

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**Tese de Doutorado**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS POR DEPOSITAÇÃO FÍSICA DE  
VAPOR EM LÍQUIDOS IÔNICOS E ÓLEOS VEGETAIS\***

Heberton Wender Luiz dos Santos

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

**Junho/2011**

---

\* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

*À Deus, à minha amada esposa Vívian e à  
minha família e amigos; pelo apoio, incentivo e  
carinho que nunca deixaram faltar.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Dr. Sérgio Teixeira, meu orientador, por ter me aceitado como seu aluno, mesmo não me conhecendo de início. Pela liberdade de investigação e por ter confiado e enxergado em mim capacidade para a realização desta tese. Eu não poderia deixar de agradecê-lo, principalmente, pelos momentos de alegria e descontração que passamos juntos. Foi um prazer trabalhar contigo neste período de 2 anos e meio, que provavelmente foi apenas o começo de nossa colaboração científica. Obrigado por todos os ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont por ter, mesmo que não oficialmente, me co-orientado, ensinado a como escrever um bom “*abstract*”, pelas discussões, companheirismo, ensinamentos sobre líquidos iônicos e por todo suporte prestado durante a realização desta tese.

Ao Prof. Dr. Ricardo B. Rego, pela amizade, ensinamentos, pelos experimentos com *laser*, discussões e incentivo.

Ao Dr. Adriano F. Feil, pela amizade, incentivo, companheirismo, ensinamentos e discussões. Tuas contribuições foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao doutorando e químico Msc. Pedro Migowski, pela síntese dos líquidos iônicos, por compartilhar comigo um pouco da sua experiência prévia na síntese de nanopartículas em líquidos iônicos, pela amizade e discussões. Tuas contribuições foram essenciais para a realização deste trabalho em tão pouco tempo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, não somente pelo uso dos microscópios de transmissão e varredura, como também, por ter cedido a metalizadora (*sputtering*), assim como o espaço da sala de preparação de amostras, sem as quais esta tese não teria sido realizada. A toda a direção, técnicos e responsáveis, pelo apoio, muito obrigado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo espaço, pelos 11 turnos concedidos e distribuídos nas linhas SAXS1, SAXS2, XDR2 e XAFS1 durante estes últimos 2 anos e pela seleção para participação da primeira versão latino americana da escola HERCULES (*Higher European Research Course of Users of Large Experimental Systems*) realizada em julho de 2010.

Ao pesquisador Dr. Mateus B. Cardoso (coordenador da linha SAXS2-LNLS) pelos ensinamentos sobre a técnica de SAXS, pelas ajudas durante as simulações e ajustes, pelo apoio durante os experimentos e amizade. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Gustavo Azevedo, pela amizade, contribuições, discussões e ensinamentos sobre as técnicas de XANES e EXAFS.

À Dra. Luciane F. Oliveira, pela amizade, discussões, incentivo, síntese de alguns líquidos iônicos e apoio durante o início deste doutorado.

Ao Dr. Martin Prechtel e ao Dr. Elízeo Lissner pela amizade, discussões, incentivo e apoio durante o início deste doutorado.

Ao Msc. Renato V. Gonçalves pela amizade, colaboração, discussões e incentivo.

Aos demais colegas do Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3Fnano): Msc. Jesum F. Alves; Msc. Dario Eberhardt; Guilherme Machado; José R. Borba; Leonardo B. Diaz; Lúcio Sulzbach, Louise Potrich e Sílvio Kirst, pela amizade, incentivo e suporte.

Aos colegas que nestes 2 anos e meio dividiram a sala M202 do Instituto de Física comigo. Obrigado pelas discussões e amizades firmadas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Otacílio Vieira dos Santos e Izabel Pereira Luiz e aos meus irmãos Roberlan Pereira Martins e Fabricie Pereira Martins pelo amor, carinho e compressão durante estes anos que estivemos longe. Vocês são muito especiais para mim. Amo vocês!

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese de nanopartículas (NPs) coloidais de Ag e Au por deposição física de vapor em líquidos (*sputtering* e ablação a *laser*) sem a adição de agentes estabilizantes e/ou redutores. As NPs coloidais obtidas diretamente em líquidos iônicos (LIs) e óleos vegetais (OVs) foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis), espectroscopia de energia dispersiva de elétrons (EDS) e espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).

Em um primeiro caso, após a deposição de Au por *sputtering* no LI bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio [BMI.N(Tf)<sub>2</sub>] observou-se a formação de NPs de Au (AuNPs) esféricas, as quais foram estabilizadas no próprio LI. Com o aumento da tensão de descarga durante o processo de deposição, o diâmetro médio das NPs esféricas formadas aumentou linearmente. Por outro lado, o aumento do tempo de deposição não causou efeitos significativos na forma ou no tamanho das NPs. Variando o ânion dos LIs, foi possível mostrar que a composição química e a orientação dos íons na superfície governam os processos de nucleação e crescimento das NPs de Au (AuNPs) e que ambos os processos ocorrem na superfície dos LIs.

Funcionalizando o cátion do BMI.N(Tf)<sub>2</sub> com um grupo nitrila (C≡N), foi possível a obtenção de AuNPs anisotrópicas pelo método de *sputtering*. Mais especificamente, foram obtidos nanodiscos de Au (AuNDs) de aproximadamente 7 nm de diâmetro e 3 nm de altura e NPs esféricas da ordem de 3 nm de diâmetro, anteriormente obtidas no LI não funcionalizado. A formação destes NDs foi correlacionada com a coordenação dos grupos nitrila, possivelmente apontando para fora da superfície do LI, nos átomos de Au. Com o aumento da tensão de descarga durante o processo a formação dos NDs foi inibida, sendo as amostras compostas apenas por NPs esféricas. Assim, quando menores tensões foram usadas, ou seja, quando os átomos de Au foram arrancados do alvo com menores energias, estes puderam ser facilmente coordenados pelos grupos nitrila na superfície do LI, os quais propiciaram um crescimento preferencial em duas dimensões (2D), formando os NDs.

O *sputtering* de Ag e Au em OVs revelou a formação de AuNPs e NPs de Ag (AgNPs) com diâmetros no intervalo de 1 – 8 nm. A biocompatibilidade destes óleos aliada à pureza das NPs obtidas por este método de síntese torna estes nanomateriais altamente promissores

para diversificadas aplicações nos campos da medicina e biologia. Assim, como no caso dos LIs, o diâmetro médio das NPs estabilizadas nos OV's aumentou com o aumento da tensão de descarga e ficou basicamente constante com o aumento do tempo de deposição, mostrando que este efeito é mais intimamente ligado ao processo de nucleação das NPs do que a uma propriedade específica do líquido. Adicionalmente, o tamanho médio das NPs mostrou-se fortemente dependente do tipo de OV usado para a síntese. Dependendo do óleo, mais especificamente, de sua habilidade de coordenação, uma forte interação entre os átomos ejetados do alvo e a superfície do óleo foi observada. Esta interação levou à formação de filmes finos metálicos ao invés de NPs esféricas quando tensões de descarga relativamente baixas foram aplicadas. Este resultado fortalece o conceito de que as NPs são formadas inicialmente na superfície dos OV's e difundem posteriormente para a fase líquida.

A fim de investigar este fenômeno de interação com a superfície dos líquidos aliada com a energia dos átomos ejetados, e também aplicar um novo método físico de síntese de NPs em LIs, foi realizada ablação por *laser* de uma placa de Au localizada fora e dentro de quatro LIs contendo o mesmo cátion e diferentes ânions. A ablação realizada com a placa dentro dos LIs mostrou resultados similares reportados para outros fluidos tal como a água; ou seja, formação de AuNPs de diferentes formas e distribuição de tamanhos, porém, sem a necessidade de adição de agentes estabilizantes extras, uma vez que os próprios LIs propiciam uma estabilização do tipo estérica-eletrônica nas NPs. A habilidade de coordenação do ânion influenciou fortemente os processos de nucleação e crescimento das NPs na fase líquida dos LIs quando a ablação foi realizada dentro dos LIs.

No caso da ablação fora dos LIs, os resultados mostraram que, assim como no caso do *sputtering* de Au, as NPs inicialmente são formadas na superfície dos líquidos. Porém, nas condições experimentais aqui empregadas, as NPs mostraram tamanhos médios maiores quando comparadas com aquelas obtidas por *sputtering*. Esta discrepância pode estar relacionada aos diferentes regimes de ejeção de átomos do alvo e, principalmente, às suas diferentes distribuições de energia. Independentemente, os resultados mostram que este método é promissor para a obtenção de AuNPs em grande escala, com controle de forma e geometria sem adição de agentes estabilizantes.

## ABSTRACT

In this study, it was performed the synthesis of Ag and Au colloidal nanoparticles' (NPs) by means of physical vapor deposition onto liquids (sputtering and laser ablation) without the addition of stabilizers and/or reducing agents. The NPs obtained directly in ionic liquids (LIs) and vegetable oils (OVs) were characterized by transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), energy dispersive electron spectroscopy (EDS) and small angle X-ray scattering (SAXS).

Firstly, sputtering of Au onto the 1-n-butyl-3-methylimidazolium (trifluoromethylsulfonil)imide [BMLN(Tf)<sub>2</sub>] ionic liquid revealed that the average diameter of the spherical nanoparticles formed increases linearly with increasing discharge voltage during the deposition process. Moreover, the increase in deposition time caused no significant effects either on the shape or size of NPs. Varying the anion of ILs, was possible to show that the chemical composition and ions orientation on the surface govern the processes of nucleation and growth of gold nanoparticles (AuNPs) and that both processes occur on the surface of the LIs.

Anisotropic shaped AuNPs were obtained by functionalizing the cation of the LI BMLN(Tf)<sub>2</sub> with a nitrile group (C≡N). More specifically, it was obtained gold nanodisks (AuNDs) of approximately 7 nm in diameter and 3 nm in height, in addition to spherical NPs of about 3 nm previously obtained in non-functionalized LI. The formation of these NDs were correlated with the coordination of the nitrile groups, probably pointing out of the LI surface, on the Au atoms pulled out of the sputtering target. Increasing the discharge voltage during the process, the formation of NDs was inhibited being the samples composed mostly of spherical NPs. Thus, when lower voltages were used, i.e, when the Au atoms were ejected from the target with low energies, they could be easily coordinated by the nitrile groups on the surface of the LI, which has provided a preferential growth in two dimensions (2D), forming the NDs.

The sputtering of Ag and Au onto OVs revealed the formation of AuNPs and silver nanoparticles (AgNPs) of diameters fitting in the range 1 – 8 nm. The biocompatibility of these oils combined with the purity of the obtained NPs makes these nanomaterials highly promising for diverse applications in the fields of medicine and biology. As in the LI case, the NPs' average diameter has increased with increasing discharge voltage and remained

basically constant with increasing deposition time, showing that this effect is more closely related to the nucleation process of NPs rather than a specific property of the liquid. Additionally, the average size of NPs was strongly dependent on the type of OV used for the synthesis. Depending of the oils, more specifically, of their coordination ability, a strong interaction between ejected atoms and the oil surface was ascertained by the formation of metal thin films instead of spherical NPs when relatively low discharge voltages were applied. This result reinforces the concept that the NPs are initially formed on the surface of OVs and diffuse later to the liquid phase.

To investigate the interaction of the ejected atoms with the surface of the liquids and their energy, and also to implement a new physical method for synthesis of stable NPs in LIs, laser ablation of a gold plate located either inside or outside four LIs containing the same cation and different anions was performed. Ablation inside the LIs has shown similar results reported for other fluids such as water, e.g, the formation of AuNPs of different shapes and size distribution, however, without addition of extra stabilizing agents, since the LIs themselves provide a steric-electronic stabilization to the NPs. The anion coordination ability has strongly influenced the processes of nucleation and growth of NPs in the liquid phase of the LIs when ablation was performed inside the LIs.

In the case of ablation outside the LIs, the results have shown that, as in the case of sputtering of Au, the NPs were initially formed on the surface of the LIs. However, in the experimental conditions used here, NPs showed larger average size when compared with those obtained by sputtering. This discrepancy may be related to the different regimes for ejecting atoms from the target and, mainly, to the differences in the energy distributions of them. Regardless, the results show that this method is promising for achieving AuNPs at large scale with controlled shape and geometry without addition of stabilizing agents.



# ÍNDICE GERAL

Introdução.....	1
Capítulo 1. Nanopartículas e Nanotecnologia.....	3
1.1 Métodos de Síntese.....	4
1.2 Nucleação.....	5
1.3 Crescimento.....	6
1.4 Estabilização.....	8
Capítulo 2. Líquidos Iônicos.....	10
2.1 Síntese e Estabilização de Nanopartículas em Líquidos Iônicos.....	13
2.2 Estudo da Interface Líquido Iônico/Vácuo.....	18
Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD).....	22
3.1 Evaporação.....	22
3.2 Ablação a <i>Laser</i> .....	24
3.3 <i>Sputtering</i> .....	28
3.4 <i>Sputtering</i> em Líquidos.....	34
Capítulo 4. Objetivos.....	41
4.1 Objetivos Gerais.....	41
4.2 Objetivos Específicos.....	41
Capítulo 5. Métodos Experimentais.....	43
5.1 Síntese das Nanopartículas.....	43
5.1.1 Síntese por <i>Sputtering</i> .....	43
5.1.2 Síntese por Ablação a <i>Laser</i> .....	45
5.2 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	46
5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	47

5.4 Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS) .....	48
5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	52
5.6 Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) .....	53
Capítulo 6. Síntese de AuNPs por <i>Sputtering</i> em Líquidos Iônicos .....	54
6.1 Introdução .....	54
6.2 Resultados e Discussões .....	57
6.2.1 Estudo dos Parâmetros de <i>Sputtering</i> .....	57
6.2.2 Estudo da Composição Química da Superfície dos LIs .....	62
6.3 Conclusões .....	66
Capítulo 7. Formação de AuNPs Anisotrópicas .....	67
7.1 Introdução .....	67
7.2 Resultados e Discussão .....	68
7.3 Mecanismo de Formação dos Nanodiscos .....	78
7.4 Conclusões .....	81
Capítulo 8. Síntese de AuNPs por Ablação a Laser em Líquidos Iônicos .....	82
8.1 Introdução .....	82
8.2 Resultados e Discussão .....	83
8.3 Conclusões .....	89
Capítulo 9. <i>Sputtering</i> em Óleos Vegetais .....	90
9.1 Introdução .....	90
9.2 Síntese de AuNPs em Óleo de Mamona .....	91
9.3 Síntese de AuNPs em Diferentes Óleos Vegetais .....	102
9.4 Síntese de AgNPs em Óleo de Mamona .....	105
9.5 De Filmes Finos a Nanopartículas: Mecanismo de Formação .....	108
9.6 Conclusões .....	115
Conclusões Gerais e Perspectivas .....	1186
Referências .....	118

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Crescimento coloidal monodisperso do modelo de La Mer (esquerda) e aparato típico de síntese de NPs via rota líquida (direita) [9].	5
<b>Figura 2.</b> Comportamento da energia livre total $\Delta G$ como função do tamanho de crescimento $r$ da partícula [11].	6
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática de duas partículas estabilizadas eletrostaticamente. Íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma repulsão Coulombiana, estabilizando as partículas quanto à aglomeração [13, 14].	8
<b>Figura 4.</b> Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas partículas em solução [14].	9
<b>Figura 5.</b> (a) Esquema da estrutura dos líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólico. (b) Inclusão de NPs metálicas na rede supramolecular dos líquidos iônicos, onde uma estabilização eletrostática e estérica (“eletroestérica”) é sugerida pela formação de camadas primárias de ânions e cátions ao redor das NPs [32].	15
<b>Figura 6.</b> Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por líquidos iônicos [26].	16
<b>Figura 7.</b> Número de artigos publicados nos últimos 6 anos envolvendo ao mesmo tempo os tópicos “líquido iônico” e “nanopartículas”. Fonte: “Web of Science”.	17
<b>Figura 8.</b> Três possíveis configurações para a superfície de um líquido iônico [45].	19
<b>Figura 9.</b> Espectros de alta resolução do C1s para três LIs a base do ânion $\text{BF}_4^-$ obtidos com ângulos de $0^\circ$ e $80^\circ$ [46].	19
<b>Figura 10.</b> Razão $\text{C4}/(\text{C1} + \text{C2} + \text{C3})$ do LI OMI. $\text{BF}_4$ obtidos com ângulos de $0^\circ$ e $80^\circ$ [46].	20
<b>Figura 11.</b> Resultados de XPS para ângulos de incidência de $0^\circ$ e $80^\circ$ para líquidos iônicos de diferentes ânions. Aqui $\text{C}_{\text{Alkyl}}$ representa os carbonos C4 anteriormente mostrados e $\text{C}_{\text{hetero}}$ representa os carbonos C1 + C2 + C3 [51].	21
<b>Figura 12.</b> Modelo proposto para a composição e orientação dos íons na superfície do líquido iônico OMI.Cl, onde as esferas de cor azul e verde representam os cátions e os ânions, respectivamente [51].	21
<b>Figura 13.</b> Esquema típico de um processo de evaporação.	23

