dos dois centros* ($\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$) por um fóton. Estas excitações ocorrem em energias dadas aproximadamente pela simples soma de duas transições de campo ligante do íon Fe^{3+} , por exemplo: $2\ ^6\text{A}_1 \rightarrow \text{T}, \text{E}$

Tabela 10- Relação entre as transições de campo ligante e a posição relativa no espectro de UV-VIS da amostra MF1

Posição da banda (nm)		Transição
Experimental	Teórico*	
-	934	$^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$
699 (6)	666	$^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_2$
563 (5)	510	$2(^6\text{A}_1) \rightarrow 2(^4\text{T}_1)$
455 (4)	434	$^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{E}, ^4\text{A}_1$
379 (3)	370	$^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{E}$
315(2)	315	$^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$



Fonte: *Cornell & Schwertmann (1996)⁶³

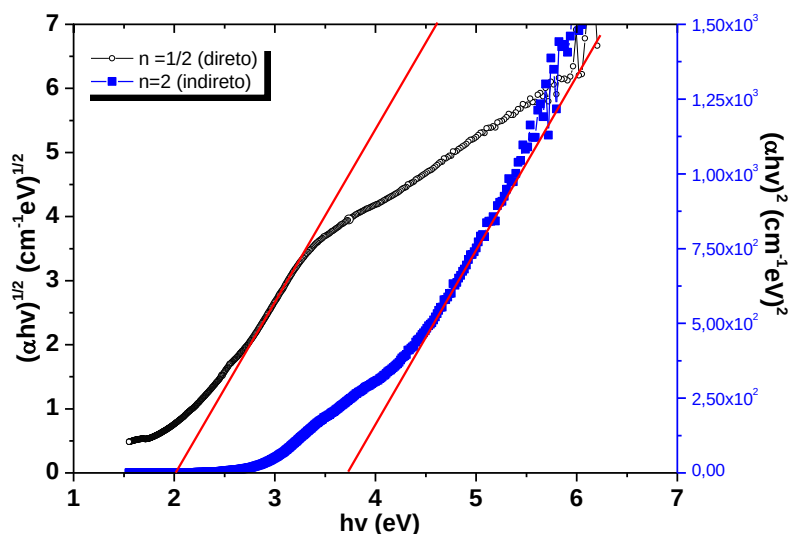
O espectro de absorção de MF1 foi utilizado para estimar a posição das bandas através da deconvolução de curvas gaussianas. Os valores encontrados são apresentados na tabela 8 e são próximos aos descritos por Sherman (1985) e Cornell & Schwertmann (1996)⁶³. Nas curvas de MF2-MF5 a concentração de nanopartículas de maghemita é muito alta e ocorre a saturação do detector para regiões do espectro abaixo de 450 nm, o que dificulta a distinção das transições eletrônicas.

As transições por transferência de carga ligante – metal, tal como dito anteriormente, estão relacionadas com a transição eletrônica da banda de valência **O2p** para a banda de condução dos orbitais ligantes 3d do Fe^{3+} – **Fe3d**. As transições por transferência de carga, envolvendo Fe^{3+} -O possuem alta intensidade e podem ser descritas pela teoria do orbital molecular. A diferença de energia entre o orbital ligante de mais alta energia (HOMO) e o orbital antiligante de mais baixa energia (LUMO) corresponde ao valor de band-gap. A transição correspondente à energia de band-gap de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é verificada para HOMO ($6t_{1u}$) $\rightarrow$ LUMO ($2t_g$), de onde se determinou que esta transição deve resultar em uma banda de alta intensidade centrada na região do ultravioleta próximo ($<270\text{ nm}$)¹⁵⁸. Na literatura, o valor encontrado para band-gap da maghemita é próximo a 2,03 eV. Baseado na relação de Tauc¹⁵⁹, uma fórmula empírica permite estimar a energia do *bandgap* óptico seja estimada:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 34})$$

Na equação acima, A é o parâmetro de probabilidade para a transição e que pode ser considerado constante para a faixa de frequência investigada, h é a constante de Planck, E_g é a energia do *bandgap* óptico e n é o número no qual caracteriza a tipo de transição. Para semicondutores, $n=2$ refere-se a transições permitidas diretas e $n=1/2$ para transições permitidas indiretas. Uma reta que extrapola a intercessão com a abcissa $(\alpha h\nu)^{1/n} \rightarrow 0$, representa o valor do *bandgap* óptico. O cálculo do *bandgap* considerando as duas situações foram estimadas para a amostra MF1, de onde foram encontrados os valores de 2,01 eV para transição permitida direta e 3,73 eV para transições permitidas indiretas (Figura 80).

Figura 80 - Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ para transição direta e indireta de nanopartículas de óxido de ferro



O valor do bandgap encontrado para a transição direta é próximo ao descrito na literatura⁶³.

Observou-se ainda que a faixa entre a borda da banda de valência e da banda de condução da maghemita encontra-se entre 580 nm - 620 nm onde, entretanto, muitas bandas associadas a transições d-d e de pares Fe^{3+} - Fe^{3+} limita a determinação das suas propriedades ópticas considerando-o portador de propriedades de um semiconductor intrínseco, ou seja, totalmente puro. Ainda, nanopartículas de maghemita apresentam deslocamento para o azul da sua borda de absorção¹⁶⁰, tal como evidenciado na Tabela 10. A banda de transferência de carga ligante-metal das nanopartículas de maghemita em MF1 está sobreposta por outras bandas tais como transições entre estados eletrônicos do campo cristalino (d – d) do íon Fe^{3+} e bandas referentes à excitação de pares Fe^{3+} - Fe^{3+} próximo à região UV próximo. Embora haja um aumento abrupto da intensidade abaixo de 300 nm (1), não é possível distingui-lo claramente das outras transições.

Acima da energia das transições de transferência de carga encontram-se as correspondentes transições dos orbitais Fe3d para os orbitais do tipo 4s e 4d do Fe^{3+} , as quais foram traduzidas como transições do metal-para-banda de condução¹⁵⁸.

5.4.4 Propriedades ópticas não lineares do óxido de ferro

As medidas das propriedades não lineares de óxido de ferro foram realizadas utilizando-se o comprimento de onda do laser incidente com energia do fóton 2,34

eV ($\lambda=532$ nm) a qual está em ressonância com as transições dos pares $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, de maneira que a energia de dois fótons correspondente da incidência do laser (4,68 eV) está em ressonância com as transições de transferência de carga ligante-metal ($\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$). O estudo das propriedades ópticas não lineares de óxidos de ferro vem indicando a possibilidade de se aplicar estes materiais em fotônica, principalmente em limitação óptica e chaveamento Kerr. Alguns trabalhos são destacados a seguir.

A literatura descreve estudos de medidas de suscetibilidade óptica não linear de terceira ordem em sua maior parte em ferrofluidos de magnetita e hematita, e em alguns casos de maghemita, as quais geralmente encontram-se revestidas com estabilizante. Os estabilizantes geralmente consistem de surfactantes, moléculas hidrofóbicas ou polímeros iônicos que recobrem a superfície das nanopartículas de óxido de ferro. Na literatura, comumente se encontra estudos de medidas de não linearidade de terceira ordem com insuficiente informação estrutural ou de composição das amostras, apesar de que já se tem descrito que a natureza do recobrimento possui grande influência nas propriedades não lineares dos óxidos de ferro. Recentemente, Espinosa et al. (2012)¹⁶¹ realizaram estudos de não linearidade óptica em ferrofluido surfactado comercial (Ferrotec®) contendo nanopartículas de magnetita. Os autores descreveram eventos de absorção por portadores de carga e absorção de dois fótons através de medidas de varredura-Z em fenda aberta com laser de pulsos de 17 ms (29,4 Hz), 100 ps (20 Hz) e 280 fs (3 e 10 KHz) em 532 nm, onde foi possível obter coeficientes de absorção não linear de 5,2 cm/W; $5,2 \times 10^{-8}$ cm/W; $2,2 \cdot 10^{-6}$ (10KHz) e $5,0 \cdot 10^{-7}$ cm/W (3KHz) respectivamente. Em pulsos na ordem de milissegundo, a literatura descreve grande contribuição de efeitos térmicos.

Valores de $\chi^{(3)}$ na ordem de 10^{-12} esu foram observados em filmes finos contendo nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 com tamanho entre 20-30 nm preparados pela metodologia sol gel. Colóides contendo nanopartículas de maghemita recobertas com DBS e dispersas em tolueno foram estudadas por varredura-Z¹⁶⁰ utilizando laser de pulsos de 15 ns em 1060 nm, onde obteve-se índice de refração não linear $n_2 \approx -10^{-14}$ cm²/W e coeficiente de ADF $\beta \approx 1 \cdot 10^{-9}$ cm/W. Os mesmos autores investigaram as propriedades não lineares com laser de baixa potência de He-Ne, onde foi possível encontrar $n_2 \approx -10^{-7}$ cm²/W. Entretanto a origem de suas propriedades não lineares foi relacionada a efeitos térmicos e de