<b>Figura 14.</b> Imagens de TEM (a,b), distribuição de tamanhos (c) e mudanças na cor das NPs de Cu durante o processo de deposição por evaporação (d) [2].	23
<b>Figura 15.</b> Esquema típico de um processo de ablação a laser.	25
<b>Figura 16.</b> Esquema típico de um processo de ablação a laser em meios líquidos [58].	26
<b>Figura 17.</b> Imagens de TEM e histogramas das AuNPs obtidas por ablação em água pura com laser de femtosegundos operando a diferentes fluências. (a) $1000 \text{ J.cm}^{-2}$ , (b) $160 \text{ J.cm}^{-2}$ e (c) $60 \text{ J.cm}^{-2}$ [59].	27
<b>Figura 18.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação de uma placa de Au imersa em água por 20 min com energia por pulso de $400 \mu\text{J}$ . O tamanho médio das AuNPs diminui de 23 para 10 nm quando a frequência de pulsos aumenta de 0.1 kHz (a) para 1 kHz (b) [60].	28
<b>Figura 19.</b> Esquema típico de uma câmara de sputtering.	29
<b>Figura 20.</b> Distribuição de potencial no interior da descarga em um processo DC.	31
<b>Figura 21.</b> Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes [53].	32
<b>Figura 22.</b> Rendimento de sputtering em função do número atômico. Caso específico de descarga com íons de argônio de 400 eV [53].	32
<b>Figura 23.</b> Distribuição de energia de átomos de Cu (110) ao chegar ao substrato em função da energia inicial dos íons de Kr [53].	33
<b>Figura 24.</b> Imagens de TEM das AuNPs preparadas por sputtering nos líquidos iônicos (a) $\text{EMI.BF}_4$ e (b) $\text{TMPA.N(Tf)}_2$ [68].	36
<b>Figura 25.</b> (a) Ilustração do alvo desenvolvido para deposição de NPs bimetálicas de Ag/Au onde $f_{\text{Au}}$ representa a porcentagem de Au no alvo. (b) Fotografia do líquido iônico $\text{BMI.PF}_6$ após a deposição das NPs [69].	37
<b>Figura 26.</b> Diâmetro (círculos abertos) e concentração (círculos preenchidos) das AgNPs obtidas com (a) diferentes tempos de sputtering e (b) diferentes correntes de descarga [70].	37
<b>Figura 27.</b> Distribuição de tamanho das AuNPs sintetizadas por sputtering no líquido iônico $\text{BMI.BF}_4$ a diferentes temperaturas [72].	39
<b>Figura 28.</b> Formação de NPs de $\text{In/In}_2\text{O}_3$ tipo núcleo/casca pelo processo de sputtering em líquidos iônicos [75].	40
<b>Figura 29.</b> Esquema ilustrando a deposição das NPs pela técnica de sputtering, onde V é descarga de tensão aplicada no cátodo onde está localizado o alvo metálico, P é a pressão de gás na câmara e d é a distância entre o cátodo e o ânodo (ambas constantes durante os	

experimentos). Pode-se observar na figura o porta amostra cilíndrico de vidro localizado horizontalmente sobre o ânodo.....	44
<b>Figura 30.</b> Esquema montado para realização dos experimentos de ablação a laser dentro e fora de líquidos iônicos mantendo as mesmas condições de feixe. ....	46
<b>Figura 31.</b> Porta amostras usado nos experimentos de SAXS. (a) Bloco de alumínio (1) em detalhes, suporte do porta amostras de aço (b) onde: (2) janela de vidro para observação; (3) seringa de injeção; (4) casca oca de cobre para refrigeração; (5) espaço para amostra; (6) caminho para termopar; (7) anéis de vedação; (8) anéis de vedação do porta amostra; (9) janelas de mica; (10) adaptador de teflon para a seringa; (11) adaptador de teflon fechamento ou escoamento; (12) tampa [82].....	48
<b>Figura 32.</b> Curvas de SAXS simuladas para: (a) esferas monodispersas de raios 2, 4 e 8 nm; (b) esferas polidispersas de raio médio igual a 4 nm e diferentes dispersões de tamanhos; (c) comparação entre a curvas de espalhamento e um esferoide e um elipsoide de 4 nm de raio; 3,2 nm de altura e 15 % de dispersão. (d) Representa a simulação da curva de espalhamento de esferas de 2 nm de raio e 15 % de dispersão (A, preto); A + fator de estrutura de esferas pesadas (vermelho) e A + fractal de massa de raio de giro de 30 nm e dimensão fractal 2,8 (azul).....	51
<b>Figura 33.</b> Possíveis mecanismos de nucleação e crescimento de NPs via sputtering em líquidos. ....	55
<b>Figura 34.</b> Estruturas dos LIs usados neste estudo.....	56
<b>Figura 35.</b> Espectro de absorção UV-Vis do BMI.N(Tf) <sub>2</sub> após sputtering de Au por 150 s à diferentes tensões (a) e à 325 V - 40 mA por diferentes tempos (b).....	57
<b>Figura 36.</b> Imagem de microscopia óptica convencional da superfície do LI após a deposição de Au (a), no interior do tubo da pipeta (b) e imediatamente depois de armazenada no ependorfe (c). ....	58
<b>Figura 37.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au por 150 s no BMI.N(Tf) <sub>2</sub> com diferentes tensões (a) 299 V, (b) 322 V, (c) 335 V, (d) 358 V e (e) 410 V. ....	59
<b>Figura 38.</b> Histogramas obtidos por TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au por 150 s no BMI.N(Tf) <sub>2</sub> com diferentes tensões (a) 299 V, (b) 322 V, (c) 335 V, (d) 358 V e (e) 410 V. ....	60

<b>Figura 39.</b> Corrente, taxa de deposição e diâmetro médio das AuNPs obtidas por sputtering no líquido iônico BMI.N(Tf) <sub>2</sub> como função da tensão de descarga do plasma por 150 s (a) e diâmetro médio das AuNPs em função do tempo de sputtering à 320 V (b).....	60
<b>Figura 40.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por sputtering a 335 V por 150 s nos LIs (a) BMI.N(Tf) <sub>2</sub> , (3,5 ± 0,6), (b) BMI.BF <sub>4</sub> (3,6 ± 0,4), (c) BMI.PF <sub>6</sub> (3,7 ± 0,4) e (d) BMI.FAP (4,9 ± 0,9). .....	63
<b>Figura 41.</b> Espectro de absorção UV-Vis dos LIs após sputtering de Au por 150 s à 325 V - 40 mA.....	65
<b>Figura 42.</b> Possíveis configurações e orientação de íons na superfície no líquido iônico (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> com: (a) grupo funcional nitrila interagindo com as regiões catiônicas e (b) grupo funcional nitrila orientada para fora da superfície do LI. ....	67
<b>Figura 43.</b> Espectro de absorção UV-Vis do (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> , após sputtering de um alvo de Au por 150 s com tensões de descarga de 275 V, 300 V, 340 V e 365 V (a). Zoom das três primeiras curvas (b), onde pode ser visto que uma segunda banda de absorção em 720 nm está presente apenas para a amostra depositada a 300 V.....	68
<b>Figura 44.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por sputtering de 150 s no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> com tensões de descarga de (a) 275 V, (b) 300 V, (c) 340 V e (d) 365 V. Todas as imagens estão na mesma escala.....	69
<b>Figura 45.</b> Histograma do diâmetro das AuNPs obtidas por sputtering de 150 s no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> com tensões de descarga de (a) 275 V, (b) 300 V, (c) 340 V e (d) 365 V. Os histogramas foram obtidos a partir das imagens de TEM.....	70
<b>Figura 46.</b> Imagens de TEM das partes mais aglomeradas contendo AuNPs sintetizadas por sputtering a 300 V por 150 s. (a) super-rede 2D, (b) empacotamento hexagonal de NPs e (c) super-rede 3D.....	71
<b>Figura 47.</b> Imagem de HRTEM das AuNPs sintetizadas por sputtering a 300 V por 150 s (a) e (b) espectro EDS. As linhas do Cu são provenientes da tela de microscopia.....	72
<b>Figura 48.</b> Curvas de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s com tensões de 275, 300 V, 340, 365, e 410 V.....	73
<b>Figura 49.</b> Curva experimental e ajustada de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 275 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,5.....	74

<b>Figura 50.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 300 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,8.....	74
<b>Figura 51.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 340 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,8.....	75
<b>Figura 52.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 365 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,9.....	75
<b>Figura 53.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 410 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,6.....	76
<b>Figura 54.</b> Imagem de tomografia obtida por TEM de uma partícula selecionada da amostra obtida a 300 V por 150 s. De (a) para (c) a partícula esta girando para a esquerda. ....	77
<b>Figura 55.</b> Imagens representativas de AFM das NPs obtidas a 300 V por 150 s, onde está apresentado em (a) uma imagem 3D, (b) imagem de fase das regiões aglomeradas e (c) o histograma da altura das NPs após a contagem de aproximadamente 150 partículas.....	78
<b>Figura 56.</b> Curva experimental e ajustada de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no líquido iônico EMI.N(Tf) <sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 340 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,9. ....	80
<b>Figura 57.</b> Estrutura dos líquidos iônicos usados para a síntese das AuNPs por ablação a laser. ....	83
<b>Figura 58.</b> Espectros UV-Vis dos LIs após ablação por laser de 10 minutos dentro ou fora dos LIs BMI.BF <sub>4</sub> (a), BMI.PF <sub>6</sub> (b), BMI.N(CN) <sub>2</sub> (c) (BCN)MI.NTf <sub>2</sub> (d). ....	83
<b>Figura 59.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação a laser nas mesmas condições dentro (a, c, e) ou fora (b, d, f) dos líquidos iônicos BMI.BF <sub>4</sub> , BMI.PF <sub>6</sub> e BMI.N(CN) <sub>2</sub> ,	

respectivamente. Em destaque no canto superior direito os respectivos histogramas, exceto em (e) onde está apresentada uma imagem de maior ampliação. ....	84
<b>Figura 60.</b> Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação a laser por 10 minutos dentro (a) e fora (b) do líquido iônico (BCN)MI.NTf <sub>2</sub> . Em destaque no canto superior direito os respectivos histogramas.....	86
<b>Figura 61.</b> Estrutura geral dos ácidos oléico, linoléico e ricinoléico. Compostos mais importantes presentes no óleo de mamona.....	91
<b>Figura 62.</b> Imagem de TEM (a), histograma (b) e EDS (c) das AuNPs obtidas por sputtering no OM a 330 V (13 W) durante 300 s. As linhas do Cu no EDS são provenientes da tela usada como suporte para a microscopia. ....	92
<b>Figura 63.</b> Espectros UV-Vis das AuNPs obtidas por sputtering no OM a diferentes tensões por 300 s e a diferentes tempo a 330 V (13 W). As amostras obtidas a 375 e 405 V tiveram que ser diluídas para as medidas de UV-Vis.....	93
<b>Figura 64.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 405 V (a). Em detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	93
<b>Figura 65.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 375 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	94
<b>Figura 66.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 346 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	94
<b>Figura 67.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 330 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	95
<b>Figura 68.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 313 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	95
<b>Figura 69.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 293 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	96



<b>Figura 70.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 280 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. Foi necessário levar em conta um fractal de massa de dimensão 2,8.....	96
<b>Figura 71.</b> Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 260 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. ....	97
<b>Figura 72.</b> Comparação dos diâmetros das AuNPs obtidos por TEM ( $D_{\text{TEM}}$ ), pela aproximação de Porod ( $D_{\text{Porod}}$ ), pela aproximação de Guinier (Raio de giro $R_g$ ) e pelo ajuste total da curva de SAXS ( $D_{\text{FIT}}$ ) em função da tensão de descarga do plasma.....	97
<b>Figura 73.</b> Curvas de SAXS das AuNPs em função do tempo de deposição a 330 V – 40 mA. No detalhe a evolução do diâmetro em função do tempo obtido pelo ajuste teórico das curvas. ....	99
<b>Figura 74.</b> Histogramas obtidos por TEM das AuNPs sintetizadas por sputtering a 320 V por 150 s (a), 200 s (b), 400 s (c) e 500 s (d).....	100
<b>Figura 75.</b> Imagens representativas de TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au durante 300s a 260 V (a) e 405 V (b) mostrando que a amostra depositada a 260 V apresenta regiões mais aglomeradas. ....	101
<b>Figura 76.</b> Imagens representativas de TEM da AuNPs obtidas por sputtering a 320 por 150 s no óleos de arroz (a), soja (b), canola (c), TCC (d) e girassol (e). ....	103
<b>Figura 77.</b> Histogramas obtidos por TEM das AuNPs sintetizadas por sputtering a 320 por 150 s no óleos de arroz (a), soja (b), canola (c), TCC (d) e girassol (e). ....	104
<b>Figura 78.</b> Espectro de absorção dos OV's contendo AuNPs obtidas por sputtering a 320 V (40 mA) por 150 s. ....	105
<b>Figura 79.</b> AgNPs obtidas após sputtering de Ag a 340 V por 150 s: (a) imagem representativa de TEM, (b) espectro UV-Vis e (c) histograma de distribuição de tamanhos obtidos por TEM. ....	106
<b>Figura 80.</b> Espectros UV-Vis do OM após deposição de Ag com diferentes tensões (a). Curvas de SAXS das AgNPs obtidas por sputtering no OM com diferentes tensões de descarga (b) e distribuição de tamanho das AgNPs após ajuste das curvas (c). ....	107
<b>Figura 81.</b> Composição química média do óleo de mamona, óleo de canola e do TCC.....	109

<b>Figura 82.</b> Microscopia ótica de campo claro (a) e campo escuro (b) do FF de Ag formado sobre a superfície do óleo de canola após sputtering a 320 V (40 mA) por 150 s. ....	110
<b>Figura 83.</b> Microscopia ótica de campo claro (a) e campo escuro (b) do FF de Ag formado sobre a superfície do TCC após sputtering a 320 V - 40 mA por 150s.....	111
<b>Figura 84.</b> Espectros UV-Vis do óleo de canola após sputtering de Ag por 150 s com tensões de 350 e 420 V (a). Imagem representativa de TEM (b) e histograma de tamanhos das AgNPs após sputtering a 420 V sobre o óleo de canola. ....	112
<b>Figura 85.</b> Esquema da formação de NPs ou FFs na superfície dos óleos por sputtering à baixas (primeira linha) e altas tensões de descarga (segunda linha). As setas vermelhas representam a difusividade dos átomos. Da direita para a esquerda a habilidade de coordenação do líquido aumenta. ....	113

# LISTA DE PUBLICAÇÕES OBTIDAS ATRAVÉS DESTE PROJETO DE DOUTORADO.

## a) Artigos completos

i) Wender, H. et al. *On the formation of anisotropic gold nanoparticles by sputtering onto a nitrile functionalised ionic liquid.* Journal of Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP), Doi: 10.1039/c1cp21406c, **2011**.

ii) Wender, H. et al. *Self-organised TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis by anodization in an ionic liquid and assessment of photocatalytic properties.* Applied Material & interfaces, v. 3(4), p. 1359 – 1365, **2011**.

iii) Wender, H. et al. *Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation of an au foil inside and outside ionic liquids.* Nanoscale, v. 3, p. 1240 – 1245, **2011**.

iv) Wender, H. et al. *Ionic liquid surface composition controls the size of gold nanoparticles prepared by sputtering deposition.* The Journal of Physical Chemistry C, v. 114, p. 11764 – 11768, **2010**.

v) Wender, H. et al. *Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil.* Chemical Communications, v. 46, p. 7019 – 7021, **2010**.

## b) Artigos aceitos p/ publicação

vi) Wender, H. et al. *Sputtering onto Liquids: From Nanoparticles to Thin Films.* The Journal of Physical Chemistry C, **2011**.

## c) Pedidos de depósito de patente

vii) Wender, H. et al. *Processo de Síntese e Controle da Geometria de Nanoestruturas por Anodização em Eletrólitos Contendo Líquidos Iônicos e Produto Obtido.* **2010**.

viii) Wender, H. et al. *Processo de Síntese de Nanopartículas por Deposição Física em Óleos e Produto Obtido.* **2010**.

#### **d) Capítulos de Livro**

ix) Wender, H. et al. *Sputtering Deposition onto Liquid Substrates: A physical Approach to Obtain Colloidal Nanoparticles*. CNANO, UFRGS, **2011**.

x) Feil A. F.; Migowski P.; Wender H.; et al. *Fabrication of alumina nanostructures by anodization process*. CNANO, UFRGS, **2011**.

#### **e) Artigos em preparação**

xi) Wender, H. et al. *Synthesis, size control and local structure of gold nanoparticles prepared by laser ablation onto vegetable oils*, **2011**.

xii) Wender, H. et al. *Effects of scavengers on the size, shape and stabilization of metal nanoparticles prepared by sputter deposition*, **2011**.

xiii) Wender, H. et al. *Extended X-ray absorption fine structure characterization of metallic nanoparticles prepared by sputtering deposition onto ionic liquids*, **2011**.

## LISTA DE ABREVIACOES

LIs = Líquidos Iônicos

NPs = Nanoprculas

AuNPs = Nanoprculas de ouro

AuNSs = Nanoesferas de ouro

AgNPs = Nanoprculas de prata

NDs = Nanodiscos

AuNDs = Nanodiscos de ouro

AL = Ablaco a *laser*

$\lambda$  = Comprimento de onda

TEM = Microscopia eletrônica de transmissão

HRTEM = Microscopia eletrônica de transmissão de alta resoluo

SAXS = Espalhamento de raios X a baixo ângulo.

EDS = Espectroscopia de raios X dispersivos em energia

AFM = Microscopia de força atômica

XPS = Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

ARPES = Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X com ângulo rasante

UV-Vis = Espectroscopia no ultravioleta e visível

RPS = Ressonância de plasmons de superfície

OM = leo de mamona

OVs = leos vegetais

TCC = Triglicerídeo caprílico/cprico

FFs = Filmes finos

PVD = Deposo física de vapor

CVD = Deposo qumica de vapor

EMI = 1-etil-3-metilimidazólio

BMI = 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

OMI = 1-*n*-octil-3-metilimidazólio

BMI.BF<sub>4</sub> = Tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.PF<sub>6</sub> = Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.N(Tf)<sub>2</sub> = Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.FAP = Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.N(CN)<sub>2</sub> = Dicianoamidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

(BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> = Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-cianopropil)-3-metilimidazólio

EMI.BF<sub>4</sub> = Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio

TMPA.N(Tf)<sub>2</sub> = Bis(trifluormetanosulfonil)imida de N,N,N-trimetil-N-propilamonio

EMI.N(Tf)<sub>2</sub> = Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio

EMI.(EtSO<sub>3</sub>) = etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.EtSO<sub>3</sub>)

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca por novos sistemas em escalas de tamanhos cada vez menores têm atraído significativamente a atenção da comunidade científica mundial. Neste cenário, nanopartículas (NPs) metálicas, partículas com diâmetros menores que 100 nm, prometem desempenhar um papel importante no desenvolvimento de novas tecnologias. Essas NPs exibem propriedades físicas e químicas únicas que dão origem a muitas aplicações em diversas áreas tais como óptica não linear, luminescência, eletrônica, catálise, conversão de energia solar, optoeletrônica, biomedicina, etc. Dois fatores fundamentais, ambos relacionados com o tamanho dos nanocristais individuais, são responsáveis por suas propriedades; (1) grande razão superfície/volume e (2) confinamento quântico.

Em termos da síntese, existem basicamente duas estratégias gerais para obter materiais na escala nanométrica; os métodos químicos e os métodos físicos. Nos métodos químicos, espécies moleculares ou iônicas são transformadas em NPs. Os métodos químicos podem ser subdivididos em duas partes principais: deposição química de vapor (CVD) e síntese em fase líquida ou coloidal, onde se enquadram os métodos de redução química de sais precursores de um metal. No processo CVD, os compostos precursores são vaporizados reagindo em fase gasosa (normalmente em altas temperaturas) e depositando na forma de pó ou filme sobre um substrato. O controle do tamanho dos materiais no processo CVD é obtido por meio do ajuste dos parâmetros de reação tais como temperatura, vazão e quantidade relativa de precursores. Por outro lado, os métodos de redução química baseiam-se na transformação de um complexo metálico para o estado de valência zero mediante o uso de reagentes químicos redutores. Neste caso, o tamanho e a forma das NPs são controlados pelas condições de reação e pela adição de agentes estabilizantes. No entanto, devido à versatilidade do método, a síntese de NPs por redução química atraiu mais atenção da comunidade acadêmica do que por CVD. Além disso, uma ampla possibilidade de aplicações é viabilizada devido às NPs serem obtidas em solução.

Ao contrário de processos químicos, os métodos físicos para a preparação de nanoestruturas são baseados em transformações físicas da matéria sem a alteração da composição química inicial. Basicamente, nos métodos físicos, materiais maciços são transformados para a escala nanométrica através da interação com fótons, calor ou íons, ou

mesmo através de moagem mecânica. No caso dos fótons, é possível destacar as técnicas de *laser*, como a ablação a *laser* (AL) e fragmentação de partículas induzida por incidência de luz *laser* [1]. No segundo caso, quando a transformação é *via* calor, o material maciço é evaporado e recristalizado em tamanho nanométrico. Nesse caso é possível destacar as técnicas de evaporação resistiva [2].

Por outro lado, como implícito em seu próprio nome, a moagem mecânica baseia-se na trituração de partículas massivas iniciais até que sejam finamente divididas em partículas nanométricas. Porém, a transformação da matéria pela interação com íons se baseia na transferência de momento após colisão entre íons e materiais maciços, arrancando átomos ou pequenos aglomerados do material alvo, que são então direcionados a um substrato onde começam a nuclear formando NPs e, posteriormente, filmes finos. Aqui se destacam as técnicas de feixe de íons e *sputtering*.

Ambos os métodos químicos e físicos têm vantagens específicas e podem ser complementares. A síntese química é muito versátil para controlar o tamanho das NPs e permite uma variedade de aplicações, mas normalmente gera subprodutos prejudiciais e em alguns casos, tóxicos, como por exemplo, para aplicações nos campos da biologia e/ou medicina onde é condição extremamente necessária a biocompatibilidade das NPs coloidais. Por outro lado, o emprego de métodos físicos permite a produção de NPs de alta pureza, a qual depende somente da pureza do alvo e do líquido. Aliar as duas metodologias pode abrir um novo caminho para sintetizar NPs com controle de tamanho, forma e pureza em um regime de economia atômica perto de 100%. Neste cenário, a deposição por *sputtering* sobre um substrato líquido tem mostrado ser o método mais adequado, podendo gerar novos e promissores materiais nanoestruturados [3].

Esta tese está organizada por capítulos, onde no Capítulo 1 serão introduzidos alguns conceitos básicos sobre o tema nanopartículas e nanotecnologia. Logo em seguida, no Capítulo 2 uma breve introdução sobre LIs, suas propriedades e seu uso na síntese e estabilização de nanopartículas serão apresentados. Como o objetivo principal do trabalho é explorar a síntese de NPs por técnicas de PVD, no Capítulo 3 serão discutidos os principais métodos de PVD descritos na literatura e seu potencial uso na síntese de NPs em solução. Nos Capítulos 4 e 5 serão apresentados os objetivos e os métodos experimentais utilizados, respectivamente. Os resultados estarão apresentados do Capítulo 6 ao Capítulo 9, começando com os resultados obtidos por *sputtering* e ablação a *laser* em LIs e finalizando com os resultados obtidos por



sputtering em óleos vegetais. O Capítulo 10 traz as conclusões finais e algumas perspectivas futuras.

### CAPÍTULO 1. NANOPARTÍCULAS E NANOTECNOLOGIA

Nos últimos 30 anos, com o crescente uso dos microscópios eletrônicos, avanços significativos foram obtidos no ramo da ciência hoje conhecido por nanociência. A nanociência é geralmente definida como o estudo dos fenômenos científicos que ocorrem na escala de tamanhos nanométrica e trata de um grande número de questões importantes com potencial para novas aplicações tecnológicas. Quando o foco se move a partir da ciência básica para as aplicações, o termo nanotecnologia é mais comumente utilizado. A nanotecnologia é a habilidade de criar, controlar e manipular objetos na escala “nano” com a finalidade de produzir novos materiais que possuam propriedades específicas e controláveis.

Um material é tipicamente caracterizado por sua forma, tamanho e composição química, como por exemplo, uma barra maciça de ferro, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanofios de cobre, micropartículas ocas de sílica, etc. Cada característica do material influi em suas propriedades intrínsecas. Este capítulo será focado nas nanopartículas (NPs), suas propriedades, métodos de síntese e aplicações.

Nanopartículas metálicas são aglomerados contendo de poucos até milhões de átomos [4]. As NPs metálicas exibem propriedades fascinantes que são bastante diferentes daquelas dos átomos individuais ou materiais massivos (*bulk*). Faraday foi um dos primeiros a estudar partículas de ouro coloidais e palestrou sobre suas investigações em 1857 [4, 5]. A motivação do seu estudo foi a cor vermelha das NPs de ouro, um contraste marcante com a aparência familiar amarela do ouro na sua forma massiva. Neste pequeno intervalo de tamanho, as partículas são menores do que o comprimento de onda da luz resultando em propriedades óticas que são diferentes daquelas presentes nos materiais massivos.

No extremo inferior da faixa de tamanho (digamos menos de 100 átomos), suas propriedades são afetadas pela discretização dos seus níveis de energia nas bandas de condução e valência, o que contrasta com o quase-contínuo de estados de energia encontrados nos materiais massivos. A existência de uma grande superfície comparada ao volume tem uma influência ainda mais importante. Os átomos na superfície estão em um ambiente diferente daqueles no interior do material e isso vai modificar as propriedades eletrônicas, químicas e magnéticas do aglomerado (mesmo para agrupamentos de 2000 átomos, cerca de 20% dos átomos se encontram na superfície). Por exemplo, para NPs esféricas a razão

## Capítulo 1. Nanopartículas e Nanotecnologia

superfície/volume aumenta com o inverso do raio. NPs com 1 nm de diâmetro têm mais de 75 % dos átomos na superfície, enquanto que para uma partícula com 20 nm essa porcentagem é menor do que 0,5 %. Pode-se prever que em domínios nanométricos, onde a superfície passa a ser determinante, as propriedades físicas e químicas do sistema irão depender fortemente do tamanho das NPs.

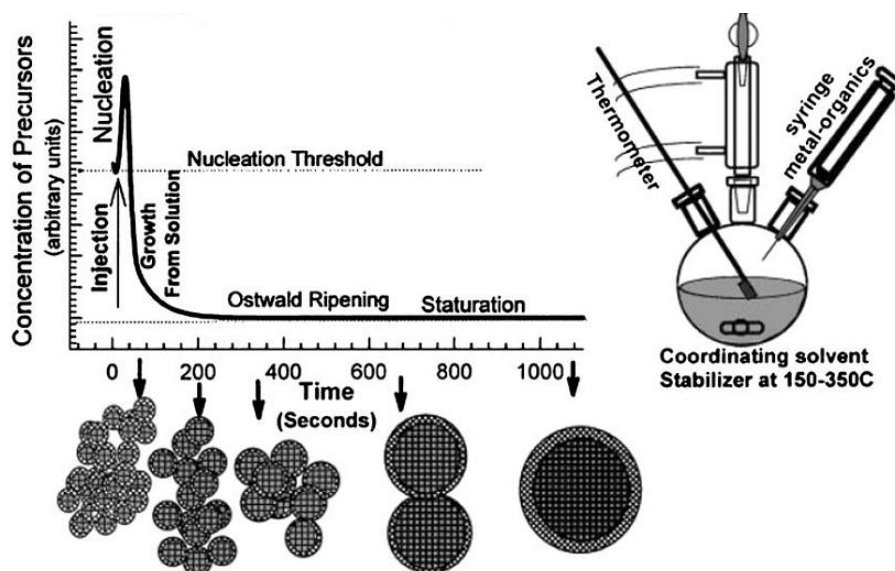
Entender o comportamento único destes sistemas constitui um desafio para a ciência fundamental, mas acoplado com isto está o seu enorme potencial na nanotecnologia. As aplicações são diversas, estas incluem, por exemplo, catálise, sensores biológicos e químicos, sistemas para a nanoeletrônica e magnetismo nanoestruturados (por exemplo, dispositivos de armazenamento de dados) e, na medicina, há interesse em seu potencial como agentes para a distribuição de drogas e marcadores celulares.

### 1.1 MÉTODOS DE SÍNTESE

A literatura descreve diferentes meios de síntese de NPs, englobando processos de estado sólido, gasoso ou líquido, os quais levam à formação de diferentes tipos de NPs com diferentes formas, tamanhos, distribuição de tamanhos e estabilidade coloidal [6]. No entanto, durante a síntese destes nanomateriais, uma grande dificuldade encontrada é a reprodutibilidade do processo aliada à redução dos resíduos químicos gerados e à pureza do material obtido [7]. Dentre os métodos de síntese, a coloidal é a mais explorada, pois viabiliza uma maior possibilidade de aplicações. Os principais métodos para a síntese de NPs são hoje facilmente divididos em métodos físicos e métodos químicos. A síntese química de NPs metálicas em geral, envolve uma série de etapas que ocorrem na fase líquida. Em primeiro lugar, a formação de átomos do metal pode ser realizada pela redução do(s) precursor(es) metálico(s) usando um agente químico redutor em solução. Os átomos do metal recém-formados podem então passar por processos básicos de nucleação seguidos de crescimento lento, levando à formação das NPs. Esta noção foi inicialmente descrita em detalhe por La Mer (Figura 1) [8, 9]. Note que uma boa compreensão destes processos, aliada à otimização dos parâmetros experimentais, pode auxiliar na engenharia do controle do tamanho e da forma das NPs. Maiores detalhes sobre os métodos químicos de síntese de NPs podem ser vistos em alguns artigos recentes de revisão e teses de doutorado [6, 10, 11].

# Capítulo 1. Nanopartículas e Nanotecnologia

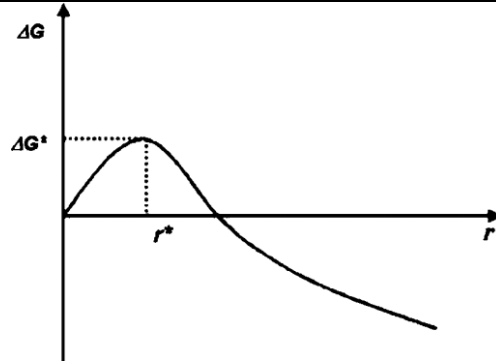
Por outro lado, os métodos físicos de síntese de NPs têm emergido como uma importante estratégia de síntese que elimina alguns dos problemas anteriormente encontrados nas rotas químicas [7]. Maiores detalhes sobre os métodos físicos de síntese de NPs podem ser vistos no capítulo 3.



*Figura 1. Crescimento coloidal monodisperso do modelo de La Mer (esquerda) e aparato típico de síntese de NPs via rota líquida (direita) [9].*

## 1.2 NUCLEAÇÃO

A nucleação ocorre porque a solução supersaturada é termodinamicamente instável. Para o processo de nucleação ocorrer, a solução deve ser supersaturada, a fim de gerar um tamanho extremamente pequeno de partícula única [9, 11]. A mudança de energia livre total,  $\Delta G$ , é a soma da energia livre devido à formação de um novo volume com a energia livre devida à nova superfície criada. Considere-se uma partícula esférica, onde  $V$  é o volume molecular das espécies precipitadas,  $r$  o raio do núcleo,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $S$  razão da saturação e  $\gamma$  a energia livre de superfície por unidade de área de superfície. Quando  $S$  é maior que 1,  $G$  mostra um máximo positivo em um tamanho crítico  $r^*$  (Figura 2) [11].



**Figura 2.** Comportamento da energia livre total  $\Delta G$  como função do tamanho de crescimento  $r$  da partícula [11].

Esta máxima energia livre é a energia de ativação para nucleação dada pela equação a seguir.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 K_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Equação 1}$$

Núcleos maiores do que a dimensão crítica diminuirão ainda mais a sua energia livre para o crescimento e formação de núcleos estáveis, que crescem para formar partículas. O tamanho de núcleo crítico  $r^*$ , obtido fazendo  $dG/dr = 0$  é:

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3K_B T \ln(S)} \quad \text{Equação 2}$$

Para um dado valor de  $S$ , uma partícula com raio  $r > r^*$  irá crescer e todas as partículas com raio  $r < r^*$  serão dissolvidas. Pode-se observar a partir da equação acima que uma razão de saturação  $S$  grande implica em  $r^*$  menor.

### 1.3 CRESCIMENTO

Após os núcleos serem formados a partir da solução, eles crescem através da deposição das espécies solúveis na superfície sólida (adição molecular). A nucleação para quando a concentração cai abaixo do nível crítico, mas as partículas continuam a crescer pelo

## Capítulo 1. Nanopartículas e Nanotecnologia

processo de adição molecular até que a concentração de equilíbrio das espécies seja atingida [11]. Existe uma taxa de crescimento diferencial para as partículas pequenas e grandes neste estágio. Supondo que as partículas grandes são ligeiramente maiores que o tamanho crítico, a energia livre impulsionando o crescimento é maior para as partículas pequenas que vão crescer mais rapidamente.

Deve-se notar que são diferentes as taxas relativas de crescimento de partículas pequenas e grandes quando os reagentes estão esgotados devido ao crescimento das partículas. Neste caso, ocorrerá o processo conhecido como Ostwald *ripening* (“amadurecimento” de Ostwald), onde as partículas menores se dissolvem e se depositam na superfície das partículas maiores. A taxa de saturação ( $S$ ) é decrescente e o tamanho de núcleos críticos correspondente ( $r^*$ ) é crescente (Equação 2). Partículas menores do que este novo tamanho crítico irão diminuir e finalmente se dissolver, enquanto que as maiores continuarão a crescer. Parar a reação a este ponto resulta em uma larga distribuição de partículas com dois regimes (por partículas menores e maiores) de cada lado da dimensão crítica [11]. A única maneira de obter partículas de tamanhos próximos à monodispersão, nesta fase, é permitir que a reação continue até que a supersaturação se esgote e os núcleos menores desapareçam completamente. Isto seria desejado para a síntese de partículas relativamente grandes (micrôns em diâmetro), por exemplo.

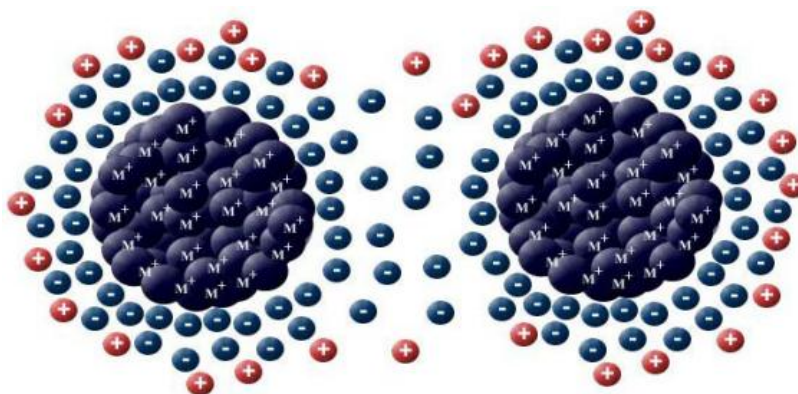
Um fator adicional que deve ser considerado é o crescimento secundário. Este é o crescimento das partículas por agregação com outras partículas. O crescimento por este processo é mais rápido do que na adição molecular, e isso ocorre pela combinação de partículas estáveis com pequenos núcleos instáveis.

Finalmente, devemos notar que as NPs são pequenas e não são termodinamicamente estáveis, sendo necessário estabilizá-las, quer por adição de reagentes protetores à superfície da partícula, tais como ligantes orgânicos ou agentes inorgânicos envolventes, ou colocando-as em um ambiente inerte, tal como uma matriz inorgânica ou polimérica. A escolha adequada do material de proteção também pode fornecer uma barreira para neutralizar a atração entre as NPs devido à interação de van der Waals (ou de atração magnética, no caso de materiais magnéticos).

## 1.4 ESTABILIZAÇÃO

Um importante fator de preocupação quando se sintetiza NPs é sua estabilidade no meio em que se encontra. Todos os esforços de controle de forma, tamanho e distribuição de tamanhos são inúteis se no final as NPs precipitam e/ou aglomeram-se demasiadamente em um curto intervalo de tempo, fator este, privilegiado pelos processos termodinâmicos. Assim, é necessária, em alguns casos, a utilização de um agente estabilizante durante ou logo após a síntese das NPs. Existem três principais tipos de estabilização: eletrostática, através de ânions, cátion ou espécies carregadas adsorvidas na superfície das partículas; estérica, através do uso de grupos volumosos; e eletroestérica, uma combinação entre a estabilização eletrostática e estérica, obtida por meio do uso de surfactantes.

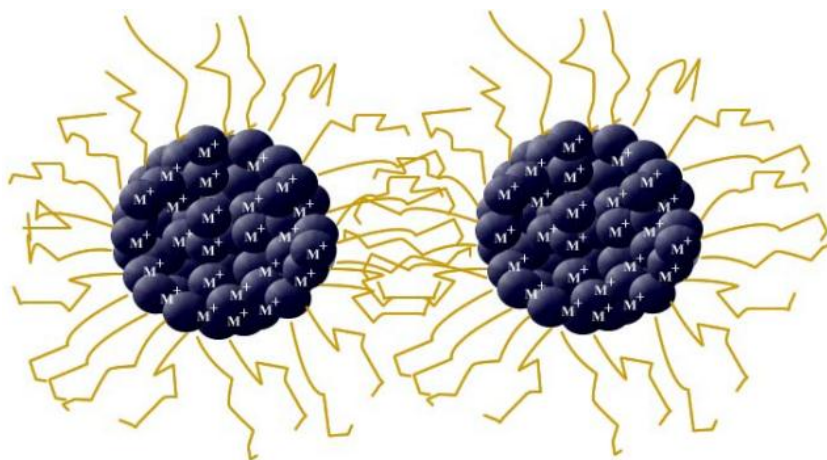
A estabilização eletrostática é promovida pela adsorção de compostos carregados e seus respectivos contra íons gerando uma camada elétrica dupla na superfície da partícula, conforme pode ser visto na Figura 3. Quando o potencial elétrico associado à dupla camada é grande o suficiente então a aglomeração das NPs é impedida por interações Coulombianas [12].



**Figura 3.** Representação esquemática de duas partículas estabilizadas eletrostaticamente. Íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma repulsão Coulombiana, estabilizando as partículas quanto à aglomeração [13, 14].

A estabilização estérica por outro lado é garantida por meio de moléculas volumosas tais como polímeros ou surfactantes. A prevenção contra aglomeração deve-se ao fato de estas espécies se adsorverem na superfície da partícula promovendo uma camada protetora, na maioria dos casos hidrofóbica. A Figura 4 exemplifica este processo. No espaço entre as

partículas, as espécies adsorvidas irão restringir o movimento de aproximação destas partículas através do efeito estérico [15].



**Figura 4.** Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas partículas em solução [14].

A concentração da espécie adsorvida na região entre as partículas também é um importante fator para a estabilização, pois nesta região, a interpenetração das espécies resulta em uma repulsão osmótica onde o solvente irá restabelecer o equilíbrio através da diluição destas espécies, separando assim as partículas. A estabilização estérica pode ser usada tanto em meio orgânico quanto em meio aquoso, ao contrário da estabilização eletrostática que geralmente é usada em sistemas aquosos.

No caso da estabilização eletroestérica, geralmente promovida por surfactantes iônicos, uma “cabeça polar” capaz de produzir uma dupla camada elétrica estabiliza eletrostaticamente uma partícula, e uma “cauda” lipofílica promove uma estabilização estérica.


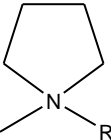
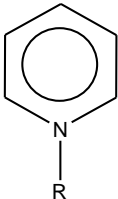
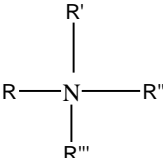
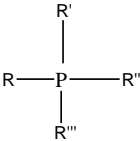
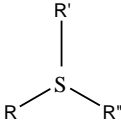


### CAPÍTULO 2. LÍQUIDOS IÔNICOS

De um modo geral, líquidos iônicos podem ser definidos como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons (cátions e ânions). Atualmente, misturas puras ou eutéicas de sais orgânicos ou inorgânicos que fundem abaixo de 100 °C são consideradas LIs [16]. Apesar de terem sido descritos pela primeira vez em 1943, seu uso emergiu com o advento da síntese dos LIs na temperatura ambiente e também daqueles estáveis em água e ar. Os cátions são, em geral, compostos orgânicos de baixa simetria e os ânions, bases fracas de compostos inorgânicos ou orgânicos [17]. As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, alguns dos principais cátions e ânions estudados atualmente para a síntese de LIs. À combinação de um único cátion com um único ânion dá-se o nome de líquido iônico primário, ou apenas líquido iônico por simplicidade. A literatura descreve a existência de pelo menos 10<sup>6</sup> líquidos iônicos primários [17]. Dentre todos os LIs conhecidos, aqueles que mostram as propriedades físico-químicas mais atrativas são os sais orgânicos derivados dos cátions 1,3-dialquilimidazólio, N,N-dialquilpirrolidínio e N-alquilpiridínio. Os LIs diferem dos sais de amônio clássicos, pelo menos em um aspecto muito importante: eles possuem estruturas auto-organizadas, principalmente através de ligações de hidrogênio. Esta organização da origem ao efeito conhecido como “efeito líquido iônico” [16].