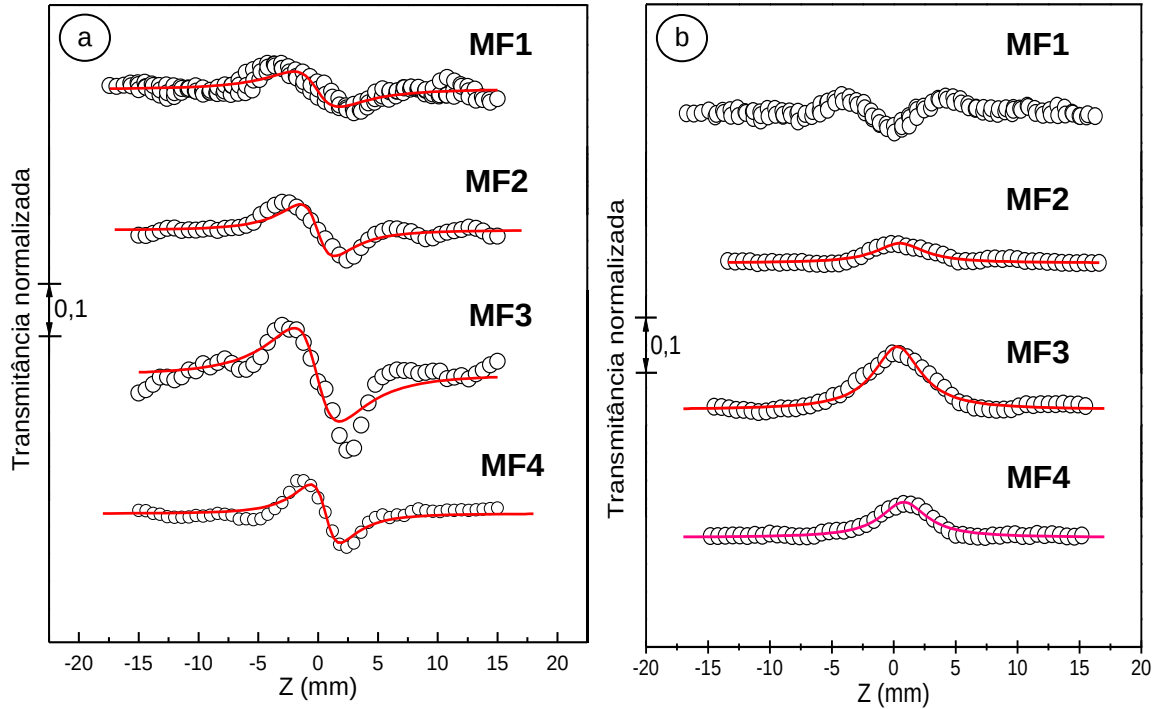
superfície¹⁶². Guo et al. (2000)¹⁶³ encontraram pela técnica de mistura de quatro ondas com laser Nd:YAG em 532 nm e pulso de 10 ns, valor de $\chi^{(3)}$ de $\approx 10^{-13}$ esu para nanopartículas de 4 nm de diâmetro. Nanopartículas de maghemita quando revestidos com DBS e CTAB em mesma concentração em relação às não revestidas, apresentaram valor de $\chi^{(3)}$ superior em 1 e 2 vezes em ordem de grandeza respectivamente.

A limitação óptica em nanopartículas de óxido de ferro de ~30, ~40 e ~50 nm recobertas com ácido oleico dispersas em tolueno foram estudadas por varredura-Z com laser de comprimento de onda 532 nm operando com pulsos entre nano e pico segundos. Os resultados para medidas utilizando pulsos de nanosegundos puderam confirmar a origem da limitação como sendo devida ao espalhamento por formação de bolhas¹⁶⁴.

Somente um número limitado de trabalhos retratam a dependência da concentração de nanopartículas de maghemita com suas propriedades ópticas não lineares^{165,166}. Nanopartículas de maghemita com tamanho médio de 17 nm não recobertas e também revestidas com polieletrólito aniônico de poliestirenosulfonato dispersas em soluções aquosas foram medidas pela técnica de varredura-Z com laser de Nd:YAG operando em 532 nm e com pulsos de 5 ns. Assim como relatado na literatura, o revestimento da superfície das nanopartículas magnéticas provoca o aumento em ordens de grandeza do valor de $\chi^{(3)}$. Estes autores encontraram uma relação linear do valor de n_2 e do coeficiente de ADF com a concentração de ferro. Os autores relataram valor de n_2 e β para uma solução de 0,052% de ferro de $1,51 \cdot 10^{-10}$ esu e $-7,52 \cdot 10^{-8}$ cm/W, respectivamente.

As nanopartículas de maghemita provenientes da suspensão coloidal obtidas neste trabalho exibiram índice de refração não linear negativo, onde pode se observar a ocorrência de um pico na região pré focal (aumento da transmitância) e um vale na região pós focal (diminuição da transmitância), sugerindo um comportamento de auto-desfocalização (Figura 81).

Figura 81 – a) Curva de varredura-Z no modo de operação fenda fechada e b) curva de varredura-Z para modo de fenda aberta para nanopartículas de óxido de ferro.



As curvas de varredura-Z tracejadas (-o-) na Figura 81 representam os dados experimentais obtidos e a linha sólida, em vermelho, consiste do ajuste teórico para a determinação do índice de refração não linear (n_2) e do coeficiente de absorção não linear o qual foi realizado incorporando a soma dos processos de absorção saturada e absorção de dois fótons:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} + \beta \cdot I \quad (\text{Equação 35})$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, I é a intensidade de intensidade do laser e I_s é a intensidade de saturação.

As medidas foram feitas variando a taxa de repetição do laser em uma mesma intensidade de pico, entretanto não se observou mudança do perfil da curva de varredura-Z, o que demonstra que efeitos térmicos cumulativos não foram presentes.

Os cálculos de n_2 , $\alpha_2(AS)$ e $\beta(ADF)$ ou $\alpha(I)(ADF+AS)$ para todas as amostras foram feitos com base no procedimento de Shaiker-Bahae (1990)^{113,114} e os resultados estão demonstrados na Tabela 11.

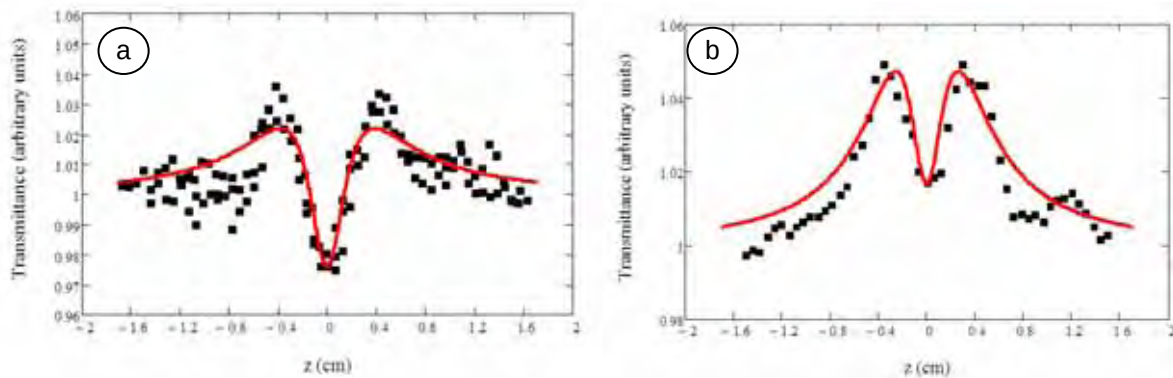
Tabela 11- Valores de α , α_2 e n_2 encontrados para as amostras MF1, MF2, MF3 e MF4 bem como os valores de I_p e I_s utilizados durante as medidas

Amostra	$f (\times 10^{-5})$	α (cm^{-1})	I_p	$\alpha_2(\text{AS})$ (cm / W)	I_p	n_2 (cm^2 / W)
MF1	0,86	0,43	$1,7 \cdot 10^{-9}$	—	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$- 1,52 \cdot 10^{-14}$
MF2	1,62	0,71	$0,95 \cdot 10^{-9}$	$-1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,89 \cdot 10^{-9}$	$- 1,98 \cdot 10^{-14}$
MF3	3,25	1,12	$0,95 \cdot 10^{-9}$	$-2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$- 4,6 \cdot 10^{-14}$
MF4	3,88	1,24	$0,66 \cdot 10^{-9}$	$-3,2 \cdot 10^{-9}$	$0,66 \cdot 10^{-9}$	$- 5,88 \cdot 10^{-14}$

Observou-se a presença de ASR em MF1 e em MF2 em intensidade de pico $1,7 \times 10^9$ e $1,89 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$. O ajuste obtido pelo programa Mathcad®, levando-se em consideração a soma dos eventos de AS e ADP, está representado na Figura 82

Figura 82 – a) Curva de varredura-Z no modo fenda aberta para a) MF1 ($I_p=1,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 2,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ e b) MF2 ($I_p=1,89 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 6,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$)

Figura 82 – a) Curva de varredura-Z no modo fenda aberta para a) MF1 ($I_p=1,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 2,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ e b) MF2 ($I_p=1,89 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, $I_s = 6,5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$)



Os valores de $\alpha(I)$ encontrados foram $1,6$ e $2,1 \cdot 10^9 \text{ cm/W}$ respectivamente para MF1 e MF2, portanto, observando-se um aumento em $\alpha(I)$ ao dobrar o fator de preenchimento para um valor similar de intensidade de pico.

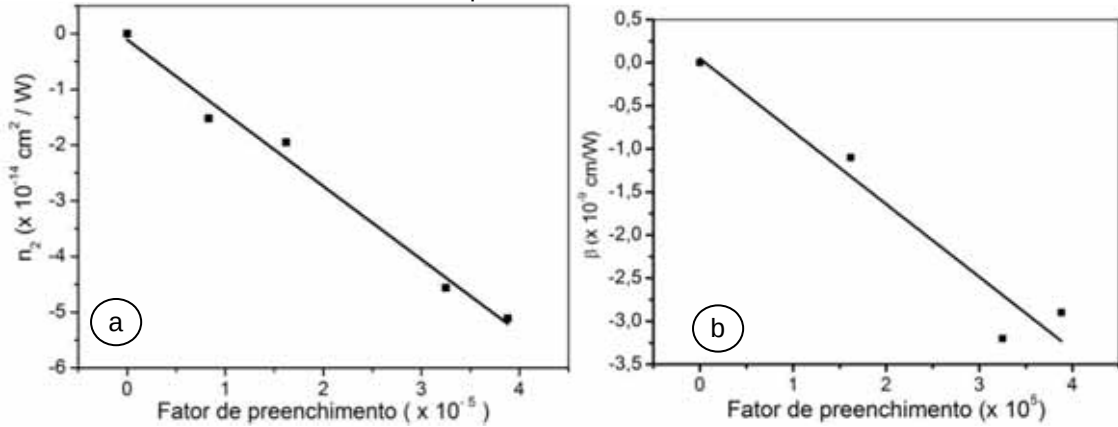
É necessário um estudo mais detalhado em outros comprimentos de onda sobre o valor de absorção não linear efetivo encontrado no ajuste para um processo ASR.

Em $\lambda=532 \text{ nm}$ a amostra MF1 apresentou coeficiente de absorção linear de $\sim 0,43 \text{ cm}^{-1}$. Nesta condição a energia do fóton empregado ($2,34 \text{ eV}$) é suficiente para remover elétrons da banda de valência e promover a população da banda de condução. As curvas de absorção não linear da maghemita exibem uma mudança de comportamento dependente do fator de preenchimento. Em MF1 a curva de varredura-Z no modo fenda aberta indica comportamento de ASR. Soluções com

maiores fatores de preenchimento (MF2, MF3 e MF4) provocam a mudança do perfil da curva de varredura-Z para o evento de AS. Chatzikyriakos et al. (2010)¹⁶⁶ descreveram um dos poucos resultados da literatura que exhibe a ocorrência de absorção saturada em nanopartículas de maghemita não recobertas. O comportamento de absorção saturada pode ser explicado em termos da AS considerando que a energia do fóton incidente (2,34 eV) encontra-se em ressonância com a intensa banda da excitação de pares eletrônicos $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (Tabela 10).

Os resultados da mudança de n_2 e α_2 exibiram uma dependência linear com o fator de preenchimento (Figura 83).

Figura 83 - Curva de correlação entre o coeficiente de refração não linear e o fator de preenchimento.



Os valores encontrados de n_2 são comparáveis aos descritos por Yu et al. (1997)¹⁶⁰ e Chatzikyriakos et al. (2010)¹⁶⁶ os quais obtiveram valores na ordem de $n_2 \approx 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, tal como descrito neste trabalho.

As partes real e imaginária da suscetibilidade não linear de terceira ordem foram calculadas utilizando os valores encontrados de n_2 e α_2 para o maior fator de preenchimento de nanopartículas de maghemita ($f=3,88 \times 10^{-5}$) (Tabela 11).

$$\text{Re } \chi_{eff}^{(3)} = \frac{4\varepsilon_0 n_0^2 c}{3} n_{2f \max} = -3.7 \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{V}^2}$$

$$\text{Im } \chi_{eff}^{(3)} = \frac{\varepsilon_0 n_0^2 c \lambda}{3 \times \pi} \alpha_{2f \max} = -7.7 \times 10^{-21} \frac{\text{m}^2}{\text{V}^2}$$

Assim, o valor de $\chi^{(3)}$ pode ser determinado através de

$$\chi_{eff}^{(3)} = \sqrt{|\text{Re } \chi_{eff}^{(3)}|^2 + |\text{Im } \chi_{eff}^{(3)}|^2}, \text{ de onde se obtém:}$$

$$\chi_{eff}^{(3)} = 3.7 \times 10^{-20} \frac{m^2}{V^2} = 2,7.10^{-12} esu$$

O fator de conversão de $\chi^{(3)}$ em unidades *esu* é dado por

$$\chi^{(3)}(esu) = \frac{(3 \times 10^4)^2}{4\pi} \chi^{(3)}(SI) \quad (\text{Equação 36})$$

Na determinação do valor de $\chi_{eff}^{(3)}$ leva-se em consideração o compósito descrito pelo modelo de Maxwell-Garnet^{167,168}. Neste modelo, a geometria do compósito é composta por pequenas partículas (inclusões) distribuídas em uma matriz hospedeira. As inclusões são assumidas serem esféricas ou elipsoides e o seu tamanho deve ser muito menor que o comprimento de onda da luz. Além disso, a distância entre elas deve ser muito maior que o seu próprio tamanho característico. Neste modelo, as inclusões são consideradas serem as nanopartículas de maghemita. Sob estas condições, o material compósito pode ser tratado como um meio efetivo caracterizado por uma constante dielétrica efetiva, ϵ_{eff} , no qual satisfaz a equação:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}, \quad (\text{Equação 37})$$

onde ϵ_h e ϵ_{NP} correspondem às constantes dielétricas da matriz e das nanopartículas respectivamente e f é o fator de preenchimento.

A determinação do valor de $\chi_{eff}^{(3)}$ depende do produto de duas quantidades. A primeira está relacionada com a composição e morfologia do meio (fator do campo local) e a segunda está relacionada com a própria contribuição das propriedades ópticas não lineares das nanopartículas incorporadas neste meio e é dado pelo valor de $\chi_{NP}^{(3)}$ intrínseco.

$$\chi_{eff}^{(3)} \cong \chi_h^{(3)} + f \left(\frac{3\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \right)^2 \left| \left(\frac{3\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \right) \right|^2 \chi_{NP}^{(3)} \quad (\text{Equação 38})$$

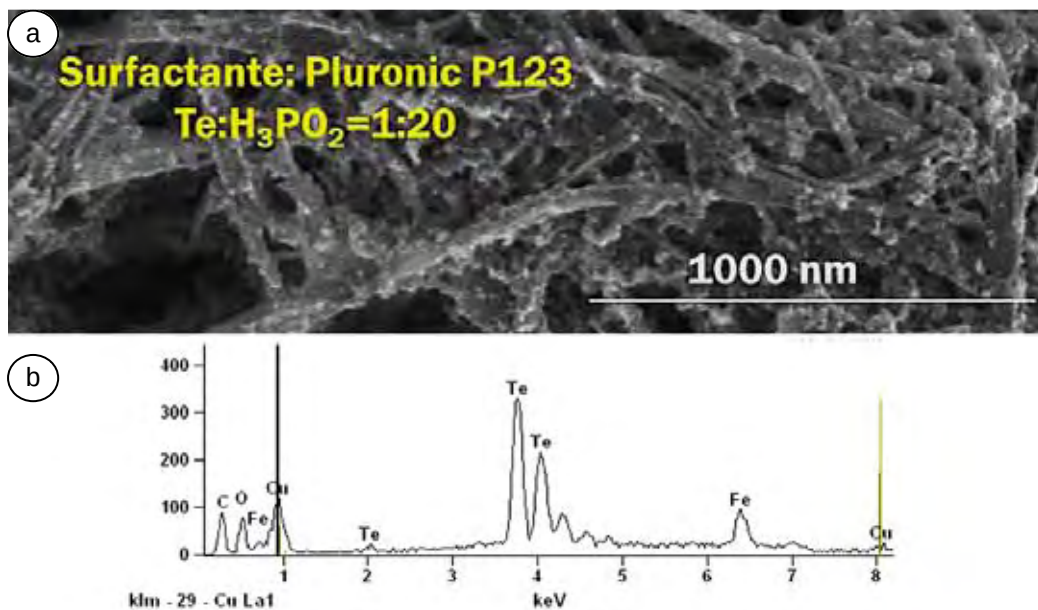
Para o cálculo de $\chi_{NP}^{(3)}$, as nanopartículas são consideradas esféricas e incorporadas em uma matriz ou meio, no caso a água, o qual é considerado macroscopicamente homogêneo e tem função dielétrica conhecida. Considerando a

parte imaginária de ε_h e ε_{NP} como desprezíveis, o valor de $\chi_{NP}^{(3)}$ obtido utilizando-se o fator de preenchimento de MF4 foi igual a $-1.6 \times 10^{-14} \frac{m^2}{V^2} - i 3.4 \times 10^{-15} \frac{m^2}{V^2}$.

5.5 Características do Protetor de Colóide na preparação do compósito multifuncional

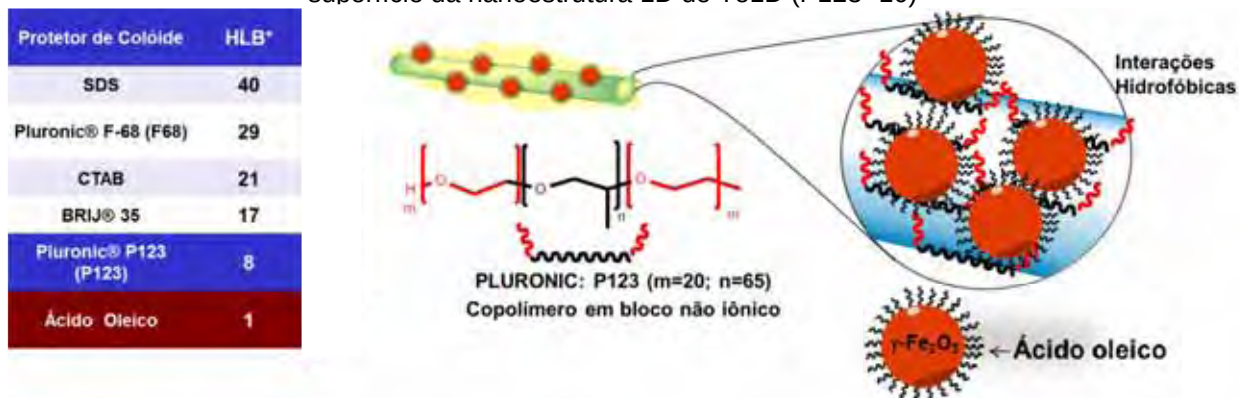
A polaridade e o tamanho da cadeia alquílica nos PC's são fatores moduladores para a) crescimento de Te1D e também b) via de interação com outras estruturas complexas. Neste intuito, nanopartículas magnéticas hidrofóbicas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$), foram preparadas pela funcionalização da superfície da NP (11 nm) com monocamada de oleato (HLB=1) e introduzidas em porções das soluções coloidais de Te1D (Figura 84), a fim de se avaliar a capacidade hidrofóbica do PC como meio de interação entre os NanoTe1D de telúrio e nanopartículas magnéticas ($\text{Te1D}@\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$).