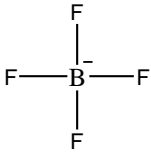
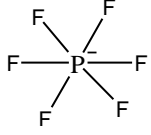
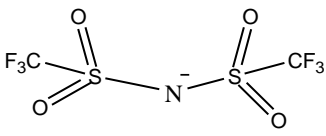
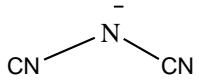
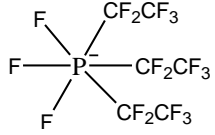
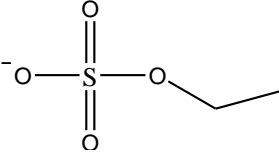
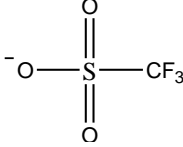
Dentre suas propriedades físico-químicas, podemos destacar que os LIs: (i) são bons solventes para uma variedade de materiais orgânicos e inorgânicos e combinações não-usuais de reagentes podem ser adquiridas na mesma fase; (ii) são, na maioria das vezes, compostos de íons de baixa coordenação, possuindo potencial para serem altamente polares; (iii) são imiscíveis em alguns solventes orgânicos propiciando uma alternativa não-aquosa e polar para sistemas de duas fases; (iv) hidrofóbicos podem também serem usados como fases polares imiscíveis em água; (v) são não-voláteis, podendo ser administrados em ambientes de ultra alto vácuo, propiciando não somente sua caracterização *in situ* por meio de técnicas tais como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e MET como também possibilita aplicações em ambientes onde os solventes convencionais não podem atuar, tal como lubrificante para robôs de operação no espaço e síntese de nanomateriais em ultra alto vácuo; (vi) mostram boa condutividade iônica e (vii) possuem excelentes estabilidades térmica e química [16, 18]. Todas estas propriedades podem ser “moduladas” pela combinação de diferentes cátions com diferentes ânions.

**Tabela 1.** Cátions comumente estudados.

Cátion/Abreviação	Estrutura	Nome
$[C_nC_1Im]^+$		1-alkuil-3-metilimidazólio
$[C_nC_1Pyrr]^+$		1-alkuil-1-metilpirrolidínio
$[C_nPy]^+$		1-alkuilpiridínio
$[N_{RR'R''R'''}]^+$		tetraalquilamônio
$[P_{RR'R''R'''}]^+$		tetraalquilfosfônio
$[S_{RR'R''}]^+$		trialquilsulfônio

Esta grande potencialidade foi primeiramente explorada na área da eletroquímica, no entanto, foi estendida rapidamente, como por exemplo, na síntese orgânica e catálise [19], lubrificantes [20], eletrólitos para células de combustível e baterias [21] e células solares [22].

**Tabela 2.** Ânions comumente estudados.

Ânion/Abreviação	Estrutura	Nome
Cl <sup>-</sup>	-	cloreto
I <sup>-</sup>	-	iodeto
Br <sup>-</sup>	-	brometo
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		tetrafluoroborato
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>		hexafluorofosfato
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		bi[(trifluorometano)sulfonil]amida
[N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		dicianamida
[FAP] <sup>-</sup>		tri(pentafluoroetil)trifluorofosfato
[EtOSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>		etilsulfato
[OTf] <sup>-</sup>		Trifluorometanosulfonato

### 2.1 SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS

A síntese de NPs em LIs somente começou a ser explorada a partir do ano 2000. Primeiramente, NPs de Pd [23] e Ir [24] foram preparadas por redução química, e NPs de Ge [25], por sua vez, foram sintetizadas *via* processos eletroquímicos. Com o passar do tempo, o uso da síntese de nanopartículas em LIs aumentou significativamente devido às excelentes propriedades dos LIs e principalmente pelo seu poder de estabilização de NPs. Assim, vários métodos têm sido utilizados para a síntese de NPs metálicas em líquidos iônicos, dos quais podemos destacar os principais: simples redução<sup>†</sup> de compostos M(I), M(II), M(III) ou M(IV); decomposição de complexos organometálicos no estado de oxidação formal “zero”; bombardeamento de precursores metálicos com íons<sup>‡</sup> e subsequente deposição em LIs; transferência de fase de NPs previamente sintetizadas em água ou solventes orgânicos para LIs. Desde as primeiras investigações, diferentes tipos de nanoestruturas foram sintetizadas usando LIs. A grande maioria, por sua vez, foi focada na síntese de NPs metálicas e suas propriedades catalíticas [26]. Porém, dentre todos, os métodos de síntese *via* redução fotoquímica ou bombardeamento de íons são os mais limpos, uma vez que não são gerados subprodutos além daqueles oriundos do precursor metálico no meio. Maiores detalhes podem ser vistos em um recente artigo de revisão publicado em 2010 [6].

A estrutura dos sais 1,3-dialquilimidazólio segue um comportamento especial formando redes estendidas de cátions e ânions conectadas por ligações de hidrogênio [27] na fase condensada, as quais também são mantidas em grande parte na fase gasosa [28]. Estas estruturas podem adaptar-se ou serem adaptadas por muitas espécies devido ao fato de haver regiões hidrofóbicas e hidrofílicas e uma alta polarizabilidade direcional, as quais podem ser orientadas paralelamente ou perpendicularmente às espécies incluídas [29]. Na realidade, existe uma rede contínua tridimensional de canais iônicos, também chamados de domínios polares, que coexistem com os domínios apolares e podem formar microfases dispersas ou fases contínuas [30, 31].

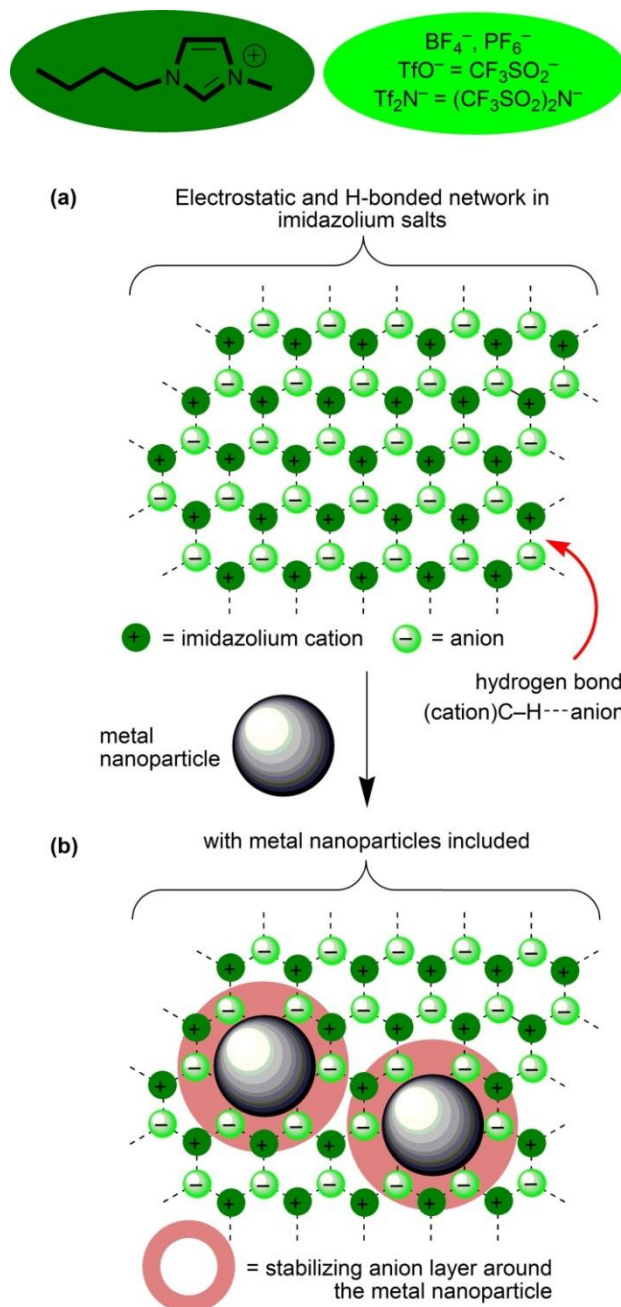
---

<sup>†</sup> Aqui se enquadram os métodos fotoquímicos, hidrogenação, sol-gel e de redução química *via* adição de redutores tais como o NaBH<sub>4</sub> ou outros.

<sup>‡</sup> Aqui se enquadram os métodos físicos tais como *sputtering* e ablação a laser. Uma variante destes é o processo de evaporação, onde ao invés de ser bombardeado por íons, o precursor contendo o metal simplesmente é aquecido acima de sua temperatura de fusão.

Em termos da estabilização, os LIs podem facilmente arranjar suas moléculas para se adaptarem às NPs. No entanto, a maneira na qual os LIs agem como estabilizantes ainda é um tópico em discussão na literatura. Dentro da teoria mais aceita, os LIs não funcionalizados estabilizam NPs em solução por meio de camadas de espécies supramoleculares tridimensionais discretas do tipo  $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_m$  (onde DAI é o cátion dialquilimidazólio e X é o ânion) através de espécies aniônicas fracamente ligadas, cadeias laterais imidazólicas não polares e/ou espécies NHC, juntamente com uma camada de óxido (quando presente) na superfície do metal [6]. Assim, os LIs são uma classe de substâncias que têm um comportamento organizacional intermediário entre os líquidos isotrópicos e os cristais líquidos [32]. Além disso, os LIs possuem uma “nanoestrutura” intrínseca que é causada pelas ligações de hidrogênio (eletrostática) e interações van der Waals [27]. Veja a Figura 5 para maiores detalhes. Note que na nanoestrutura formada, cada cátion é circundado por três ânions e vice-versa. A introdução de grupos funcionais nas cadeias laterais do cátion imidazólio, tais como grupos N-, O- e S- podem prover uma estabilização extra através da coordenação destes na superfície do metal.

O mecanismo mais aceito é a adsorção de agregados aniônicos na superfície das NPs, o que gera uma estabilização do tipo eletrostática e estérica (ou “eletroestérica”) [33]. A Figura 6 representa esquematicamente o mecanismo proposto para a estabilização de NPs metálicas obtidas por redução *via* hidrogênio molecular em LIs derivados do cátion BMI.

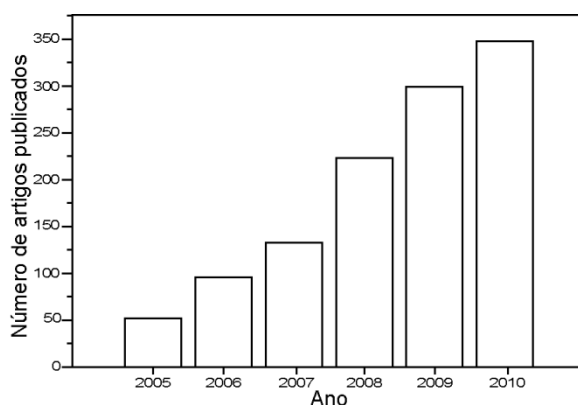


**Figura 5.** (a) Esquema da estrutura dos líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólico. (b) Inclusão de NPs metálicas na rede supramolecular dos líquidos iônicos, onde uma estabilização eletrostática e estérica (“eletroestérica”) é sugerida pela formação de camadas primárias de ânions e cátions ao redor das NPs [32].



do uso de LIs na síntese de nanomateriais sem adição de solventes orgânicos extras. Outro problema constante na síntese de nanopartículas em LIs é a questão da solubilidade dos precursores metálicos. Muitas vezes o termo dispersão do precursor é utilizado para descrever a mistura de partida do precursor/LI. Sendo assim, fica difícil inferir se a redução/decomposição ocorreu dentro ou fora do LI e também o que está controlando o tamanho das partículas, já que o processo de transporte de massa do precursor para solução pode ter limitado a velocidade da reação de crescimento das NPs. Para se ter uma ideia, em alguns casos chega-se a reportar diferenças nos tamanhos das partículas em função da solubilidade do precursor [37] e a formação de espelhos metálicos devido à baixa solubilidade do complexo utilizado na redução [41]. Logo, futuros estudos precisam ainda serem feitos para que um sólido entendimento dos processos de formação de NPs em líquidos iônicos seja alcançado.

De qualquer forma, uma busca literária mostra que em torno de 21.500 artigos científicos foram publicados na literatura até maio de 2011 contendo como tópico o termo “líquido iônico”. Apenas como exemplo, a Figura 7 mostra o número de artigos publicados nos últimos 5 anos contendo ambos os termos “líquido iônico” e “nanopartículas”.



**Figura 7.** Número de artigos publicados nos últimos 6 anos envolvendo ao mesmo tempo os tópicos “líquido iônico” e “nanopartículas”. Fonte: “Web of Science”.

Desta forma, percebe-se que esta classe de materiais têm sido cada vez mais utilizadas e investigadas pela comunidade científica mundial visando a síntese de nanopartículas em solução. Logo, a busca por novos métodos de síntese que minimizem os problemas até então encontrados é um grande desafio, assim como a busca complementar do entendimento dos fenômenos fundamentais deste ramo da ciência.



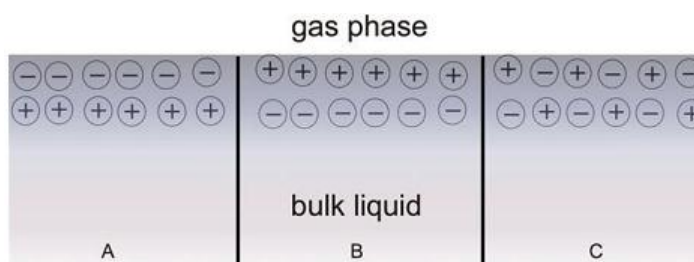
### 2.2 ESTUDO DA INTERFACE LÍQUIDO IÔNICO/VÁCUO

Após a descoberta do uso de LIs em pressões extremamente baixas, diversos autores começaram a investigar a composição química da superfície dos LIs em relação ao vácuo por meio de diferentes ferramentas teóricas e experimentais, tais como XPS, espectrometria de recuo direto (do inglês, *direct recoil spectrometry*, *DRS*), refletividade de raios X, reflectometria de nêutrons, espectroscopia de massa de íons secundários por tempo de voo (do inglês, *time-of-flight secondary ion mass spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (do inglês, *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, *UPS*) dentre outras [42-45].

O entendimento da composição química da superfície dos LIs é de grande importância tendo em vista que esta interface, na maioria dos casos, tem um papel crucial na eficiência da aplicação dos LIs. Como exemplo, o primeiro passo na separação do gás, quando os LIs atuam como absorventes, é a colisão da molécula gasosa de interesse com sua superfície [17]. A maneira na qual esta molécula é absorvida é parcialmente dependente de como a mesma foi adsorvida inicialmente na superfície. Outro exemplo importante é a evaporação ou *sputtering* de átomos metálicos ou compostos para a superfície de um LI, onde dependendo do poder de penetração destes átomos, os estágios iniciais de formação de nanomateriais serão governados pela superfície do LI.

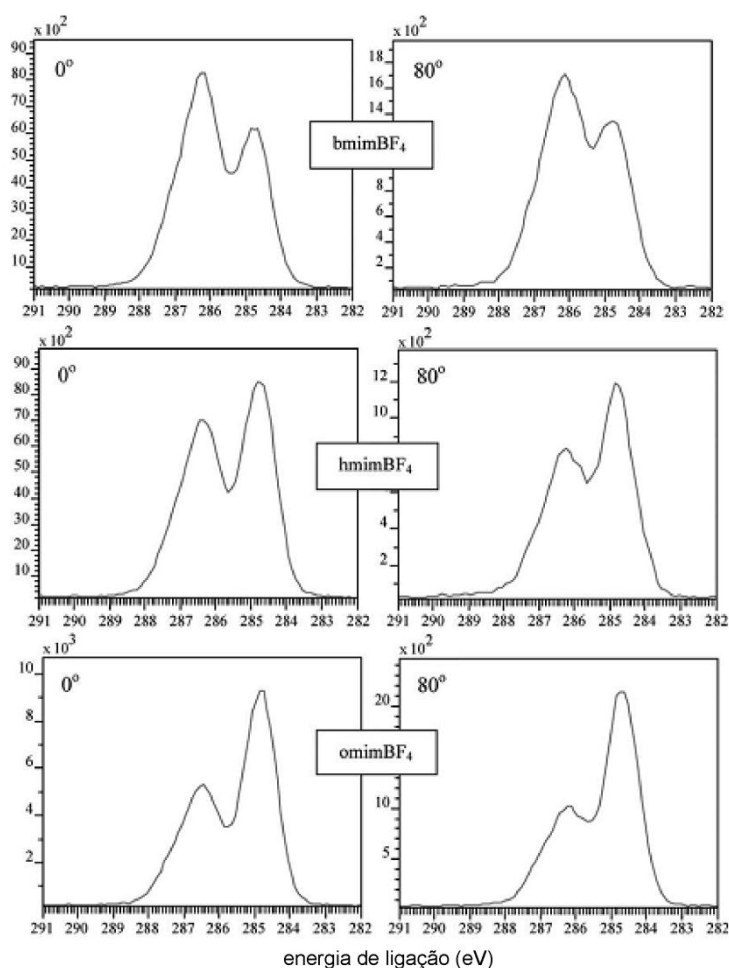
No entanto, diferentes possibilidades para a composição da superfície de um LI podem ser satisfeitas. A princípio, podem ser consideradas três possibilidades (Figura 8): os ânions são capazes de, em média, popular mais a interface LI/gás do que os cátions, ou a condição inversa, os cátions estão mais próximos à interface do que os ânions, ou, finalmente, ambos os íons compartilham a região mais externa da superfície. Estas condições limitantes terão um impacto sobre a química de superfície dos LIs [45].

Por meio da técnica de XPS, variando o ângulo de incidência de raios X, pode-se controlar o quanto estes penetram na superfície de certo material. A Figura 9 mostra o espectro C1s do BMI.BF<sub>4</sub> obtido com ângulos de incidência de 0° (perpendicular à superfície do líquido) e 80° em relação ao eixo normal [46].

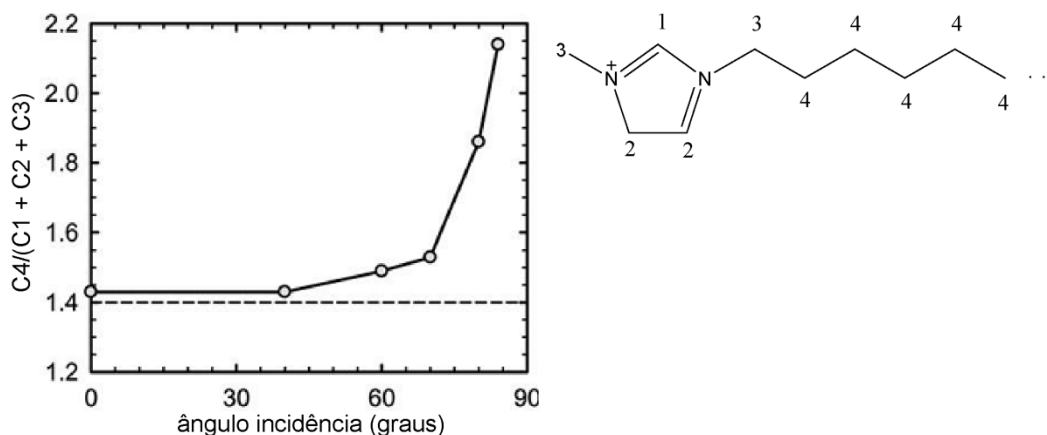


**Figura 8.** Três possíveis configurações para a superfície de um líquido iônico [45].

Os autores relatam que a  $0^\circ$  e  $40^\circ$  os resultados foram semelhantes, porém, significativas diferenças foram encontradas quando o ângulo de incidência foi  $80^\circ$ . Devido às diferentes ligações que os átomos de C fazem nos LIs, é possível identificar separadamente cada parte do LI com respeito à composição da superfície. Assim, para o  $\text{OMI.BF}_4$  uma caracterização detalhada da superfície pode ser vista na Figura 10 [46].