Figura 84 - a) FEG-SEM e b) EDS de $\text{Te1D} @\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ preparado em P123-20



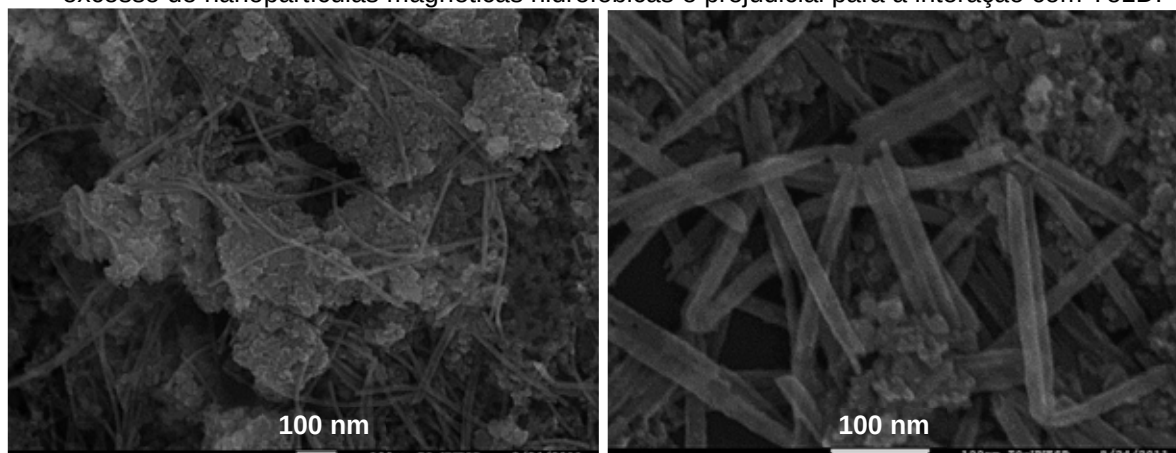
Dentre os PC's usados na síntese de Te1D, o copolímero tribloco P123 apresentou a maior interação com as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ (Figura 84), observado pela dispersão destas nanopartículas sobre a superfície de Te1D. Isto se deve à maior hidrofobicidade do polímero em relação aos outros PC's, visto as condições estudadas (Figura 85).

Figura 85 - Representação da interação hidrofóbica das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-AO}$ com a superfície da nanoestrutura 1D de Te1D (P123 -10)



Um estudo mais elaborado da estequiometria da preparação do compósito, poderá resultar em nanoestruturas magnéticas 1D com uma maior dispersão superficial também envolvendo outras composições. O excesso de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas é prejudicial para a interação com Te1D (Figura 86).

Figura 86- FEG-SEM de nanoestruturas Te1D P123 1:10 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ revestidas com ácido oleico. O excesso de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas é prejudicial para a interação com Te1D.



As vantagens desse método de preparação se resumem na ausência de purificações posteriores quando os componentes se encontram em proporção satisfatória. Devido a presença de surfactante, estes nanocompósitos podem ser dispersos em solvente aquoso.

6 Perspectivas

O revestimento da superfície da nanopartícula magnética com organosilanos contendo cadeias alquílicas longas poderia aumentar o caráter hidrofóbico. Isso poderia ser efetuado adicionando uma mistura do complexo sililado com organosilano de octil-trietoxisilano (OTES) ou ainda aumentando a cadeia alquílica do próprio ligante sililado de β -dicetona. O aumento do caráter hidrofóbico da nanopartículas magnéticas pode propiciar uma interação mais específica com os surfactantes que revestem as nanoestruturas de Te1D.

Uma segunda alternativa seria revestir as nanoestruturas de Te1D com uma camada de sílica. Entretanto, como as nanoestruturas de Te1D possuem baixa reatividade, estudos mais elaborados poderiam ser conduzidos para tal modificação bem como da proporção estequiométrica para a formação do nanocompósito multifuncional magneto-luminescente 1D.

Após a determinação da proporção ideal entre a quantidade de nanopartículas magneto-luminescente e as nanoestruturas de Te1D, matrizes de biopolímeros poderiam ser usadas para fixar o alinhamento do nanocompósito multifuncional em determinada direção para estudo de suas propriedades ópticas. Uma matriz bastante interessante consiste da solução regenerada de fibroína, uma proteína extraída do casulo do bicho da seda e das teias de aranha. Esta matriz possui uma grande transparência na região compreendida entre 350 e 2000 nm aliado a boas propriedades mecânicas, o que é de fato um fator positivo quando relacionado às propriedades ópticas dos complexos luminescentes sintetizados neste trabalho.

Uma das possíveis aplicações do nanocompósito de CBTe poderia compreender a recuperação de metais ou o estudo do crescimento unidimensional de nanoestruturas de semicondutores baseados em teluretos. Além disso, nanopartículas metálicas de ouro e prata também podem ser obtidas na superfície da celulose bacteriana e organizadas para estudo em aplicações em SERS.

Nanocompósitos magneto-luminescentes contendo íons terras raras como luminóforos são materiais bastante interessantes para aplicação em biomarcação. O aprimoramento da síntese de complexos luminescentes na região do infravermelho e associação na superfície da nanopartículas magnéticas possibilita a obtenção de

materiais bifuncionais para imageamento biológico tanto por ressonância magnética nuclear tanto por luminescência, já que a região de emissão e excitação do íon neodímio encontra-se em uma região de transparência interessante aos tecidos biológicos.

7 Conclusões

A preparação de nanopartículas unidimensionais de Te em diferentes formas e tamanhos foi possível devido à anisotropia de crescimento dos *building blocks* dos átomos de telúrio. Nanofios longos e flexíveis ou filamentos e nanobastões de telúrio com comprimento variando desde 5 μm a 100 nm puderam ser obtidos através da síntese por moldagem assistida por protetores de colóides.

O mecanismo de crescimento das nanoestruturas de Te1D preparadas neste trabalho foi interpretado como sendo de dissolução-recristalização. Partículas esféricas amorfas de 100 nm resultantes da agregação de grãos (*seeds*) de telúrio elementar são consumidas (dissolução) a custo da transição para estruturas filamentos cristalinas (unidimensionais) com diâmetro de seção média em escala nanométrica (recristalização).

Os protetores de colóides desempenham funções extremamente importantes para a preparação de soluções coloidais estáveis. Além de proteger a superfície das nanoestruturas de Te1D, são responsáveis pela retenção da anisotropia e modulam a morfologia e tamanho das nanoestruturas de Te1D.

Moléculas de surfactantes e copolímeros em bloco poderiam facetar faces específicas para o crescimento de materiais Te1D. Além disso, admite-se o importante fato que estes se encontram arranjados em estrutura auto-organizadas (micelas), que servem como molde para crescimento de Te1D fato que explicaria a retenção do tamanho mesmo em altas concentrações de agente redutor.

Na presença de polissacarídeos lineares, um complexo iônico intermediário poderia ser formado por suas moléculas lineares e cátion Te^{4+} em um arranjo do tipo cadeia. A proteção destas moléculas é suficiente para obtenção de soluções coloidais estáveis de nanoestruturas de Te1D, entretanto, não retém grandes taxas de aspecto (comprimento x largura) em altas concentrações de agente redutor.

Novos nanobiocompósitos de Te1D em celulose bacteriana foram sintetizados. O molde sólido baseado em estruturas tridimensional de nanofibras entrelaçadas do

hidrogel de celulose bacteriana pode ser usado para o estudo do crescimento de nanoestruturas de Te1D. A rede nanométrica tridimensional das fibras de celulose permite que a cristalização ocorra de maneira favorecida em uma direção (anisotropia) a qual atua como barreira de difusão no controle da formação de nanofios de telúrio.

No molde de celulose bacteriana, nanoestruturas de Te1D são obtidas pelo consumo de clusters de telúrio formados na interface telúrio/celulose, que por sua vez se aglomeram devido à energia livre de superfície resultando em um sistema nanoparticulado. Sugere-se que a energia da interface telúrio/celulose seria a principal responsável pela diminuição da energia de superfície livre, onde os nanofibras de celulose bacteriana estariam atuando como *barreiras de difusão*, o qual inibe a ocorrência de reações laterais e possibilita a indução e retenção da estrutura cristalina de Te1D.

Foi possível traçar uma relação linear entre a proporção mássica de telúrio presente na celulose bacteriana com a razão entre a intensidade das bandas de modos vibracionais de telúrio e celulose bacteriana. Assim, através dessa relação poderia se prever a partir de qual concentração ocorre a formação das nanoestruturas de Te1D no nanocompósito.

Estruturas auto-organizadas de nanoestruturas de Te1D foram depositadas espontaneamente e de forma macroscopicamente homogênea na superfície dos frascos de vidro soda lime que preservavam a maioria das soluções de F68 e em algumas de BRIJ. Ambos surfactantes são não-iônicos e exibem HLB intermediário em relação aos outros protetores de colóides estudados neste trabalho. A adsorção na superfície do vidro de sílica *soda lime* poderia ser interpretada pela a) interação eletrostática entre a parte hidrofílica dos surfactantes e o vidro e b) pela interação hidrofóbica entre as nanoestruturas de Te1D devido a porção apolar considerável destes surfactantes.

Nanopartículas de maghemita de 11,4 nm de diâmetro médio foram obtidas com sucesso e redispersas na forma de ferrofluido iônico aquoso pela oxidação de magnetita previamente sintetizada através método de coprecipitação de íons Fe^{3+} e

Fe^{2+} em meio aquoso alcalino. As nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentam estabilidade coloidal justificado pelo alto valor positivo de potencial zeta no ferrofluido. Além disso, as nanopartículas apresentam baixo índice de polidispersão de tamanho (~16%) exibem também perfil superparamagnético.

O revestimento de sílica na superfície das nanopartículas de maghemita foi obtido através de etapa intermediária de complexação de camada de citrato. O espectros de infravermelho e mudança do perfil do potencial zeta justificam o revestimento da superfície. Além de proteger as nanopartículas de maghemita contra possíveis mudanças de fases, possibilita uma maior funcionalização. Isto é importante para a ancoragem de complexos luminescentes sililados, tal como efetuado com sucesso neste trabalho.