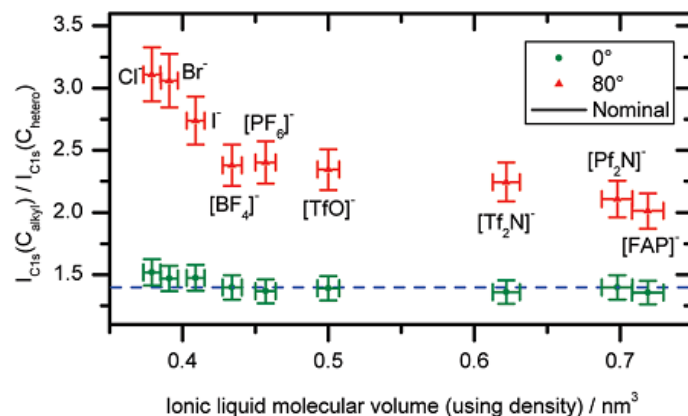
**Figura 9.** Espectros de alta resolução do Cls para três LIs a base do ânion  $\text{BF}_4^-$  obtidos com ângulos de  $0^\circ$  e  $80^\circ$  [46].



**Figura 10.** Razão  $C4/(C1 + C2 + C3)$  do LI OMI. $BF_4$  obtidos com ângulos de  $0^\circ$  e  $80^\circ$  [46].

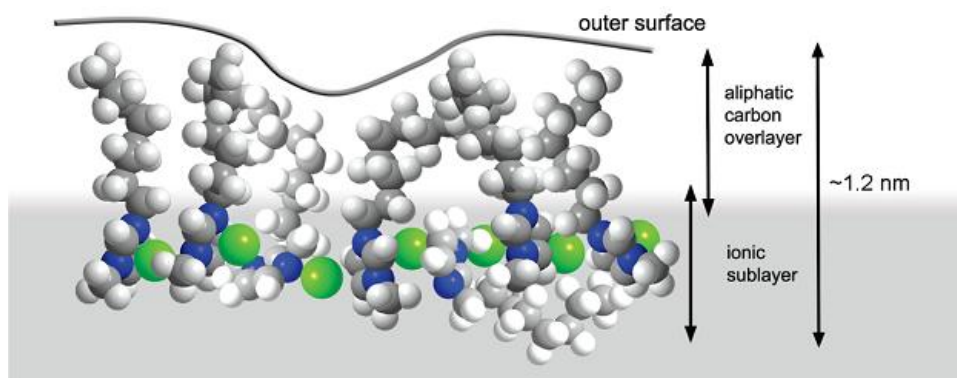
Logo, quanto maior foi o ângulo de incidência dos raios X, ou seja, para raios X interagindo cada vez mais com a interface LI/vácuo, maior foi a quantidade de regiões apolares observadas, provando que as cadeias alquílicas estão projetadas para a fase gasosa. Além disso, um consenso tem sido estabelecido que ambos cátions e ânions estão presentes na região da superfície de um grande número de LIs puros a base do cátion imidazólio, particularmente, aqueles contendo cadeias alquílicas curtas tal como o 1-etil-3-metilimidazólio [47-49]. Por outro lado, a interface LI/vácuo de LIs contendo cadeias alquílicas alifáticas com mais de 3 carbonos, isto é, a partir do *n*-butila, tende a ser povoada com cadeias carbônicas apolares, enquanto a parte iônica do anel imidazólio carregado ou o ânion tende a estar na fase polar líquida [44, 46, 50]. Mais do que isso, foi recentemente mostrado que a população de cadeias alquílicas na região próxima à superfície diminui com o aumento do tamanho do ânion (Figura 11).

Ânions contendo cadeias alquílicas perfluoradas, em particular, mostram uma forte tendência em compartilhar a interface IL/vácuo com as cadeias laterais alquílicas de LIs imidazólicos [47, 51], Figura 11. Em termos da orientação destas moléculas, para LIs a base do cátion BMI, tem-se mostrado que os anéis imidazólicos estão situados paralelos ao plano da superfície e as cadeias butílicas projetam-se para a fase gasosa, independente da identidade do ânion [52].



**Figura 11.** Resultados de XPS para ângulos de incidência de 0° e 80° para líquidos iônicos de diferentes ânions. Aqui  $C_{Alkyl}$  representa os carbonos C4 anteriormente mostrados e  $C_{hetero}$  representa os carbonos C1 + C2 + C3 [51].

Assim, de uma forma geral, o modelo para a composição da superfície de LIs segue aquele proposto na Figura 8c, com ambos cátions e ânions presentes na interface e as cadeias alquílicas projetadas para a fase gasosa ou vácuo. A Figura 12 resume a organização observada na superfície dos LIs. Esta simulação foi realizada considerando o LI OMI.Cl.



**Figura 12.** Modelo proposto para a composição e orientação dos íons na superfície do líquido iônico OMI.Cl, onde as esferas de cor azul e verde representam os cátions e os ânions, respectivamente [51].

### CAPÍTULO 3. DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)

Deposição Física de Vapor (PVD – sigla derivada do inglês: *Physical Vapor Deposition*) é o nome dado a processos de deposição atômica nos quais um material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e transportado na forma de vapor através do vácuo, ou ambiente contendo um gás não reativo a baixa pressão, para um substrato onde se condensa. Este substrato onde será depositado o filme pode ter forma e tamanho ajustável a uma desejada aplicação. A taxa de deposição média em um processo PVD típico varia entre 10 e 100 Å por segundo, permitindo a deposição de filmes finos de espessuras que vão de poucos a milhares de nanômetros na forma pura, multicamadas ou ligas. Adicionalmente, pode-se utilizar uma atmosfera controlada de gases reativos tais como oxigênio ou nitrogênio tal que o processo de deposição forme, respectivamente, um filme óxido ou nitreto no substrato, processos estes conhecidos como PVD reativos.

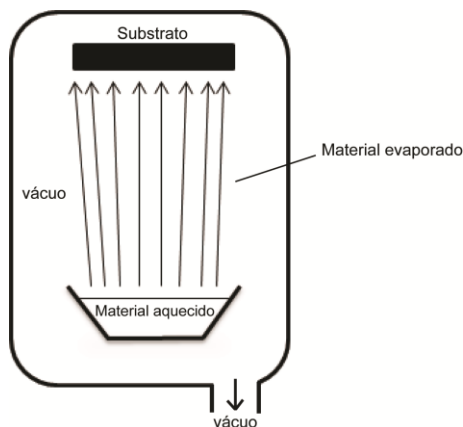
Os processos PVD são classificados em várias categorias como, por exemplo, evaporação (também conhecido como deposição a vácuo), *sputtering*, deposição assistida por feixe de íons com fontes de evaporação térmica ou canhão de íons; e deposição por *laser* pulsado. Maiores detalhes em relação às categorias de importância para este trabalho podem ser vistas nos parágrafos seguintes.

#### 3.1 EVAPORAÇÃO

A evaporação a vácuo é um processo PVD no qual os átomos ou moléculas provindas de uma fonte de vaporização térmica atingem um substrato sem colisões com moléculas de gases residuais na câmara de deposição (ver Figura 13). A primeira evaporação a vácuo foi realizada por Nahrwold em 1887 [53], porém, este processo só se tornou comum após 1920. Este processo geralmente é realizado por meio de fontes termicamente aquecidas, tais como filamento de tungstênio ou feixe de elétrons de alta energia, e requer um vácuo relativamente alto, normalmente pressões menores que  $10^{-4}$  Torr, a fim de que seja obtido um longo livre caminho médio entre colisões para o material evaporado. Em alguns casos, para evitar a contaminação do filme, alto ( $\sim 10^{-7}$  Torr) ou ultra ( $\leq 10^{-9}$  Torr) vácuo é utilizado. A taxa de evaporação térmica é bem alta comparada aos demais processos PVD.

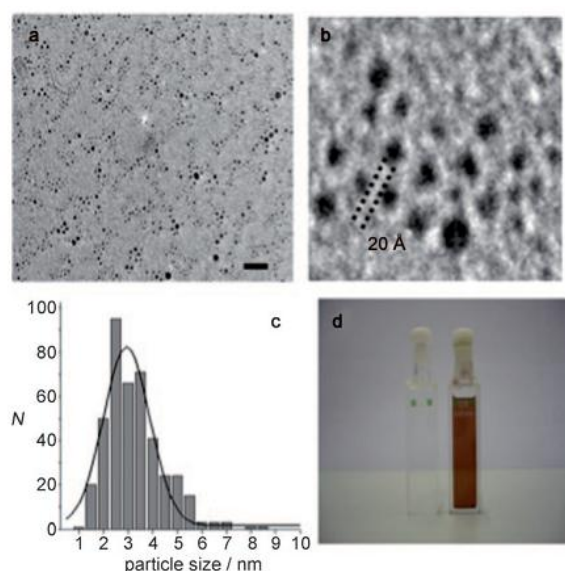
## Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD)

Maiores detalhes sobre processos evaporativos podem ser facilmente encontrados na literatura [53, 54].



**Figura 13.** Esquema típico de um processo de evaporação.

No que toca a síntese de NPs coloidais através desta técnica, podemos citar um artigo pioneiro, onde foi realizada a síntese de NPs de cobre e ouro em LIs a temperatura ambiente e pressões extremamente baixas [2]. Neste artigo, a evaporação de 80 mg de Cu metálico sobre 40 mL do LI BMI.PF<sub>6</sub> (a 10<sup>-6</sup> Torr) foi capaz de produzir NPs de Cu de aproximadamente 3 nm de diâmetro. A Figura 14 mostra imagens de TEM, o histograma de distribuição de tamanhos das NPs de Cu recém preparadas e uma fotografia do coloide formado. Após o processo de síntese foi estudada a oxidação das amostras em função do tempo.



**Figura 14.** Imagens de TEM (a,b), distribuição de tamanhos (c) e mudanças na cor das NPs de Cu durante o processo de deposição por evaporação (d) [2].

Mais recentemente, foi estudada a estabilidade de NPs de metais de transição sintetizadas em líquidos iônicos por evaporação. Mostrou-se que, LIs derivados do cátion metil-imidazólio contendo cadeias aquílicas curtas e ânions perfluorados de baixa coordenação (como  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  ou  $\text{N}(\text{Tf})_2$ ) foram melhores estabilizantes coloidais do que os LIs contendo cátion de cadeias alquílicas relativamente longas (tri-hexil-tetradecilfosfônio e OMI) e ânions de força de coordenação alta (dicianamida,  $\text{N}(\text{CN})_2$ ) [55]. Nos LIs de boa estabilização, inicialmente NPs muito pequenas foram formadas, as quais passaram por um processo de amadurecimento a temperatura ambiente, semelhante ao de altas temperaturas. O tamanho final da partícula foi principalmente dependente do LI utilizado e do metal evaporado e também, porém em ordem de grandeza menor, da temperatura.

### 3.2 ABLAÇÃO A LASER

Ablação a *laser* (ou vaporização a *laser*) é um processo PVD no qual uma superfície sólida (alvo) é bombardeada por feixes *laser* tal que átomos, moléculas ou aglomerados de átomos são arrancados de sua superfície e se condensam sobre um substrato colocado em posição oposta ao alvo. Na Figura 15 pode ser visto um esquema representativo de um processo de AL. Um dos artigos mais citados da área mostra que a ablação envolve três processos diferentes [56]. Um deles é a fragmentação fotomecânica, onde o alvo se desintegra em aglomerados de átomos como resultado do estresse mecânico imposto pela rápida expansão térmica da superfície. Os outros dois processos foram claramente identificados como nucleação homogênea e vaporização. Hoje, sabe-se que se o fluxo de *laser* é baixo, o material é aquecido pela energia absorvida do *laser* evaporando ou sublimando; porém, se o fluxo é alto, o material é tipicamente convertido para uma pluma<sup>§</sup>.

As propriedades óticas do material alvo da ablação e as propriedades do *laser* (comprimento de onda, intensidade, fluência, duração e frequência de pulsos, etc.) influenciarão diretamente no processo de AL. Mais especificamente, a capacidade de o material absorver energia do *laser* limita o quanto essa energia pode fazer ablação útil. O poder de ablação é determinado pela absorção do material de trabalho no comprimento de onda do *laser* ( $\lambda$ ) e de seu calor de vaporização. Esse poder de ablação é também uma função da densidade de energia do feixe ( $E$ ) e da duração do pulso ( $s$ ). A fluência de energia ( $F$ ) em

---

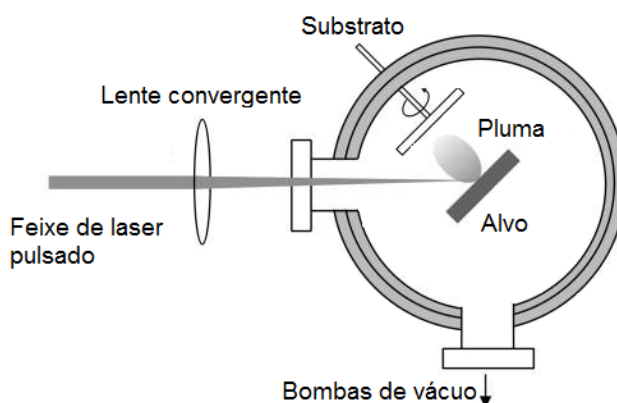
<sup>§</sup> É quando o material é convertido para uma substância do tipo plasma, que pode conter fragmentos moleculares, partículas neutras, elétrons livres e íons.

### Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD)

um processo de ablação é definida pela energia do pulso ( $E$ ) dividida pela área da seção transversal do feixe no ponto focal ( $A$ ), conforme equação abaixo:

$$F = \frac{E}{A} \quad \text{Equação 3}$$

Assim, percebe-se que são vários os parâmetros importantes a serem considerados em um processo de AL. O primeiro é a seleção de  $\lambda$  tal que seja obtida uma profundidade mínima de absorção. Isso ajudará a garantir uma deposição de uma alta energia em um volume pequeno propiciando uma ablação rápida e completa. O segundo parâmetro é uma curta duração de pulso ( $s$ ) a fim de maximizar a potência de pico ( $W_p$ ) e minimizar a condução térmica para o material de trabalho ao redor.



*Figura 15. Esquema típico de um processo de ablação a laser.*

Esta combinação irá reduzir a amplitude da resposta. A equação seguinte mostra como é calculada a potência de pico.

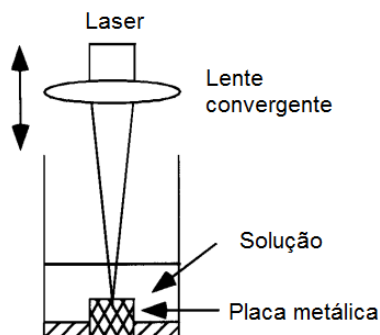
$$W_p = \frac{E}{s} \quad \text{Equação 4}$$

O terceiro parâmetro é a frequência dos pulsos. Se a taxa de repetição for muito baixa, toda a energia que não foi utilizada para AL vai deixar a zona de ablação permitindo o resfriamento do material. Se o calor residual pode ser retido, o que limita o tempo de condução pela rápida taxa de repetição de pulso, a ablação será mais eficiente. Uma maior



porção da energia incidente irá para ablação e uma menor será perdida. O quarto parâmetro é a qualidade do feixe. A qualidade do feixe, nesse caso, está relacionada com a energia, focabilidade e homogeneidade da luz *laser*. A energia do feixe é inútil se não puder ser adequadamente entregue à região de ablação.

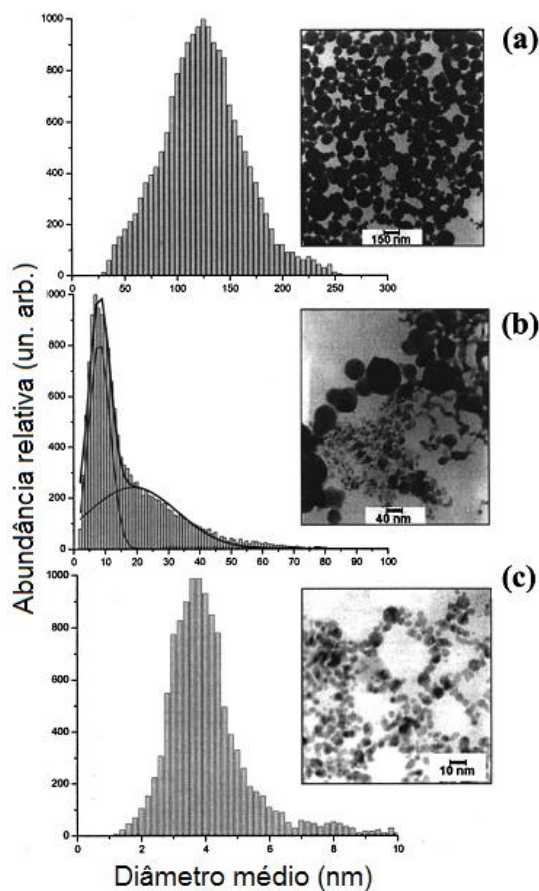
Em alguns casos, onde o interesse está na deposição do material em um meio líquido, a AL é realizada à pressão ambiente, tal que o líquido não evapore durante a deposição. Este é um processo extensamente utilizado para a síntese de NPs em água, onde o alvo é colocado dentro do meio líquido e irradiado por pulsos *laser* [57], veja Figura 16. No entanto, vale salientar que na maioria dos casos é necessária a adição de um agente estabilizante na solução a fim de prevenir futuros processos de aglomeração dos produtos obtidos [58]. Nesse tipo de processo, a fluência é um parâmetro importante que influencia diretamente no tamanho médio e na distribuição de tamanho das NPs. Verifica-se uma relação linear e crescente entre o tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanhos com a fluência de incidência do *laser* (Figura 17).



**Figura 16.** Esquema típico de um processo de ablação a laser em meios líquidos [58].

A explicação deste fenômeno está baseada nos processos de aquecimento térmico do alvo. A uma baixa fluência, o aquecimento excessivo do alvo é inibido levando à formação de NPs muito pequenas ( $\sim 3 - 10$  nm) e, na maioria dos casos, monodispersas nos colóides. A monodispersão pode ser controlada pelo tempo de AL, uma vez que as partículas maiores são mais propícias de serem fragmentadas em partículas menores. Porém, a altas fluências, o aquecimento induzido pelo plasma leva à criação de diferentes zonas de aquecimento na superfície do alvo levando à ejeção de grandes aglomerados e, conseqüentemente, à formação de maiores NPs de distribuição de tamanhos largas. O uso de *lasers* de femtosegundos minimiza este segundo efeito uma vez que o tempo de relaxação térmica no alvo é maior que o intervalo entre os pulsos. O processamento a *laser* de NPs em escala de femtosegundo tem

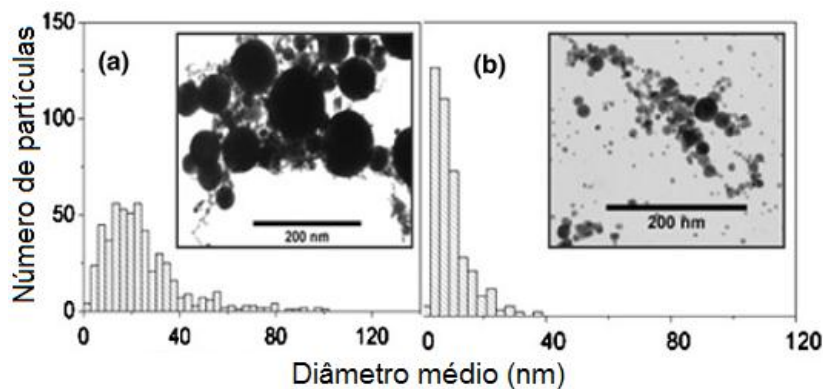
sido cada vez mais popular nos últimos anos devido à sua eficiência na AL de materiais e efetivo controle do tamanho das partículas.



**Figura 17.** Imagens de TEM e histogramas das AuNPs obtidas por ablação em água pura com laser de femtosegundos operando a diferentes fluências. (a)  $1000 \text{ J.cm}^{-2}$ , (b)  $160 \text{ J.cm}^{-2}$  e (c)  $60 \text{ J.cm}^{-2}$  [59].

Comparado com AL em escalas de tempo relativamente longas (por exemplo, nanossegundos e picossegundos), o uso de *laser* de femtosegundos pode efetivamente reduzir a interação *laser*-pluma e reduzir áreas afetadas pelo calor [59].

A frequência dos pulsos também se mostra um importante parâmetro capaz de controlar o tamanho médio das NPs. Como exemplo, pode ser citado um recente trabalho onde AuNPs de diferentes tamanhos foram obtidas após AL com taxas de repetição de pulso variando de 0,1 e 1,0 kHz (Figura 18) [60]. Pelas imagens de TEM é evidente que quanto maior a frequência dos pulsos menor o tamanho médio e a distribuição de tamanho das NPs.



**Figura 18.** Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação de uma placa de Au imersa em água por 20 min com energia por pulso de 400  $\mu\text{J}$ . O tamanho médio das AuNPs diminuiu de 23 para 10 nm quando a frequência de pulsos aumenta de 0.1 kHz (a) para 1 kHz (b) [60].

### 3.3 SPUTTERING

O fenômeno de *sputtering*\*\* foi observado pela primeira vez por Grove em um tubo de descarga gasosa de corrente contínua (DC) em 1852. Grove descobriu que a superfície do cátodo do tubo de descarga foi pulverizada por íons energéticos em seu interior sendo o material depositado na parede interna do tubo. Atualmente, com o desenvolvimento da técnica, já se sabe bem que em um processo de *sputtering*, o bombardeamento da superfície de um alvo por íons gasosos energéticos causa a ejeção física de átomos ou, dependendo da energia cinética dos íons incidentes, pequenas aglomerações de átomos da superfície do cátodo.

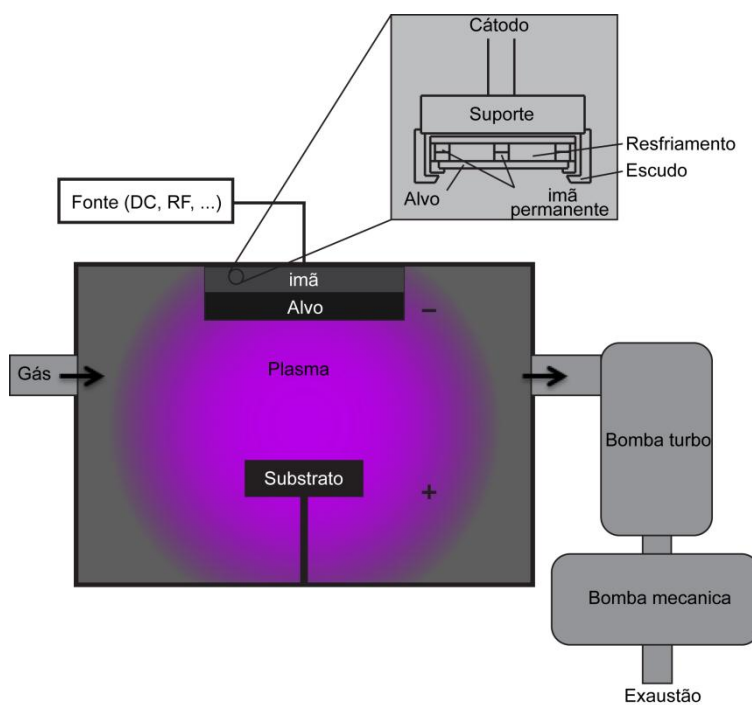
Para a realização de um processo de *sputtering* é necessário o uso de uma câmara acoplada a bombas de vácuo, um gás inerte, uma fonte de tensão, um material como cátodo e um substrato como ânodo. Em um processo DC convencional, uma diferença de potencial é gerada por uma fonte de tensão DC, a qual cria um campo elétrico não uniforme entre o cátodo (alvo) e o ânodo. Na presença de um gás inerte, colisões elétron-gás causam a ionização das moléculas do gás neutro criando um plasma. O bombardeamento da superfície do alvo por íons gera uma variedade de colisões elásticas e inelásticas levando à ejeção de partículas e a emissão de radiação (efeito cascata). Por transferência de momentum, átomos neutros, assim como elétrons secundários e aglomerados de átomos são ejetados. Este

\*\* Em algumas traduções “pulverização catódica”. Por não ser um termo totalmente difundido na comunidade científica Brasileira nesta área, será mantido o termo original da língua inglesa.

### Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD)

processo ocorrerá sempre que as condições de tensão aplicada e densidade de gás forem satisfatórias.

No entanto, se o material a ser pulverizado for isolante, a descarga não pode ser mantida devido ao acúmulo de carga (íons positivos) na superfície externa do alvo. Para manter a descarga com um alvo isolante, é necessário trocar a fonte de tensão DC por uma fonte de radio frequência (RF) ou DC-pulsada. Porém, o processo de *sputtering* simples apresenta dois problemas significativos: (1) a taxa de deposição de alguns materiais é extremamente lenta e (2) o bombardeamento de elétrons no substrato é extensivo e pode causar superaquecimento e defeitos estruturais no substrato. Usualmente, as fontes de *sputtering* são acopladas com magnetos que utilizam um campo magnético forte para aprisionar os elétrons perto da superfície do alvo. Assim, se consegue um aumento significativo da taxa de deposição e uma leve inibição do aquecimento do ânodo. A Figura 19 mostra em esquema típico de uma câmara de *sputtering*.



**Figura 19.** Esquema típico de uma câmara de *sputtering*.

Devido ao campo elétrico aplicado, os elétrons seguem caminhos helicoidais ao redor das linhas de campo magnético sofrendo mais colisões ionizantes com os gases neutros perto da superfície do alvo. Linhas destorcidas de campo magnético provindas de alvos

## Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD)

---

ferromagnéticos podem perturbar o processo de deposição. Nesse sentido, canhões especialmente desenvolvidos com magnetos permanentes fortes e não usuais podem ser usados em compensação. Como os átomos pulverizados possuem carga neutra, estes não são afetados pelo campo magnético. Além disso, devido à baixa pressão de gás, é assumido, dependendo da pressão de trabalho, que na região entre o cátodo e o ânodo não existem colisões em fase gasosa entre os átomos ejetados do alvo.

A pressão na câmara de vácuo durante um processo de deposição por *sputtering* é um fator extremamente relevante, a qual necessita ser suficientemente baixa para que o material seja ejetado do alvo e simultaneamente chegue ao substrato sem dificuldade. Por outro lado, as colisões entre elétrons e átomos do gás neutro precisam ser mantidas. Se a pressão for muito baixa, a probabilidade de colisões diminuirá, dificultando a manutenção do plasma. Com isso, a pressão ideal na câmara para manter o plasma estável varia entre  $10^0 - 10^{-3}$  Pa. Portanto, são utilizadas, na maioria dos casos, bombas de vácuo de diferentes regimes tal que a câmara trabalhe em condições de baixo, alto e ultra alto vácuo.

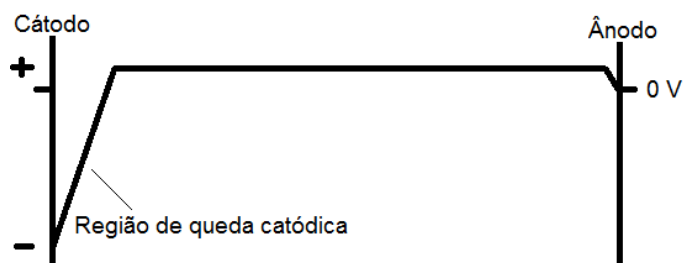
Os parâmetros mais úteis que na prática governam um processo de *sputtering* são: tensão de descarga do plasma ( $V$ ), corrente de descarga ( $i$ ), distância entre o cátodo e o ânodo ( $d$ ) e pressão de trabalho ( $P$ ). A corrente elétrica  $i$  medida num processo DC é a soma do fluxo de íons para o alvo e o fluxo de elétrons secundários ejetados da superfície. Os parâmetros  $V$  e  $P$  são ambos relacionados com a energia cinética dos íons gasosos e com a quantidade de íons gerados, conseqüentemente, influenciando na energia ( $E_a$ ) dos átomos ejetados. Os parâmetros  $d$  e  $P$  estão diretamente relacionados com o livre caminho médio ( $\lambda_m$ ) pela seguinte equação [61]:

$$P \cdot d = \lambda_m \quad \text{Equação 5}$$

O livre caminho médio é definido como a distância média percorrida por uma partícula qualquer entre duas colisões consecutivas. É o parâmetro mais intrinsecamente ligado à taxa de deposição. Controlando minuciosamente estes parâmetros se pode controlar a taxa de deposição, a velocidade dos átomos ejetados do alvo e suas possíveis perdas de energia devido a colisões.

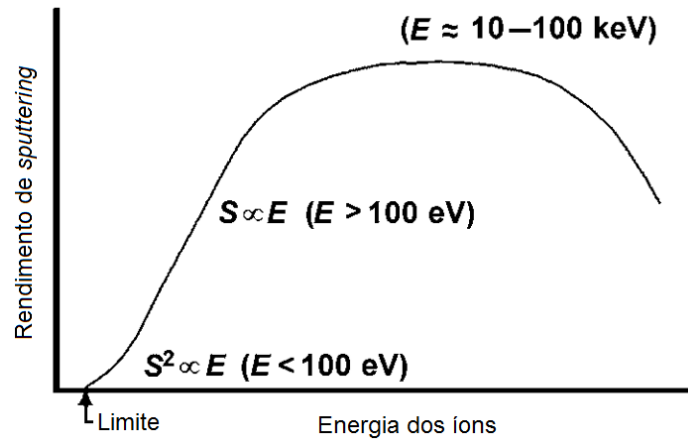
Outro fator muito interessante que merece destaque é a não uniformidade do campo elétrico durante um processo de deposição por *sputtering*. A Figura 20 mostra o

comportamento do campo elétrico entre o cátodo e o ânodo no interior de uma câmara de deposição. Percebe-se uma queda de tensão brusca que numa região muito próxima do alvo ( $\sim 1$  mm) onde o potencial se anula totalmente e inverte de polaridade ( $\sim 5$  V) e torna novamente a zero no ânodo que, na maioria dos casos, está aterrado.



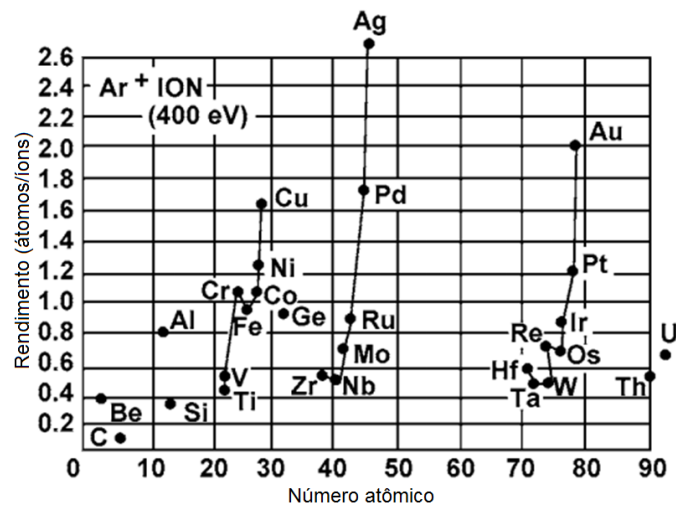
**Figura 20.** Distribuição de potencial no interior da descarga em um processo DC.

É importante notar que existe uma tensão mínima (energia de corte) abaixo da qual o fenômeno de *sputtering* não ocorre independentemente do fluxo de bombardeamento do alvo. Quando esta tensão gradativamente vai aumentando, o rendimento ( $S$ ) do processo também aumenta. No entanto, há um limite a partir do qual  $S$  volta a diminuir. Na Figura 21 é apresentado um esquema contendo as regiões típicas de energia para um processo de *sputtering* e a variação do rendimento com a energia dos íons. Percebem-se cinco regiões distintas e bem definidas; a primeira, abaixo do limite mínimo de energia onde o processo não ocorre; a segunda, logo após o limite onde  $S$  é proporcional a raiz quadrada da energia ( $E < 100$  eV); a terceira, onde  $S$  é diretamente proporcional à energia ( $E > 100$  eV); a quarta, onde um patamar é atingido e  $S$  quase não muda em função da energia ( $E \sim 10 - 100$  KeV) e; por último, a região onde parte da energia incidente não é capaz de realizar *sputtering* e  $S$  diminui bruscamente. Nesse caso, parte da energia contribui demasiadamente para efeitos de aquecimento no alvo.



**Figura 21.** Rendimento de sputtering em função da energia dos íons incidentes [53].

Notoriamente, esse rendimento se mostra dependente do material do alvo assim como da massa da partícula bombardeadora. Na Figura 22 pode ser vista a dependência do rendimento de *sputtering* durante bombardeamento com íons de argônio de 400 eV em respeito ao número atômico do material alvo.

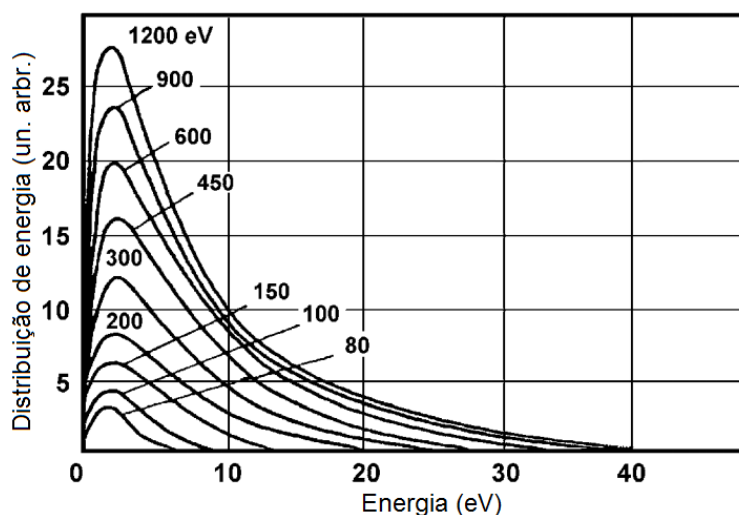


**Figura 22.** Rendimento de sputtering em função do número atômico. Caso específico de descarga com íons de argônio de 400 eV [53].

Como dito, após um átomo ser arrancado do alvo, dependendo do livre caminho médio, este pode sofrer distintas colisões no caminho até o substrato perdendo parte de sua energia cinética de saída do alvo. Por conservação de energia pode-se mostrar que a energia transferida durante uma colisão entre duas partículas de massas  $M_1$  e  $M_2$  é dada por:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{4M_1M_2\cos^2\theta}{(M_1+M_2)^2} \quad \text{Equação 6}$$

Assim, a energia de um átomo arrancado do alvo vai depender de sua massa assim como da massa e da energia da partícula bombardeadora. Porém, depois de arrancado, perderá energia devido a colisões chegando relativamente com uma baixa energia no substrato. A Figura 23 ilustra a distribuição típica de energia de átomos arrancados por *sputtering* em função da energia dos íons incidentes. Neste caso, o alvo é composto de Cu (110) e a deposição foi realizada pela incidência normal de íons de criptônio (Kr) sobre a superfície do Cu.



**Figura 23.** Distribuição de energia de átomos de Cu (110) ao chegar ao substrato em função da energia inicial dos íons de Kr [53].

Pode-se mostrar que as características do material depositado podem ser ajustadas pelo controle fino dos parâmetros de deposição. Por exemplo, na deposição de filmes de cobre sobre substratos de silício, a potência de *sputtering* afeta as propriedades estruturais do filme [62]. Neste caso, como resultado da deposição a uma potência relativamente baixa, são obtidas bolhas na fronteira das microestruturas, conforme manifestado pela alta resistividade do filme. Por outro lado, filmes de ZrO<sub>2</sub> preparados num processo de *sputtering* reativo com diferentes distâncias cátodo-ânodo e potências de deposição, mostrou que o tamanho do cristalito aumenta quando a distância cátodo-ânodo diminui ou a potencia RF aumenta [63].



Em geral, o processo de *sputtering* é utilizado para deposição em substratos sólidos, onde os átomos nucleiam e crescem formando um filme após poucos minutos. Alguns modelos de crescimento de filmes finos podem ser vistos na literatura e podem ajudar a entender os processos fundamentais de nucleação e crescimento [61]. No entanto, recentemente foi mostrado que o processo de *sputtering* pode ser utilizado para depositar nanomateriais em líquidos de baixa pressão de vapor, o que é alvo deste trabalho e será discutido em maiores detalhes nos parágrafos seguintes.

### 3.4 SPUTTERING EM LÍQUIDOS

O primeiro trabalho na literatura descrevendo a deposição por *sputtering* em um líquido foi publicado em 1996 [64]. Nesse caso, um alvo metálico foi depositado em óleo de silicone puro. Os autores descobriram que durante o processo de deposição, uma estrutura de percolação apareceu e logo em seguida os aglomerados metálicos na superfície de óleo gradualmente cresceram e começaram a se conectar uns aos outros. Finalmente, um filme fino rugoso e contínuo com uma morfologia distinta se formou, indicando a importância do efeito da interação do material depositado com a superfície do líquido. Outro resultado importante foi que, com uma potência de deposição inferior a 30 W o filme não pôde ser formado na superfície do óleo. Provavelmente, neste regime, os autores obtiveram NPs metálicas no interior do óleo de silicone, no entanto, estas não foram percebidas uma vez que o foco do trabalho era a obtenção da película metálica.

Novas investigações sobre a deposição de filmes metálicos sobre a superfície do óleo de silicone, bem como a determinação de um mecanismo de formação foram realizadas [65]. No entanto, até 1998, poucos estudos com foco na formação NPs coloidais por *sputtering* foram realizados. Somente em 1999, com um estudo inovador desenvolvido por M. Wagener, um processo versátil para preparar soluções coloidais magnéticas foi descrito [66]. Neste trabalho foi demonstrado pela primeira vez que NPs metálicas coloidais podem ser obtidas por *sputtering* em um líquido, mais especificamente, em óleo de silicone. Porém, uma dificuldade marcante é que o óleo de silicone não é um bom agente estabilizante para NPs, levando os produtos obtidos a aglomerarem-se, além de os colóides não serem estáveis por longos períodos de tempo. Para evitar a aglomeração, seria necessário utilizar outro substrato líquido para executar a deposição sem adição de produtos externos para estabilizar os colóides.

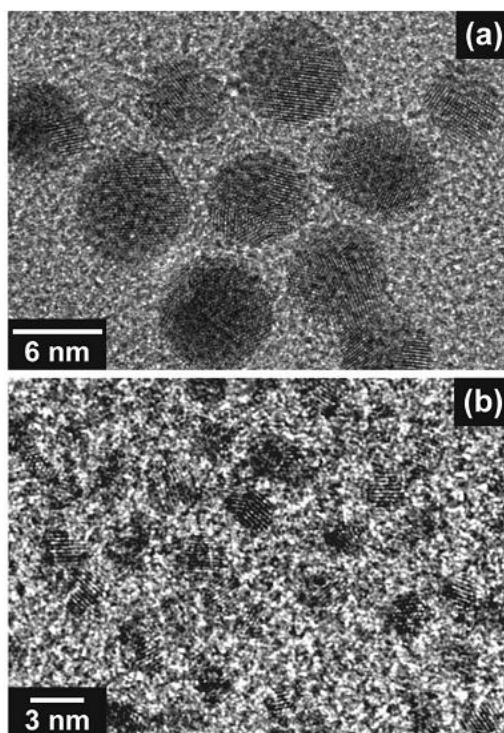
### Capítulo 3. Deposição Física de Vapor (PVD)

---

Ainda em busca da formação de filmes finos sobre líquidos de baixa pressão de vapor, no ano de 2006, pela primeira vez, foi realizado o processo de *sputtering* sobre líquidos iônicos, conforme dito anteriormente, compostos de pressão de vapor desprezível e que ainda apresentam o estado líquido mesmo a temperaturas próximas de 175 K. Assim, a deposição de um filme fino de prata sobre a superfície do líquido iônico etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.EtOSO<sub>3</sub>) foi aplicada para o desenvolvimento de um telescópio lunar ativo na região do infravermelho [67].