Complexos luminescentes sililados baseados em íons terras raras para emissores na região do infravermelho e visível foram sintetizados com sucesso. O complexo de $\text{Nd}(\text{TTA-Si})$ e $\text{Nd}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram banda de excitação com máximo em 393 nm referente à região de transição $\pi \rightarrow \pi^*$, o que confirma a complexação e a presença de efeito antena na emissão característica do neodímio em 1063 nm. Um estudo mais elaborado entretanto deve ser realizado para ancoragem do complexo sililado de $\text{Nd}(\text{TTA-Si})$ para a obtenção de nanocompósitos magneto luminescentes emissores na região do infravermelho.

Novos nanocompósitos magneto-luminescentes foram preparados pela ancoragem do complexo emissor na região do visível de $\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ na superfície da nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O nanocompósito magneto-luminescente resultante de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ \text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ apresentou emissão centrado em 611 nm característico do íon Eu^{3+} e banda de excitação larga em 250-400 nm referente ao efeito antena dos ligantes de bipyridina e tenoiltrifluoroacetona.

A estabilidade das soluções coloidais de telúrio e a escolha adequada do surfactante pode modular a agregação das nanopartículas magnéticas na superfície das nanoestruturas unidimensionais. Nanoestruturas de Te1D revestidas com P123 foram suscetíveis à interação hidrofóbica com as nanopartículas de maghemita

previamente revestidas com ácido oleico. Estudos mais aprofundados devem ser realizados sobre a estequiometria ideal para o revestimento mais eficiente de superfície de Te1D. Entretanto, nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Eu}(\text{Bpy-Si})(\text{TTA})_3$ não apresentaram hidrofobicidade suficiente para interagir com a parte apolar de P123 1:10. A modificação da superfície de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ com agentes organosilanos de cadeia alquílica longa poderia aumentar a hidrofobicidade e consequentemente a interação com a parte apolar das nanoestruturas de Te1D.

O revestimento das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro é fundamental para a) a ancoragem de complexos luminescentes baseados em quelatos de β -dicetonas/bipiridina com íons terras-raras e b) via de interação com o protetor de colóide das nanoestruturas unidimensionais de telúrio.

Nanoestruturas de Te1D obtida em Brij35 1:50 exibiram “switching” dos eventos de absorção saturada e absorção saturada reversa com o aumento da intensidade de pico.

Particularmente, as nanopartículas de maghemita apresentaram índice de refração não linear negativo e suscetibilidade de terceira ordem com magnitude de $\chi_{eff}^{(3)} \sim 10^{-12}$ esu. Além disso, as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exibiram eventos de absorção saturada, o que dificilmente se encontra bem estabelecido na literatura. Similarmente ao coeficiente de absorção não linear ($\alpha_2 \approx 1 \cdot 10^{-9}$ cm/W), o índice de refração não linear ($n_2 \approx -10^{-14}$ cm²/W) demonstrou uma dependência linear com o fator de preenchimento.

Referências

- 1 SKINNER, C. H.; MALCOLM, R.; FRONDEL, C. **Asbestos and other fibrous materials**. New York: Oxford University Press, 1988, p.31-50.
- 2 ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**: characterization and structures. Berlin: Springer, 2007. p. 55-56.
- 3 PARRY, D. A. D.; SQUIRE, J. M. **Advances in protein chemistry**: fibrous proteins. London: Elsevier, 2005. p.342-367.
- 4 STEJNY, J. J.; TRINDER, R. W.; DLUGOSZ, J. Preparation and structure of poly (sulphur nitride) whiskers. **Journal of Materials Science**, New York, v. 16, p. 3161-3170, Nov. 1981.
- 5 CHATTOPADHYAY, S.; CHEN, L-C.; CHEN, K-H. Energy production and conversion applications of one-dimensional semiconductor nanostructures. **Nature Asia Materials**, Tokyo, v. 3, p. 74-81, Aug. 2011.
- 6GEORGE, M. W. Selenium and tellurium. **U.S. Geological Survey Minerals Yearbook**, 2010. Disponível em:
<<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/myb1-2010-selen.pdf>.
Acesso em: 25 fev. 2012.
- 7 MAYERS, B.; XIA, Y. One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 12, n. 6, p. 1875-1881, May 2002.
- 8 LIU, J-W. et al. Mesosstructured assemblies of ultrathin superlong tellurium nanowires and their photoconductivity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 132, n. 26, p. 8945-8952, July 2010.
- 9 LIAO, K-S. et al. Optical limiting properties of Te and Ag₂Te nanowires. **Chemical Physics Letters**, London, v. 485, n. 4-6, p. 326-330, Jan. 2010.
- 10 SUCHAND SANDEEP, C. S. et al. Optical limiting properties of Te and Ag₂Te nanowires. **Chemical Physics Letters**, London, v. 485, n. 4-6, p. 326-330, Jan. 2010.
- 11 FUJIWARA, S. A marvelous catalysis of tellurium in the formation of isothiocyanates from isocyanides and sulfur. **Tetrahedron Letters**, Berlin, v. 33, n. 46, p. 7021-7024, Nov. 1992.
- 12 ARAKI, K.; TANAKA, T. Piezoelectric and elastic properties of single crystalline se-te alloys. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 11, n. 4, p. 472-479, Apr. 1972.

-
- 13 KNYAZEY, G. A.; VOLOSHINOV, V. B. Diffraction of IR radiation by ultrasound in tellurium single crystals. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**, New York, v.72, n.12, p.1739-1743, Dec. 2008.
- 14 JOHNSON, R. A. Production, particle characteristics, and spectra of tellurium hydrosols for spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 25, n. 7, p. 1013-1017, July 1953.
- 15 JOHNSON, R.; KWAN, F.; WESTLAKE, D. Spectrophotometric determination of tellurium as hydrosols. **Analytical Chemistry**, Washington, n. 27, p. 1017-1019, July 1953.
- 16 LIU, Z. et al. Shape-controlled synthesis and growth mechanism of one-dimensional nanostructures of trigonal tellurium. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 27, n. 12, p. 1748-1752, Sept. 2003.
- 17 XI, B. et al. Shape-controlled synthesis of tellurium 1D nanostructures via a novel circular transformation mechanism. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 7, n. 6, p. 1185-1191, May 2007.
- 18 XI, G. et al. Synthesis, characterization, and growth mechanism of tellurium nanotubes. **Crystal Growth & Design**, Washington, v. 5, n. 1, p. 325-328, Sept. 2005.
- 19 LIU, X-Y. et al. A rational redox route for the synthesis of tellurium. **Inorganic Chemistry Communications**, London, v. 7, n. 2, p. 257-259, Feb. 2004.
- 20 LIANG, F.; QIAN, H. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property. **Materials Chemistry and Physics**, London, v. 113, n. 2-3, p. 523-526, Feb. 2009.
- 21 LU, Q.; GAO, F.; KOMARNENI, S. Biomolecule-assisted reduction in the synthesis of single-crystalline tellurium nanowires. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 16, n. 18, p. 1629-1632, Oct. 2004.
- 22 LI, J.; ZHANG, J.; QIAN, Y. Surfactant-assisted synthesis of bundle-like nanostructures with well-aligned Te nanorods. **Solid State Sciences**, London, v. 10, n. 11, p. 1549-1555, Mar. 2008.
- 23 CAO, G. S. et al. Selected-control synthesis of Te nanowires and Te/C nanocables by adjusting hydrothermal temperature. **Materials Letters**, London, v. 63, n. 21, p. 1778-1780, May 2009.
- 24 GAO, F.; LU, Q.; KOMARNENI, S. Gluconate controls one-dimensional growth of tellurium nanostructures. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v. 21, n. 2, p. 343-348, Mar. 2006.

-
- 25 HE, Z.; YU, S-H.; ZHU, J. Amino acids controlled growth of shuttle-like scrolled tellurium nanotubes and nanowires with sharp tips. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 11, p. 2785-2788, Apr. 2005.
- 26 LU, Q.; GAO, F.; KOMARNENI, S. A green chemical approach to the synthesis of tellurium nanowires. **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 13, p. 6002-6005, May 2005.
- 27 MA, J. et al. Growth of tellurium nanowire bundles from an ionic liquid precursor. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 13, n. 7, p. 2774-2278, Jan. 2011.
- 28 WEI, G. et al. Solvothermal synthesis of porous tellurium nanotubes. **Chemical Physics Letters**, London, v. 372, p. 590-594, Apr. 2003.
- 29 GAUTAM, U. K.; RAO, C. Controlled synthesis of crystalline tellurium nanorods, nanowires, nanobelts and related structures by a self-seeding solution process. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 14, n. 16, p. 2530-2535, June 2004.
- 30 WANG, Z. et al. Formation of single-crystal tellurium nanowires and nanotubes via hydrothermal recrystallization and their gas sensing properties at room temperature. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 12, p. 2457-2463, Jan. 2010.
- 31 WANG, Z.; WANG, L.; WANG, H. PEG-mediated hydrothermal growth of single-crystal tellurium nanotubes. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 12, p. 4415-4419, Sept. 2008.
- 32 ZHENG, R. et al. Synthesis of tellurium nanorods via spontaneous oxidation of NaHTe at room temperature. **Chemical Physics Letters**, London, v. 395, n. 4-6, p. 302-305, Aug. 2004.
- 33 BATBYAL, S. K. et al. Self-assembly of tellurium nanorods. In: IEEE CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 5., 2005, Nagoya. **Proceedings...** New York: IEEE, 2005. v. 2, p. 749-752.
- 34 LIN, Z. H.; YANG, Z.; CHANG, H. T. Preparation of fluorescent tellurium nanowires at room temperature. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 1, p. 351-357, July 2008.
- 35 SONG, J-M. et al. Superlong high-quality tellurium nanotubes: synthesis, characterization, and optical property. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1902-1908, May 2008.