Por outro lado, T. Torimoto e coautores aplicaram também no ano de 2006 o *sputtering* diretamente em LIs para produzir NPs metálicas estáveis sem a adição de qualquer agente externo ao colóides [68]. Este trabalho só foi viável devido ao fato de muito antes já ser conhecida a baixa pressão de vapor dos LIs, inclusive seu uso em microscópios eletrônicos, conforme demonstrado nos trabalhos de J. Dupont e colaboradores [24]. Todavia, T. Torimoto demonstrou que as soluções coloidais continham NPs metálicas altamente dispersas, com tamanhos médios que dependiam do tipo de LI utilizado e dos parâmetros de deposição. O próprio LI foi o agente estabilizante das NPs, fato este que preveniu futuros processos de aglomeração.

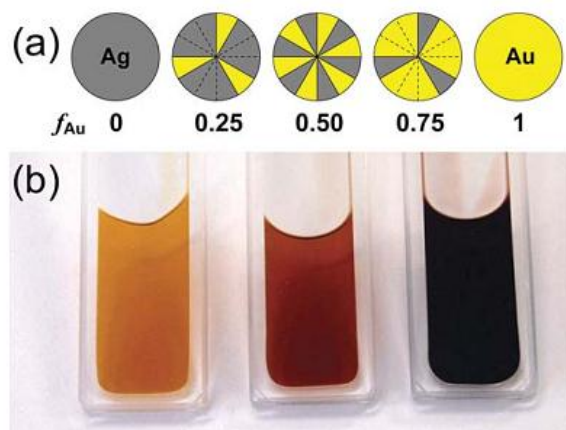
A Figura 24 mostra imagens de TEM das AuNPs obtidas por *sputtering* em dois LIs diferentes. As AuNPs obtidas no LI tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.BF<sub>4</sub>) apresentaram um diâmetro médio de 5,5 nm com um desvio padrão ( $\sigma$ ) de 0,86 nm, enquanto as AuNPs obtidas no bis(trifluormetanosulfonil)imida de N,N,N-trimetil-N-propilamonio (TMPA.N(Tf)<sub>2</sub>) apresentaram um diâmetro médio de 1,9 nm ( $\sigma = 0,46$  nm). A deposição por tempos prolongados resultou numa maior concentração das AuNPs em LIs, mas não causou uma notável mudança no seu tamanho [68].



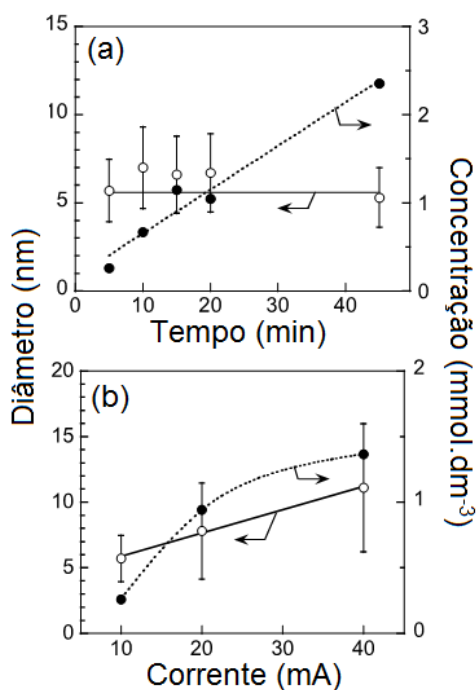
**Figura 24.** Imagens de TEM das AuNPs preparadas por sputtering nos líquidos iônicos (a)  $EMI.BF_4$  e (b)  $TPA.N(Tf)_2$  [68].

Em 2008, um trabalho surpreendente mostra a confecção de alvos de Ag/Au contendo diferentes proporções de Au para realizar *sputtering* em LI. Como resultado, mostrou-se a obtenção de NPs bimetálica de Ag/Au embebidas no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $BMI.PF_6$ ) [69]. O aumento da área de Au no alvo causou um deslocamento do pico de plasmon de superfície para o vermelho e um aumento no tamanho médio das NPs. A Figura 25 mostra uma ilustração da composição do alvo e das NPs formadas por *sputtering* no  $BMI.PF_6$ . Assim ajustando a composição química do alvo é possível obter uma variedade de NPs metálicas de diferentes composições.

Somente no ano de 2009, mostrou-se que aumentando a corrente de descarga durante a deposição de Ag no  $BMI.PF_6$  as nanopartículas de prata (AgNPs) aumentavam de tamanho [70]. A Figura 26 mostra o tamanho médio das AgNPs e a concentração de Ag em função do tempo de deposição e da corrente. Porém, nesse artigo, os autores não explicam que papel a corrente de descarga exerceu no aumento do diâmetro médio das NPs.



**Figura 25.** (a) Ilustração do alvo desenvolvido para deposição de NPs bimetálicas de Ag/Au onde  $f_{Au}$  representa a porcentagem de Au no alvo. (b) Fotografia do líquido iônico BMI.PF<sub>6</sub> após a deposição das NPs [69].



**Figura 26.** Diâmetro (círculos abertos) e concentração (círculos preenchidos) das AgNPs obtidas com (a) diferentes tempos de sputtering e (b) diferentes correntes de descarga [70].

Neste mesmo trabalho, antes da deposição, a adição de HAuCl<sub>4</sub> ao BMI.PF<sub>6</sub> resultou na redução *in situ* do Au e, conseqüentemente, na formação de NPs bimetálicas de Ag/Au de uma maneira totalmente diferente do artigo anteriormente apresentado. No entanto, neste caso, nem todo o conteúdo de Ag reagiu para formar as NPs, sendo obtidas NPs ricas em Au.

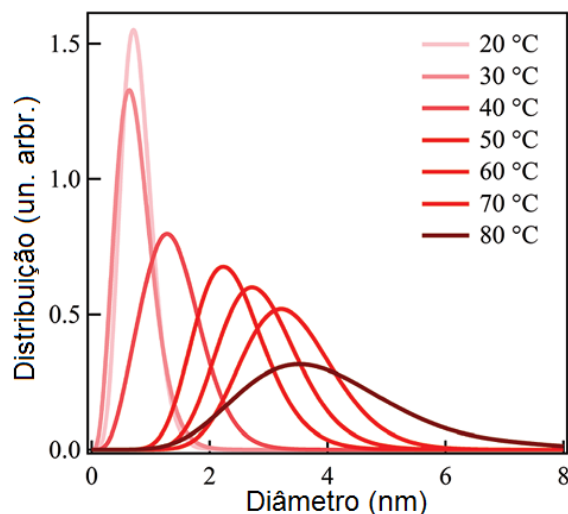
Ainda no ano de 2009, um trabalho foi publicado focado na caracterização morfológica de AuNPs obtidas por este método de síntese em LI através da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) [71]. A síntese foi realizada variando o tamanho da cadeia do cátion dos LIs imidazólicos a base do ânion  $\text{BF}_4^-$ . Os resultados demonstraram que o tamanho das partículas depende do tipo de líquido iônico usado e da concentração, se o líquido iônico é fixo. Pela integração dos resultados experimentais, concluiu-se que a tensão superficial e a viscosidade do LI desempenharam papéis importantes em conjunto com a concentração de Au. Interpretou-se que a tensão superficial influencia o processo de formação inicial de NPs na superfície do LI, e a viscosidade afeta o processo de agregação durante a dispersão das partículas de Au da superfície para o interior do líquido.

Na sequência, um estudo publicado em 2010 mostrou que variando a temperatura do LI é possível controlar o tamanho das AuNPs obtidas no BMI. $\text{BF}_4$  pelo processo de *sputtering* [72]. A Figura 27 mostra um gráfico comparativo da distribuição de tamanhos das AuNPs em função da temperatura do LI. Os autores descreveram que a variação de temperatura causou mudanças drásticas na viscosidade do líquido e conseqüentemente nas velocidades de difusão das partículas de Au dispersas no LI. Conclui-se que a frequência de colisão das partículas de Au é um dos fatores importantes na determinação do seu tamanho, bem como o efeito de estabilização de NPs pelos íons do LI. Segundo os autores, uma vez que a maioria dos materiais arrancado do alvo são átomos puros dentro das condições experimentais usadas, as NPs se formam logo nos primeiros estágios de dispersão no interior do líquido.

Analisando os dados da Figura 27, podemos ver que as partículas podem ter aumentado de tamanho por um fator puramente cinético, favorecido pelo fornecimento de energia térmica às partículas de Au viabilizando os conhecidos processos de coalescência, como por exemplo, Oswald Ripening [73]. Logo, pelos dados experimentais, não fica garantida uma relação direta do tamanho das NPs com a viscosidade do LI, ou que as NPs formaram-se no interior do líquido ao invés de em sua superfície.

Por outro lado, em um trabalho publicado meses antes, a composição química da superfície dos LIs demonstrou-se um parâmetro importante controlando o tamanho de AuNPs preparadas em LIs derivados do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (BMI) contendo diferentes ânions [3]. Os autores relatam que, em um primeiro estágio, as NPs são formadas na superfície dos LIs e, logo em seguida, precipitam para a fase líquida. Nenhuma relação entre a viscosidade ou a tensão superficial dos LIs com o tamanho médio das NPs foi obtida. A formação das NPs na superfície dos LIs foi suportada pelos resultados antecedentes da

síntese de NPs em LIs pela redução de sais inorgânicos por hidrogenio molecular [74]. Este trabalho será especialmente detalhado no Capítulo 6.

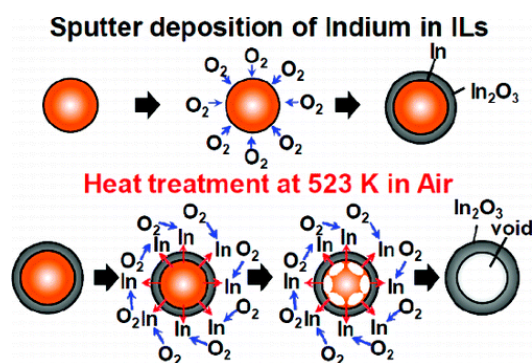


**Figura 27.** Distribuição de tamanho das AuNPs sintetizadas por sputtering no líquido iônico BMI.BF<sub>4</sub> a diferentes temperaturas [72].

Mais recentemente, a formação de NPs do tipo núcleo/casca (*core/shell*) por *sputtering* em LIs foi pela primeira vez alcançada. A deposição por *sputtering* de índio em LIs resultou na produção de NPs metálicas que logo foram cobertas por uma camada amorfa de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,9 nm de espessura), ou seja, NPs de In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do tipo núcleo/casca foram formadas [75]. Dependendo do LI utilizado, o tamanho médio do núcleo variou de 8 até 20 nm. O tratamento térmico a 523 K em atmosfera de ar das NPs assim como obtidas removeu o núcleo metálico, resultando na formação de partículas ocas feitas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalino. O tamanho do espaço vazio aumentou de 4 para 10 nm com o aumento do tamanho das NPs núcleo/casca utilizada como material de partida. A Figura 28 mostra o gráfico representativo da formação das NPs de In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipo núcleo/casca.

Como visto, de 2005 até 2009, a síntese de NPs coloidais por *sputtering* manteve-se focada praticamente nos líquidos iônicos. Porém, como dito anteriormente, o uso de líquidos em vácuo para deposição de metais por *sputtering* iniciou-se por volta de 1996 com o óleo de silicone. Tendo em vista a síntese de novos sistemas coloidais de NPs, no ano de 2010, foi publicada uma comunicação descrevendo a síntese de AuNPs coloidais e biocompatíveis obtidas por *sputtering* de Au no óleo de mamona, um triglicerídeo composto principalmente pelo ácido ricinoléico [7]. A vantagem de usar óleos vegetais é que estes são abundantes, baratos, biocompatíveis e também apresentam a propriedade de estabilizar NPs metálicas,

assim como mostrado *via* redução química [76]. Além disso, não foram utilizados redutores que, na maioria dos casos, são tóxicos ao corpo humano e o próprio óleo foi o agente estabilizante, propiciando assim uma síntese fácil, rápida e de baixo custo de NPs com potencial aplicabilidade nos campos da biologia e medicina. Estes resultados serão discutidos em maiores detalhes no Capítulo 8. Este método de síntese de NPs por deposição física de vapor em óleos e derivados e produto obtido foi recentemente patenteado [77].



**Figura 28.** Formação de NPs de In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipo núcleo/casca pelo processo de sputtering em líquidos iônicos [75].

De qualquer forma, a formação de NPs pelo método de *sputtering* é um tópico extremamente novo no qual os processos de formação tais como nucleação e crescimento das NPs ainda não estão totalmente resolvidos. Apesar da viabilidade industrial da produção de NPs por *sputtering* e também de ser um método “limpo” faz deste um dos métodos mais promissores de síntese de nanomateriais em grande escala, por outro lado, a síntese de NPs de metais de transição por rotas químicas é muito bem descrita e caracterizada na literatura, sendo possível a síntese de materiais de diferentes formas, tamanhos e propriedades. Nesse ponto de vista, a síntese por métodos físicos ainda tem muito a caminhar e futuros experimentos precisam ser realizados para um total controle sobre a forma e tamanho das NPs.

### CAPÍTULO 4. OBJETIVOS

#### 4.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo primário deste trabalho é a síntese de nanopartículas metálicas coloidais por técnicas de deposição física de vapor, mais especificamente, *sputtering* e ablação a *laser*, em líquidos iônicos e óleos vegetais, e estudo dos mecanismos de formação das nanopartículas.

#### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de nanopartículas de Au por *sputtering* em líquidos iônicos, investigando a influência dos parâmetros físicos experimentais, tais como tensão de descarga e tempo de *sputtering*, no tamanho e forma das nanopartículas.
- Estudo dos mecanismos de formação das nanopartículas obtidas por *sputtering* em diferentes líquidos iônicos.
- Síntese de nanopartículas de Au por *sputtering* em um líquido iônico funcionalizado com um grupo funcional coordenante e estudo dos efeitos da funcionalização no tamanho e na forma das nanopartículas.
- Síntese de nanopartículas de Au e Ag por *sputtering* em óleos vegetais, investigando a influência dos parâmetros físicos experimentais, tais como tensão de descarga e tempo de *sputtering*, no tamanho e na forma das nanopartículas.
- Estudo dos mecanismos de formação das nanopartículas obtidas por *sputtering* em diferentes óleos vegetais e formulação de um modelo que explique tanto a formação de filmes finos quanto nanopartículas em líquidos.



- Síntese de nanopartículas de Au por ablação a *laser* em diferentes líquidos iônicos e investigação da influência da composição dos líquidos iônicos no tamanho e forma das nanopartículas.

### CAPÍTULO 5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este trabalho tem como base a síntese de nanopartículas coloidais por deposição física de vapor (*sputtering* e AL) em líquidos iônicos [3, 78] e óleos vegetais [7, 77].

Neste capítulo serão descritos os procedimentos seguidos para a síntese e caracterização dos nanomateriais obtidos. Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram sintetizados e caracterizados em parceria com o laboratório de catálise molecular (LAMOCA) liderado pelo Prof. Dr. Jairton Dupont (IQ/UFRGS). Maiores detalhes sobre os procedimentos de síntese e caracterização podem ser vistos na literatura [79-81]. Como única exceção, o tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.FAP) foi obtido como um generoso presente da *Merck KgaA Germany*. Antes de cada experimento, os LIs foram degasados em vácuo por aproximadamente 3 h a fim de eliminar possíveis moléculas de O<sub>2</sub> e pequenas quantidades de água adsorvidas.

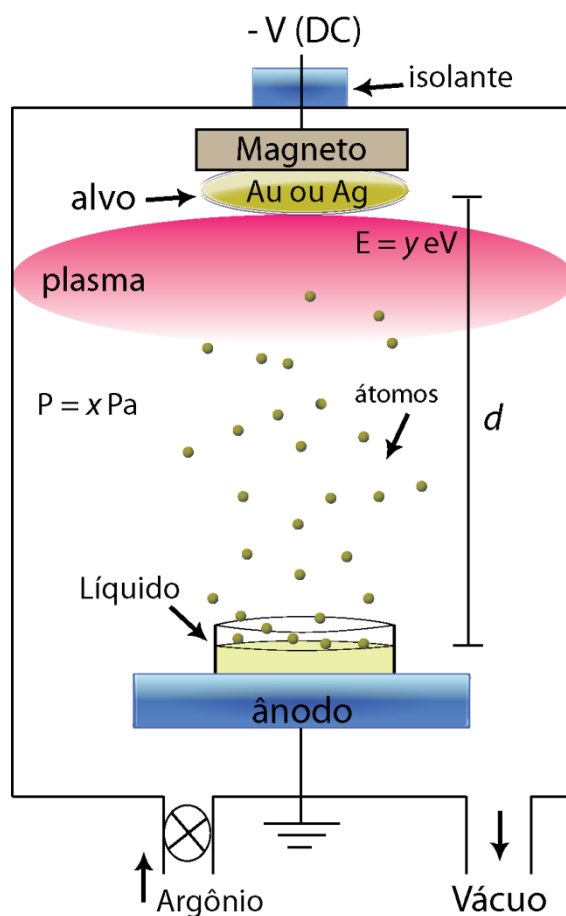
Os óleos vegetais foram de grau farmacêutico e nenhum procedimento adicional foi realizado para sua purificação. Assim como os LIs, os óleos foram administrados em vácuo por aproximadamente 3h antes dos experimentos.

#### 5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

##### 5.1.1 Síntese por *Sputtering*

As soluções coloidais contendo NPs foram preparados por *magnetron sputtering* de um alvo metálico (Au, Ag ambos 99,99% de pureza) em um equipamento MED 020 (Bal-Tech). Para a deposição, em torno de 1 mL de líquido iônico ou óleo foi inserido no interior de um porta amostras (suporte cilíndrico vítreo de 1 cm de altura e base circular de 3 cm de diâmetro), horizontalmente colocado sobre uma base localizada a 5 cm cátodo, distância esta constante em todos os experimentos. Para todos os experimentos, após ser previamente evacuada a aproximadamente 10<sup>-3</sup> Pa, a câmara foi preenchida com gás de argônio até que a pressão fosse estabilizada em 2 Pa, uma vez que perto desta região, o processo de *sputtering* mostrou rendimento otimizado. A fim de investigar a influência dos parâmetros físicos na estrutura final das NPs, utilizou-se tensões de descarga de 260 até 490 V (correntes de 8 até

110 mA) durante intervalos de tempo variando entre 30 e 600 s. A Figura 29 mostra esquematicamente o processo de *sputtering* em líquidos.



**Figura 29.** Esquema ilustrando a deposição das NPs pela técnica de *sputtering*, onde  $V$  é descarga de tensão aplicada no cátodo onde está localizado o alvo metálico,  $P$  é a pressão de gás na câmara e  $d$  é a distância entre o cátodo e o ânodo (ambas constantes durante os experimentos). Pode-se observar na figura o porta amostra cilíndrico de vidro localizado horizontalmente sobre o ânodo.