-
- 36 LIU, Z. et al. Size-controlled synthesis and growth mechanism of monodisperse tellurium nanorods by a surfactant-assisted method. **Langmuir**, Washington, v. 20, n. 1, p. 214-218, Jan. 2004.
- 37 XI, G. et al. Large-scale synthesis, growth mechanism, and photoluminescence of ultrathin Te nanowires. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 6, n. 11, p. 2567-2570, Oct. 2006.
- 38 SREEPRASAD, T.; SAMAL, A.; PRADEEP, T. Bending and shell formation of tellurium nanowires induced by thiols. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 21, n. 19, p. 4527-4540, Aug. 2009.
- 39 THIRUMURUGAN, A. Use of ionic liquids in synthesis of nanocrystals nanorods and nanowires of elemental chalcogens. **Physics**, Weinheim, v. 30, n. 2, p. 179-182, Apr. 2007.
- 40 PURKAYASTHA, A. et al. Sequential organic-inorganic templating and thermoelectric properties of high-aspect-ratio single-crystal lead telluride nanorods. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 15, p. 4791-4793, Aug. 2008.
- 41 WANG, Q. et al. Fabrication and growth mechanism of selenium and tellurium nanobelts through a vacuum vapor deposition route. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 35, p. 12926-12932, Aug. 2007.
- 42 ZHAO, A. et al. Tellurium nanowire arrays synthesized by electrochemical and electrophoretic deposition. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v.18, n.10, p. 2318-2322, Oct. 2003.
- 43 MÉTRAUX, C.; GROBÉTY, B. Tellurium nanotubes and nanorods synthesized by physical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v. 19, n. 07, p. 2159-2164, July 2004.
- 44 ZHANG, B. et al. 1D tellurium nanostructures: photothermally assisted morphology-controlled synthesis and applications in preparing functional nanoscale materials. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 17, n. 3, p. 486-492, Jan. 2007.
- 45 ZHOU, B. et al. A novel ultrasonic-assisted solution-phase approach for the fabrication of tellurium bundles of nanowhiskers. **Ultrasonics Sonochemistry**, London, v. 13, n. 4, p. 352-8, May 2006.
- 46 LIU, J. et al. Rapid microwave-assisted synthesis of uniform ultralong Te nanowires, optical property, and chemical stability. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 13, p. 11372-11377, Apr. 2010.

-
- 47 SEN, S. et al. Chlorine gas sensors using one-dimensional tellurium nanostructures. **Talanta**, Amsterdam, v. 77, n. 5, p. 1567-72, Mar. 2009.
- 48 CHAVAN, P. G. et al. Field emission studies of Te nanorods grown on Si (111) substrate. **Vacuum**, Oxford, v. 83, n. 11, p. 1307-1310, July 2009.
- 49 VELÁZQUEZ, J. M. et al. Nanotexturation-induced extreme wettability of an elemental tellurium coating. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 22, n. 8, p. 3335-3339, Jan. 2012.
- 50 MOON, G. D. et al. Chemical transformations in ultrathin chalcogenide nanowires. **ACS Nano**, Washington, v. 4, n. 4, p. 2307-2319, Mar. 2010.
- 51 SAMAL, A. K.; PRADEEP, T. Lanthanum telluride nanowires: formation, doping, and raman studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 13, p. 5871-5878, May 2010.
- 52 MOON, G. D. et al. Chemical transformations of nanostructured materials. **Nano Today**, Kidlington, v. 6, n. 2, p. 186-203, Apr. 2011.
- 53 LIU, H.; ZENG, B.; JIA, F. Direct growth of tellurium nanorod arrays on Pt/FTO/glass through a surfactant-assisted chemical reduction. **Nanotechnology**, Bristol, v. 22, n. 30, p. 305608-305618, July 2011.
- 54 LIN, Z-H.; CHANG, H-T. Preparation of gold-tellurium hybrid nanomaterials for surface-enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, Washington v. 24, n. 2, p. 365-367, Jan. 2008.
- 55 WANG, M. C. P.; GATES, B. D. Directed assembly of nanowires. **Materials Today**, London, v. 12, n. 5, May 2009.
- 56 YUAN, J.; XU, Y.; MULLER, A. H. E. One-dimensional magnetic inorganic-organic hybrid nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 2, p. 640-655, Feb. 2011.
- 57 HANGARTER, C. M. et al. Hierarchical magnetic assembly of nanowires. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 20, p. 205-305, May 2007.
- 58 TANASE, M. et al. Magnetic alignment of fluorescent nanowires. **Nano Letters**, Washington, v. 1, n. 3, p. 155-158, Mar. 2001.
- 59 BENTLEY, A. K. et al. Template synthesis and magnetic manipulation of nickel nanowires. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 82, n. 5, p. 765-768, May 2005.
- 60 HANGARTER, C. M.; MYUNG, N. V. Magnetic alignment of nanowires. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 6, p. 1320-1324, Feb. 2005.

61 LEE, S-W. et al. Magnetic alignment of ZnO nanowires for optoelectronic device applications. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 90, n. 13, p. 1331151-1331153, Mar. 2007.

62 LEE, S-W. et al. Selective alignment of a ZnO nanowire in a magnetic field for the fabrication of an air-gap field-effect transistor. **Microelectronic Engineering**, London, v. 87, n. 1, p. 10-14, May 2010.

63 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. Weinheim: VCH Publishers, 1996. 674 p.

64 TUCEK, J.; ZBORIL, R. Zero-field and in-field mossbauer spectroscopy as a tool for structural and magnetic characterization of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles. **Czechoslovak Journal of Physics**, Berlin, v. 55, n. 7, p. 893-911, July 2005.

65 KROELL, M. et al. Magnetic and rheological characterization of novel ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Berlin, v. 289, p. 21-24, Mar. 2005.

66 KITTEL, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. **Physical Review**, New York, v. 70, p. 965-971, Dec. 1946.

67 FIORANI, D. et al. Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: surface anisotropy and interparticle interaction effects. **Physica B**, New York, v. 320, n. 1-4, p. 122-126, July 2002.

68 RESTREPO, J.; LABAYE, Y.; GRENECHE, J. Surface anisotropy in maghemite nanoparticles. **Physica B**, New York, v. 384, n. 1-2, p. 221-223, May 2006.

69 JACINTHO, G. V. M. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

70 MLHO, Inc. (Portola Valley). A. A. Burns. **Magnetic liquid crystal display** US 7071686, 29 Sept. 2003, 04 July 2006.

71 FERROFLUIDICS CORPORATION (Nashua). R. Moskowitz; K. Raj. **Ferrofluid-cooled electromagnetic device and improved cooling method**. US 5462685, 14 Dec. 1993, 31 Oct. 1995.

72 FERROTEC®. **Ferrofluid**. Disponível em: <<http://www.ferrotec.com/products/ferrofluid>>. Acesso em: 04 jan. 2012.

73 SUN MICROSYSTEMS, INC. (San Jose). C. Ouyang. **Ferrofluid-cooled heat sink**. US 7621319, 21 Oct. 2005, 24 Nov. 2009.

74 FERROFLUIDICS CORPORATION (Nashua). K. Raj. **Stabilized ferrofluid-ferrofluid seal apparatus and method**. US 4526379, 9 Jan. 1984, 2 July 1985.

75 CRISTINA, K. et al. Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicação em medicina. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1692-1703, maio 2011.

76 FREY, N. A. et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 9, p. 2532-2542, Sept. 2009.

77 COROT, C. et al. Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Amsterdam, v. 58, n. 14, p. 1471-1504, Sept. 2006.

78 PORTILHO, F. A. et al. Investigation of a magnetohyperthermia system efficacy. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 109, n. 7, p. 07B3071-07B3073, Apr. 2011.

79 YUAN, J. et al. Room-temperature growth of uniform tellurium nanorods and the assembly of tellurium or Fe₃O₄ nanoparticles on the nanorods. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 20, n. 5, p. 947-952, Mar. 2008.

80 SAMOUHOS, S.; McKINLEY, G. Carbon nanotube–magnetite composites, with applications to developing unique Magnetorheological fluids. **Journal of Fluids Engineering**, New York, v. 129, n. 4, p. 429-437, Apr. 2007.

81 OSTERLOH, F. E. et al. Fe₃O₄-LiMo₃Se₃ nanoparticle clusters as superparamagnetic nanocompasses. **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 21, p. 9709-13, Aug. 2005.

82 GAO, C. et al. Magnetic carbon nanotubes: synthesis by electrostatic self-assembly approach and application in biomanipulations. **The Journal of Physical Chemistry, B**, Washington, v. 110, n. 14, p. 7213-7220, Mar. 2006.

83 QU, S. et al. Magnetic loading of carbon nanotube/nano-Fe₃O₄ composite for electrochemical sensing. **Talanta**, London, v. 71, n. 3, p. 1096-102, Feb. 2007.

84 HE, Y. et al. Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe₃O₄/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, London, v. 55, n. 3, p. 1140-1144, Jan. 2010.

85 MURPHY, C. J. et al. One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures. **Inorganic Chemistry**, London, v. 45, n. 19, p. 7544-7554, Nov. 2006.

-
- 86 WU, P. et al. Functionalization of ZnO nanorods with γ -Fe₂O₃ nanoparticles: Layer-by-layer synthesis, optical and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, London, v. 124, n. 2-3, p. 908-911, Dec. 2010.
- 87 WU, P. et al. A versatile approach for the synthesis of ZnO nanorod-based hybrid nanomaterials via layer-by-layer assembly. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.113, n. 19, p.8147-8151, Apr. 2009.
- 88 WANG, L. et al. One-dimensional CdS/ α -Fe₂O₃ and CdS/Fe₃O₄ heterostructures: epitaxial and nonepitaxial growth and photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 32, p. 14119-14125, Aug. 2009.
- 89 JIA, B.; GAO, L.; SUN, J. Self-assembly of magnetite beads along multiwalled carbon nanotubes via a simple hydrothermal process. **Carbon**, London, v. 45, n. 7, p. 1476-1481, June 2007.
- 90 LIU, Y.; JIANG, W.; LI, S.; LI, F. Electrostatic self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles on carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, London, v. 255, n. 18, p. 7999-8002, June 2009.
- 91 YOUN, S. C. et al. Vertical alignment of carbon nanotubes using the magneto-evaporation method. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 131, n. 2, p. 742-748, Dec. 2009.
- 92 GOVINDAIAH, P. et al. Luminescent iron oxide nanoparticles prepared by one-pot aphen-functionalization. **Macromolecular Research**, Berlin, v. 11, p. 1109-1114, Nov. 2010.
- 93 ZHANG, Y. et al. Magnetic nanocomposites of Fe₃O₄/SiO₂-FITC with pH-dependent fluorescence emission. **Chinese Chemical Letters**, London, v. 20, n. 8, p. 969-972, Aug. 2009.
- 94 REN, C. et al. Synthesis of organic dye-impregnated silica shell-coated iron oxide nanoparticles by a new method. **Nanoscale Research Letters**, Berlin, v. 3, n. 12, p. 496-501, Dec. 2008.
- 95 RESCH-GENGER, U. et al. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. **Nature Methods**, London, v. 5, n. 9, p. 763-775, Aug. 2008.
- 96 NANN, T.; SKINNER, W. M. Quantum dots for electro-optic devices. **ACS Nano**, Washington, v. 5, n. 7, p. 5291-5295, July 2011.
- 97 MEDINTZ, I. L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**, London, v. 4, n. 6, p. 435-46, June 2005.

-
- 98 CHEN, Y. et al. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. **Journal of the American Chemical Society**, Cambridge, v. 130, n. 15, p. 5026-5027, Apr. 2008.
- 99 CRUZ, C. H. B. et al. **Caracterização ópticas de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea**. 2002. 85 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 100 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. Dez. 2003.
- 101 BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In.: GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K.; BUNZLI, J-C. G. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 37, p. 107-272.
- 102 HAO, R. et al. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 22, n. 25, p. 2729-42, July 2010.
- 103 CORR, S. A.; RAKOVICH, Y. P.; GUN'KO, Y. K. Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications. **Nanoscale Research Letters**, New York, v. 3, n. 3, p. 87-104, Mar. 2008.
- 104 MI, C. et al. Multifunctional nanocomposites of superparamagnetic (Fe_3O_4) and NIR-responsive rare earth-doped up-conversion fluorescent (NaYF_4 : Yb,Er) nanoparticles and their applications in biolabeling and fluorescent imaging of cancer cells. **Nanoscale**, Cambridge, v. 2, n. 7, p. 1141-1148, July 2010.
- 105 SUN, Z. et al. Synthesis and properties of magnetic and luminescent $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites. **Solid State Sciences**, London, v. 13, n. 2, p. 361-365, Feb. 2011.
- 106 TONG, L. et al. Magnetic and luminescent properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocomposites. **Journal of Materials Science**, Amsterdam, v. 47, n. 1, p.1-6, July 2011.
- 107 ZHANG, F.; ZHAO, D. Fabrication of ordered magnetite-doped rare earth fluoride nanotube arrays by nanocrystal self-assembly. **Nano Research**, Beijing, v. 2, n. 4, p. 292-305, Apr. 2009.
- 108 BRITES, C. D. S. et al. A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 22, n. 40, p. 4499-4504, Oct. 2010.
- 109 WANG, B. et al. Coupling of luminescent terbium complexes to Fe_3O_4 nanoparticles for imaging applications. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 50, n. 13, p. 3063-3066, Mar. 2011.

-
- 110 YU, S-Y. et al. Bifunctional magnetic-optical nanocomposites: grafting lanthanide complex onto core-shell magnetic silica nanoarchitecture. **Langmuir**, Washington, v. 23, n. 14, p. 7836-7840, July 2007.
- 111 FENG, J. et al. Novel multifunctional nanocomposites: magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with near-infrared luminescent lanthanide complexes. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 5, p. 3596-3600, Mar. 2010.
- 112 FENG, J. et al. Novel multifunctional nanocomposites: magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with near-infrared luminescent lanthanide complexes. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 5, p. 3596-3600, Nov. 2010.
- 113 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, Washington, v. 14, n. 17, p. 955-957, Sept. 1989.
- 114 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, Apr. 1990.
- 115 MENDONÇA, C. R. **Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura -Z resolvida em frequência**. 1996. 117 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- 116 VAN STRYLAND, E. W.; SHEIK-BAHAE, M. Z-scan measurements of optical nonlinearities. In.: KUZUYK, M. G.; DIRK, C. W. **Characterization techniques and tabulations for organic materials**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 655-692.
- 117 BAN, B. Y. **Light and matter**: electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. p. 95-100.
- 118 LI, C. et al. Investigation of two-photon absorption induced excited state absorption in a fluorenyl-based chromophore. **The Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, v. 113, n. 48, p. 15730-15733, Nov. 2009.
- 119 MIRZA, S. et al. Carbon nanotubes for optical power limiting applications. In.: WANG, Z. M.; NEOGI, A. **Nanoscale photonics and optoelectronics**. Berlin: Springer, 2010. p. 101-130.
- 120 DEMCHENKO, A. P.; CALLIS, P. R.; CHO, P. T. **Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology I**. Berlin: Springer, 2010. p. 112-114.
- 121 CAMPELJ, S.; MAKOVEC, D.; DROFENIK, M. Functionalization of magnetic nanoparticles with 3-aminopropyl silane. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 321, n. 10, p. 1346-1350, May 2009.

122 CAMPELJ, S.; MAKOVEC, D.; DROFENIK, M. Preparation and properties of water-based magnetic fluids. **Journal of Physics Condensed Matter**, Bristol, v. 20, n. 20, p. 204101/1- 204101/6, May 2008.

123 COUSINIÉ, S. et al. Silica-based nanohybrids containing dipyridine, urethan, or urea derivatives. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 19, n. 26, p. 6492-6503, Sept. 2007.

124 CHARLES, R. G.; OHLMENN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, London, v. 27, n. 1, p. 255-266, Jan. 1965.

125 XIA, Y. et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 5, p. 353-389, Mar. 2003.

126 LIN, Z.; CAI, J.; SCRIVEN, L. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 98, n. 23, p. 5984-5993, June 1994.

127 MA, Y.; QI, L.; SHEN, W.; MA, J. Selective synthesis of single-crystalline selenium nanobelts and nanowires in micellar solutions of nonionic surfactants. **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 14, p. 6161-6164, July 2005.

128 MARTIN, R. M.; LUCOVSKY, G.; HELLIWELL, K. Intermolecular bonding and lattice dynamics of Se and Te. **Physical Review B**, New York, v. 13, n. 4, p. 1383-1395, Feb. 1976.

129 BAESMAN, S. M. et al. Formation of tellurium nanocrystals during anaerobic growth of bacteria that use Te oxyanions as respiratory electron acceptors. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 73, n. 7, p. 2135-2143, Apr. 2007.

130 LIAO, K-S. et al. Strong nonlinear photonic responses from microbiologically synthesized tellurium nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, London, v. 484, n. 4-6, p. 242-246, Jan. 2010.

131 MOHANTY, P. et al. Synthesis of single crystalline tellurium nanotubes with triangular and hexagonal cross sections. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington v. 110, n. 2, p. 791-795, Dec. 2006.

132 LIU, Z. et al. Surfactant-assisted growth of uniform nanorods of crystalline tellurium. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 1, p. 159-162, Dec. 2003.

133 WEBER, J. et al. One-dimensional nanostructures: fabrication, characterisation and applications. **International Materials Reviews**, Leeds, v. 53, n. 4, p. 235-255, July 2008.

-
- 134 SOTIROPOULOU, S. et al. Biotemplated nanostructured materials. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 3, p. 821-834, Jan. 2008.
- 135 DESHPANDE, M. D. et al. Binding strength of sodium ions in cellulose for different water contents. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 112, n. 30, p. 8985-8989, July 2008.
- 136 SZYMAŃSKA-CHARGOT, M.; CYBULSKA, J.; ZDUNEK, A. Sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by raman and FT-IR spectroscopy. **Sensors**, Basel, v. 11, n. 6, p. 5543-5560, May 2011.
- 137 ISOMAKI, H. M.; BOEHM, J. V.; STUBB, T. Optical response of uniaxial semiconductor. III. Optical and electron-energy-loss spectra of Te. **Physical Review B**, New York, v. 26, n. 10, p. 5815-5823, Nov. 1982.
- 138 WEISER, H. B. **Inorganic colloid chemistry**. London: John Wiley & Sons, 1933. v. 1, p. 358-375.
- 139 USOV, A. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure. **Russian Chemical Reviews**, Bristol, v. 68, n. 11, p. 957-966, June 1999.
- 140 KRÖLL, E.; ZIOLO, R. F. *In situ* preparation of nanocrystalline γ -Fe₂O₃ in iron (II) cross-linked alginate. **Communications**, Washington, v.8, p. 1594-1596, Aug. 1996.
- 141 QIAN, H. et al. High quality luminescent tellurium nanowires of several nanometers in diameter and high aspect ratio synthesized by a poly (vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal. **Langmuir**, Washington, v. 23, n. 21, p. 3830-3835, Oct. 2006.
- 142 LI, J.; ZHANG, J.; QIAN, Y. Surfactant-assisted synthesis of bundle-like nanostructures with well-aligned Te nanorods. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 10, n. 11, p. 1549-1555, Nov. 2008.
- 143 SONG, J-M. et al. Superlong high-quality tellurium nanotubes: synthesis, characterization, and optical property. **Crystal Growth and Design**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1902-1908, May 2008.
- 144 UNIVERSITY OF HOUSTON (Houston). S. Curran; S. Dias; W. Blau, J. Wang; R. S. Oremland; S. Baesman. **Composites comprising biologically-synthesized nanomaterials**. US 2010/0160521 A1, 2 nov. 2010.

-
- 145 LIAO, K-S. et al. Strong nonlinear photonic responses from microbiologically synthesized tellurium nanocomposites. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 484, n. 4-6, p. 242-246, Jan. 2010.
- 146 ELIM, H. I. et al. Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. **Applied Physics Letters**, New York, v. 88, n. 8, p. 83-107, Feb. 2006.
- 147 BELIN, T. et al. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the γ -Fe₂O₃ vacancies ordering and lattice parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 163, n. 2, p. 459-465, Feb. 2002.
- 148 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1986. 432 p.
- 149 BALAS, F. et al. Structural characterization of nanosized silica spheres. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 9, n. 5, p. 351-356, May 2007.
- 150 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 185 p.
- 151 PARKS, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 65, n. 2, p. 177-198, Apr. 1965.
- 152 NEKOEI, A. et al. Conformation and vibrational spectra and assignment of 2-thenoyltrifluoroacetone. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 932, n. 1-3, p. 112-122, Aug. 2009.
- 153 SAGER, W.; FILIPESCU, N.; SERAFIN, F. Substituent effects on intramolecular energy transfer I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth-diketone chelates. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 69, n. 4, p. 1092-1100, Apr. 1965.
- 154 DEICHMANN, V. et al. Photo-and electroluminescent behavior of Eu³⁺ ions in blends with poly (vinyl-carbazole). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 330-336, Mar. 2007.
- 155 BUNZLI, J-C. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 448 p.
- 156 YU, S-Y. et al. Bifunctional magnetic-optical nanocomposites: grafting lanthanide complex onto core-shell magnetic silica nanoarchitecture. **Langmuir**, Washington, v. 23, n. 14, p. 7836-7840, July 2007.

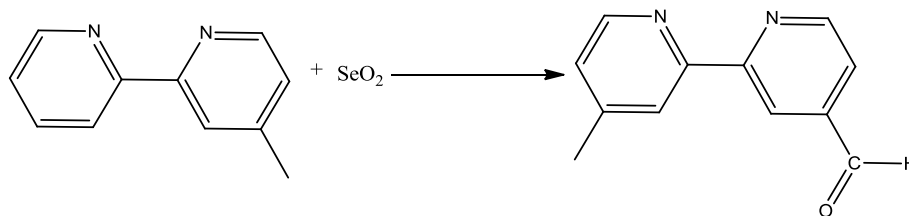
-
- 157 COMBY, S.; BUNZLI, J-C. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. In: GSCHNEIDNER, K. A. Jr.; PECHARSKY, V. K.; BUNZLI, J-C. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 37, p. 229.
- 158 SHERMAN, D. M. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: applications to spectra, bonding, and magnetism. **Physics and Chemistry of Minerals**, Berlin, v. 12, p. 161-175, July 1985.
- 159 TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, London, v. 3, n. 1, p. 37-46, Jan. 1968.
- 160 YU, B.; ZHU, C.; WU, X.; ZHANG, G. Optical nonlinearities of Fe_2O_3 nanoparticles investigated by Z-scan technique. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 8, n. 4, p. 249-254, Nov. 1997.
- 161 ESPINOSA, D. et al. Investigation of the optical absorption of a magnetic colloid from the thermal to the electronic time-scale regime: measurement of the free-carrier absorption cross-section. **Journal of the Optical Society of America B**, New York, v. 29, n. 3, p. 280, Feb. 2012.
- 162 YU, B.; ZHU, C.; GAN, F. Large nonlinear optical properties of Fe_2O_3 nanoparticles. **Physica E**, Amsterdam, v. 8, p. 360-364, Dec. 2000.
- 163 GUO, L. et al. The effect of surface modification on the microstructure and properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. **Physica E**, Amsterdam, v. 8, n. 2, p.199-203, Aug. 2000.
- 164 SINGH, C. P. et al. Investigation of optical limiting in iron oxide nanoparticles. **Optics Express**, Dublin, v. 16, n. 12, p. 8440-8450, June 2008.
- 165 BAKANDRITSOS, A. et al. Optically active spherical polyelectrolyte brushes with a nanocrystalline magnetic core. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 18, n. 11, p. 1694-1706, June 2008.
- 166 CHATZIKYRIAKOS, G. et al. Nonlinear optical properties of aqueous dispersions of ferromagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, London, v. 493, n. 4-6, p. 314-318, June 2010.
- 167 STROUD, D.; HUI, P. M. Nonlinear susceptibilities of granular matter. **Physical Review B**, New York, v. 37, n.15, p. 8719-8724, May 1988.
- 168 STROUD, D.; WOOD, V. E. Decoupling approximation for the nonlinear optical response of composite media. **Journal of Optical Society of America B**, New York, v. 6 n. 4, p. 778-786, Apr. 1989.

Anexo 1

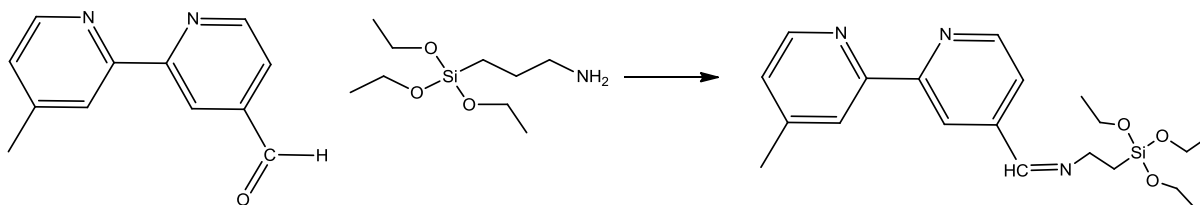
a) Síntese do ligante 4-metil-4-(*n*-triethoxysililpropil) amino-metil-2,2bipiridina (Si-Bpy).

A preparação do ligante foi desenvolvida em três etapas

1º etapa: obtenção do aldeído- em um balão, 100 mL de dioxano foi adicionado juntamente com (PROLAB), 2,53 g de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Fluka), e 1,52 g de óxido de selênio (ACROS) a qual foi deixado sob agitação por 24 horas sob refluxo e atmosfera de nitrogênio. Após filtrou-se a quente. O filtrado foi deixado em repouso por uma hora e novamente filtrado e evaporado o solvente. O pó obtido foi dissolvido em 300 ml de acetato de etila (ACROS) e extraído uma vez com 50 ml de uma solução aquosa de carbonato de sódio 0,1 mol/L (ACROS), e depois três vezes com uma solução aquosa de bisulfito de sódio à 0,2 mol/L (ACROS) à pH≈5. Então a solução aquosa foi basificada a pH≈9 e o aldeído foi extraído com 100 mL de diclorometano (ACROS). O solvente foi evaporado.

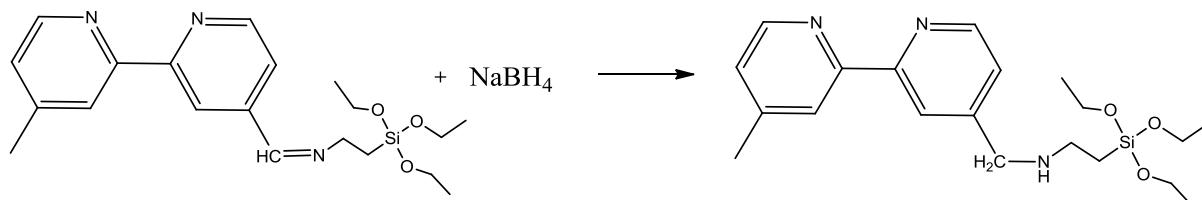


2º etapa: adição do grupo silanol- reagiu-se o pó recuperado (0,577g) com 0,644 ml de 3-aminopropil-trietoxissilano (99%, ALDRICH) em 50 ml de clorofórmio anidro por 3 horas em temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, o solvente foi evaporado.



3º etapa- redução da imina- reagiu-se o óleo obtido (1,95g) com 0,52g de borohidreto de sódio (ACROS) em 100 ml de etanol por 18 horas a temperatura

ambiente e atmosfera de nitrogênio. O solvente foi evaporado e o óleo obtido foi purificado.



b) Caracterização do ligante de 4-metil-4-(n-trietoxisililpropil) amino-metil-2,2bipiridina (Si-Bpy)

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 0,67 (m, 2H, CH₂ (11)); 1,23 (t, 9H, CH₃ (13)); 1,63 (m, 2H, CH₂ (10)); 2,40 (s, 3H, CH₃ (7)); 2,60 (m, 2H, CH₂ (9)); 3,72 (q, 6H, CH₂ (12)); 3,84 (s, 2H, CH₂ (8)); 7,14 (d, 1H, CH (5')); 7,35 (d, 1H, CH (5)); 8,24 (s, 1H, CH (3')); 8,33 (s, 1H, CH (3)); 8,54 (d, 1H, CH (6')); 8,62 (d, 1H, CH (6)). **¹³C RMN**(δ ppm, CDCl₃): 7,9 (1C, CH₂,(11)); 18,3 (3C, CH₃, (14)); 21,2 (1C, CH₃, (7)); 23,4 (1C, CH₂, (10)); 52,3 (1C, CH₂, (9)); 53,4(1C, CH₂, (8)); 58,2 (3C, CH₂, (13)); 120,4 (1C, CH,(3')); 122,0 (1C, CH, (5')); 124,1 (C, CH, (5)); 125,1(1C, CH, (3)); 148,1 (1C, CH, (5')); 149 (1C, CH, (6')); 142,5 (1C, CH, (6)); 150,8 (1C,(4)); 156,0, 156,3 (2C, C, (2,2')); **SM (EI)**: 404,3 [M]⁺; **Infravermelho (nujol,cm⁻¹)**: 3308 ν(N-H); 2928 ν_{as}(CH₂,CH₃); 1595,1555 ν(C=C)_{bpy}; 1269 ν(Si-C); 1076 ν(Si-O-C); 958 δ(Si-O).