O controle da taxa de deposição foi realizado em um equipamento QSG 060 (Bal-Tech) acoplado ao *sputtering*. Este equipamento possui um cristal de quartzo capaz de detectar a quantidade de filme formado e assim, as concentrações de NPs foram estimadas. A Tabela 3 mostra a concentração de AuNPs calculadas levando em conta a espessura ( $h$ ) do filme observada *in situ* pelo QSG após uma deposição de 300 s a diferentes tensões de descarga. A equação a seguir mostra o cálculo em detalhes, onde  $C_{Metal}$  é a concentração de NPs,  $m_{Metal}$  e  $d_{Metal}$  a massa e a densidade do metal, respectivamente, e  $r$  o raio da base do

porta amostras cilíndrico onde as NPs são coletadas. Nota-se que a concentração de NPs pode ser facilmente controlada pelo volume de líquido utilizado ( $V_{Li}$ ), pela tensão de descarga e pelo tempo de *sputtering* (Equação 7). A Tabela 3 mostra a concentração de Au por volume de LI em função da tensão de descarga e, conseqüentemente, da corrente.

$$C_{Metal} = \frac{m_{Metal}}{V_{Li}} = \frac{d_{Metal} \cdot V_{Metal}}{V_{Li}} = \frac{d_{Metal} \cdot (\pi r^2 h)}{V_{Li}} \quad \text{Equação 7}$$

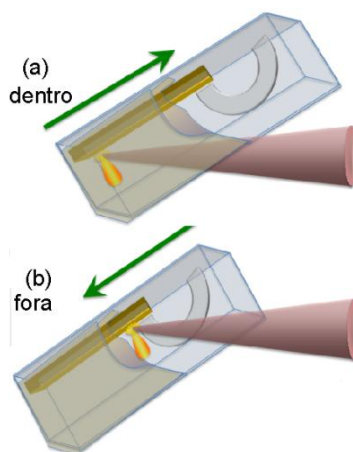
**Tabela 3.** Concentração de nanopartículas de Au produzidas por *sputtering* de 300 s.

Corrente (mA)	Tensão (V)	Concentração Au (mg/V <sub>li</sub> )
8	260	0,21
15	280	0,44
20	290	0,68
30	305	1,18
40	320	1,74
50	340	2,27
70	375	3,51
90	405	4,96
110	415	6,36

### 5.1.2 Síntese por Ablação a *Laser*

As soluções coloidais contendo nanopartículas de Au foram preparados por AL nos líquidos iônicos BMI.NTf<sub>2</sub>, BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.N(CN)<sub>2</sub>. Foram utilizadas duas diferentes configurações para a síntese: uma com a placa de Au imersa no líquido e outra com a placa fora do líquido. Estas configurações foram escolhidas visando investigar diretamente os efeitos da composição química da interface líquido/ar e da composição química da fase líquida na nucleação e crescimento das AuNPs. Para isso, uma placa fina de Au foi mantida parcialmente imersa no LI e presa na parede posterior de uma célula de vidro padrão de espectroscopia UV-Vis (10 mm) por um aparato de teflon. Uma irradiação oblíqua com um *laser* de 1064 nm de Nd:YAG operando a uma fluência de 20 mJ.cm<sup>-2</sup> por pulso permitiu a

AL no interior do LI e sobre a interface LI/ar simplesmente deslocando a célula paralelamente ao seu lado maior, conforme ilustrado na Figura 30. O *laser* de Nd:YAG usado neste trabalho é o modelo *Spectra-Physics Lasers Quantum-Ray GCR*, o qual possui 8,5 ns de duração de pulso (largura a meia altura) e energia de pulso de 18 mJ a 540 mJ avaliada em um medidor FieldMax™II-P, Coherent Inc. Uma lente esférica de 10 cm de comprimento focal foi usada de forma a focalizar o feixe *laser* no local desejado. O alvo foi colocado em uma posição levemente deslocada do foco de forma a evitar ablação excessiva.



**Figura 30.** Esquema montado para realização dos experimentos de ablação a laser dentro e fora de líquidos iônicos mantendo as mesmas condições de feixe.

A área útil de ablação na superfície do alvo teve forma elipsoidal com  $\sim 0,73$  mm de semieixo maior e  $\sim 0,43$  mm de semieixo menor. A placa de Au foi irradiada por 6000 pulsos *laser* a 5 Hz de frequência. Quando a placa de Au esteve imersa no LI, o processo de AL foi similar aqueles previamente descritos na literatura para ablação em água. No entanto, com a placa de Au fora do LI, os pulsos *laser* iluminaram o metal acima da superfície do LI e vaporizou uma pequena quantidade do alvo. Este material arrancado do alvo, o qual foi ejetado em forma de plasma, depositou-se sobre a superfície do LI construindo cluster metálicos e posteriormente AuNPs.

### 5.2 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis)

As medidas de absorção ótica foram utilizadas para avaliar a qualidade das amostras sintetizadas, ou seja, se houve inicialmente a formação de NPs e também para acompanhar

possíveis mudanças de forma e tamanho durante a síntese. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis. Logo após o processo de síntese, os coloides foram inseridos em cubetas de quartzo de 1 mm de caminho óptico. As medidas varreram o intervalo de 200 – 800 nm em comprimento de onda, cobrindo toda a região de interesse na observação da formação de AuNPs e AgNPs. Em todos os casos, a subtração do espectro do líquido puro foi feita *in situ*.

### 5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

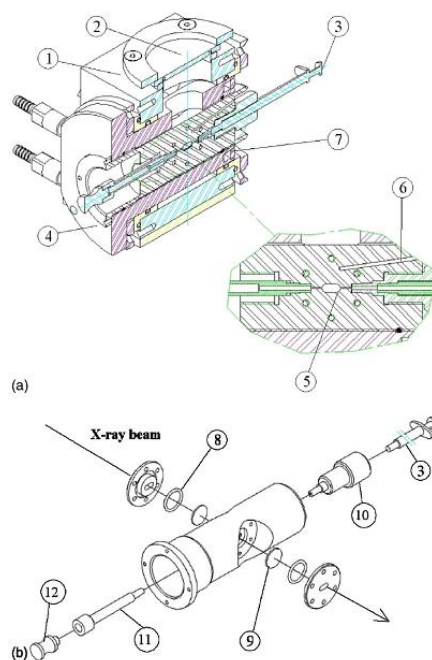
Parte da caracterização morfológica e da análise estrutural das nanopartículas individuais foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens de TEM foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM1200 EXII disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Para análise de MET de alta resolução (HRTEM), foi utilizado um equipamento modelo FEI Tecnai 20, disponível no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Este microscópio de alta resolução possui um módulo Xplode3D de tomografia e um módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Os microscópios foram operados a 80 e 200 kV para os modos TEM e HRTEM, respectivamente.

As amostras para TEM e HRTEM foram preparadas da seguinte maneira: primeiro dissolveu-se os coloides contendo as NPs como preparadas em isopropanol ou acetona (~3-4 gotas por ml de solvente), dependendo da solubilidade do líquido iônico; depois de estável, uma pequena argola de fio de cobre foi imersa na nova suspensão coloidal de forma a ser obtido um filme de líquido contendo NPs. Este filme foi depositado sobre uma tela de cobre (400 *mesh*) revestida com um filme fino de carbono, padrão para MET. Este processo foi adotado afim de que apenas uma pequena quantidade de amostra fosse depositada, evitando o excesso de líquido nas telas, o que prejudicaria a boa visualização das NPs. O fio de cobre foi previamente limpo com acetona. Os histogramas de distribuição de tamanho foram obtidos pela contagem de aproximadamente 700 partículas registradas em regiões arbitrárias da tela.

### 5.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

A técnica de SAXS foi escolhida de forma a complementar os resultados obtidos por TEM. Os experimentos de SAXS foram realizados nas linhas SAX1 e SAX2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com raios-X de comprimento de onda  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$  e vetor de espalhamento  $q$  medindo regiões desde  $0,05$  até  $5 \text{ nm}^{-1}$ , onde  $q = 4\pi \cdot \text{sen}(2\theta)/\lambda$  e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

As soluções coloidais contendo as NPs foram inseridas, por meio de uma seringa, em uma célula de aço com janelas de mica especialmente desenvolvida para experimentos de SAXS em líquidos [82], tal que as medidas fossem realizadas nos próprios coloides, ou seja, uma medida das NPs *in situ* (ver Figura 31 para maiores detalhes). O ajuste das curvas de SAXS foi realizado no programa SASfit. O SASfit foi desenvolvido por J. Kohlbrecher e pode ser baixado sem nenhum custo na página <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>.



**Figura 31.** Porta amostras usado nos experimentos de SAXS. (a) Bloco de alumínio (1) em detalhes, suporte do porta amostras de aço (b) onde: (2) janela de vidro para observação; (3) seringa de injeção; (4) casca oca de cobre para refrigeração; (5) espaço para amostra; (6) caminho para termopar; (7) anéis de vedação; (8) anéis de vedação do porta amostra; (9) janelas de mica; (10) adaptador de teflon para a seringa; (11) adaptador de teflon fechamento ou escoamento; (12) tampa [82].

Em um espalhamento típico de raios-X, a intensidade absoluta de espalhamento,  $I(q)$  de um sistema de múltiplas partículas pode ser escrita como segue:

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\eta^2 V_P^2 F(q) S(q) \quad \text{Equação 8}$$

Nesta equação,  $N/V$  é o número de partículas dispersas por unidade de volume da amostra,  $\Delta\eta$  é a diferença entre a densidade eletrônica das partículas e do meio circundante,  $V_P$  é o volume da partícula,  $F(q)$  é o fator de forma que caracteriza a dispersão das partículas individuais e  $S(q)$  é o fator de estrutura, que descreve as interações entre as partículas. Portanto, a intensidade medida representa a soma das intensidades de espalhamento provindas de partículas de diversos tamanhos. Para esferas monodispersas,  $F(q)$  pode ser calculado como na Equação 9, onde  $R$  é o raio da partícula [83].

$$I_{esfera}(q, R) = \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\eta^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^2} \right)^2 \quad \text{Equação 9}$$

A Figura 32a mostra curvas de SAXS simuladas para esferas monodispersas. Note que quanto maior o tamanho das partículas mais para a esquerda do gráfico a primeira oscilação se manifesta. Isso ocorre porque, o tamanho do objeto é inversamente proporcional ao vetor de espalhamento ( $d = 2\pi/q$ ).

No entanto, na prática, a maioria das suspensões coloidais não é monodispersa e é necessário levar em conta uma função de distribuição. Em nossos experimentos, todos os ajustes foram realizados supondo partículas esféricas, com uma distribuição lognormal de tamanhos (Equação 10).

$$y = \frac{A}{\sqrt{2\pi \cdot w \cdot x}} \exp\left(-\frac{(\ln \frac{x}{x_c})^2}{2w^2}\right) \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $\mu = x_c e^{(w^2/2)}$  é o valor médio e  $\sigma = \mu \sqrt{e^{(w^2)} - 1}$  é o desvio padrão médio.



A Figura 32b mostra curvas de SAXS simuladas para esferas polidispersas de mesmo raio médio. Note que a primeira oscilação se manifesta exatamente para o mesmo valor de  $q$ . Além disso, quanto maior a dispersão de tamanhos, menos acentuadas são as oscilações. No caso da obtenção de amostra cuja forma não apresenta a simetria esférica, a Equação 9 não mais será válida, e um novo fator de forma precisará ser considerado. Supondo uma secção de choque de espalhamento de um objeto elipsoidal, pode-se mostrar que:

$$I_{elipsoide}(q, R_e, \vartheta) = \left(\frac{4}{3}\pi R_e^3\right)^2 \int_0^{\pi/2} K^2(q, R_e \sqrt{\vartheta^2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta}) d\theta \quad \text{Equação 11}$$

Onde  $R_e$  o raio do eixo rotacional do elipsoide e  $\vartheta$  a razão entre o semi-eixo principal e o eixo equatorial do elipsoide [83, 84].

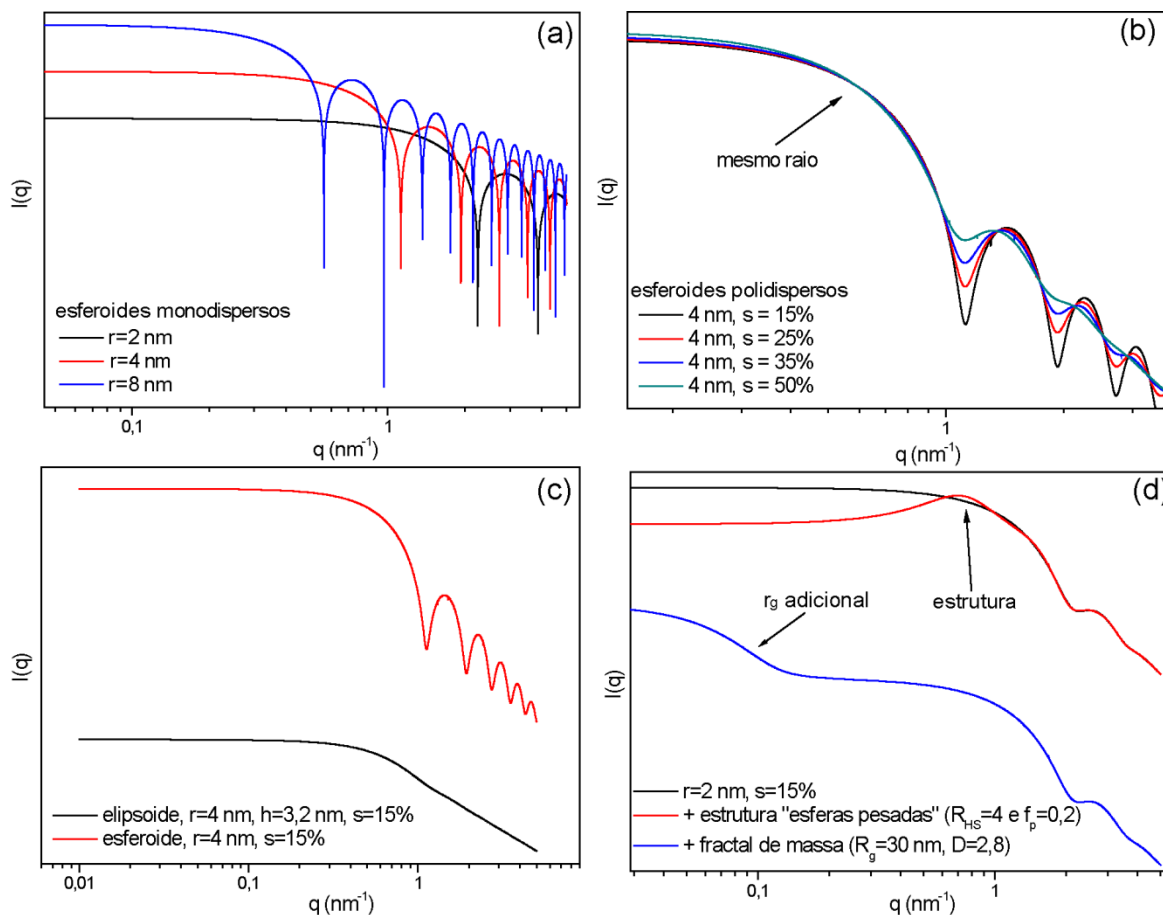
Nesse caso, a Figura 32c ilustra a simulação das curvas de SAXS de esferoides de 4 nm de raio e 15% de dispersão de tamanho e elipsoides também de 4 nm de raio e 15% de dispersão, porém, com altura de 3,8 nm. Percebe-se claramente que um pequeno desvio da simetria esférica causa uma mudança significativa na curva de espalhamento.

Para suspensões altamente diluídas de partículas não agregadas, o fator de estrutura pode ser tomado como a unidade. No entanto, quando as partículas interagem uma com as outras, um fator de estrutura precisa ser considerado. Em nossos experimentos, quando necessário, foi considerado um fator de estrutura de esferas rígidas. No modelo de esferas rígidas, a energia potencial é considerada infinita para  $r < a$  e zero para  $r > a$ , onde  $a$  é um número qualquer que depende das propriedades do sistema. Os dois parâmetros que foram considerados para  $S(q)$  foram o raio de repulsão da esfera rígida ( $R_{HS}$ ), que está diretamente ligado com a estrutura de correlação das partículas e a fração de volume ( $f_p$ ).

Por sua vez, quando a estabilidade coloidal das partículas é baixa, ou seja, quando as partículas aglomeram-se, é típico o aparecimento de um novo raio de giro na região de baixos valores de  $q$ . A Figura 32d mostra curvas de SAXS de partículas esféricas de 2 nm de raio e 15% de dispersão contendo a presença de um fator de estrutura de esferas pesadas ou a presença de um agregado do tipo fractal de massa.

Existem algumas aproximações muito úteis quando se está analisando curvas SAXS. A. Guinier desenvolveu uma abordagem válida para sistemas diluídos e monodispersos em regiões da curva de SAXS para pequenos valores de  $q$ , como pode ser observado na Equação

12, onde  $R_g$  é o raio de giro das partículas, definido em analogia com a mecânica clássica, como a distância média quadrática dos elétrons em relação ao centro de gravidade eletrônico, e  $I(0)$  é a intensidade de espalhamento em  $q = 0$  [83-85].



**Figura 32.** Curvas de SAXS simuladas para: (a) esferas monodispersas de raios 2, 4 e 8 nm; (b) esferas polidispersas de raio médio igual a 4 nm e diferentes dispersões de tamanhos; (c) comparação entre a curvas de espalhamento e um esferoide e um elipsoide de 4 nm de raio; 3,2 nm de altura e 15 % de dispersão. (d) Representa a simulação da curva de espalhamento de esferas de 2 nm de raio e 15 % de dispersão (A, preto); A + fator de estrutura de esferas pesadas (vermelho) e A + fractal de massa de raio de giro de 30 nm e dimensão fractal 2,8 (azul).

$$I(q) = I(0)e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad \text{Equação 12}$$

Como se sabe, na região Guinier, a representação gráfica da curva  $\ln I(q) \times q^2$  é uma linha reta, cuja inclinação fornece diretamente o raio de giro da partícula. Para um sistema

monodisperso, o raio de giro e o raio da partícula, no caso de uma aproximação esférica, são correlacionados conforme a seguinte equação:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad \text{Equação 13}$$

Outra abordagem válida e útil, conhecida como lei de Porod, refere-se à parte final da curva de espalhamento (valores de  $q$  grande) e está relacionada com a estrutura fina das partículas [83]. Na região de Porod, o raio da partícula pode ser calculado através do gráfico de  $I(q) \times q^4$ , sendo a região  $q$  limitada onde o  $\log I(q) = \text{constante} - 4\log(q)$ . O primeiro máximo da curva ( $q_{\max}$ ) pode ser diretamente relacionado ao diâmetro médio da partícula como segue:

$$D_p = \frac{5.5}{q_{\max}} \quad \text{Equação 14}$$

### 5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Em um caso específico deste trabalho, nanopartículas anisotrópicas foram obtidas (Capítulo 7). Nesse caso, a altura média das partículas de ouro foi caracterizada em um microscópio de força atômica (AFM). A operação foi em modo contato, com pontas de nanotubos de carbono da marca Nanosensors<sup>TM</sup> (raios < 2,1 nm e comprimento < 750 nm). Para as análises de AFM, os coloides, assim como preparados, foram dissolvidos em acetona e centrifugados duas ou três vezes. O precipitado final foi dissolvido em acetona novamente e logo em seguida gotejado sobre uma superfície de silício (111). As medidas começaram após a completa evaporação do solvente. Amplitudes típicas foram pré-selecionadas de forma a garantir um sinal de detecção em torno de 3 V. A frequência de varredura foi mantida sempre em 1 ou 2 Hz. Maiores detalhes sobre a técnica podem ser vistos na referencia [86].

### 5.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTO DESEMPENHO (HPLC)

As análises de HPLC foram realizadas no óleo de mamona (Capítulo 8) em um equipamento Shimadzu LC-20A com detector de espalhamento de luz evaporativa e um sistema de entrega de quatro solventes.

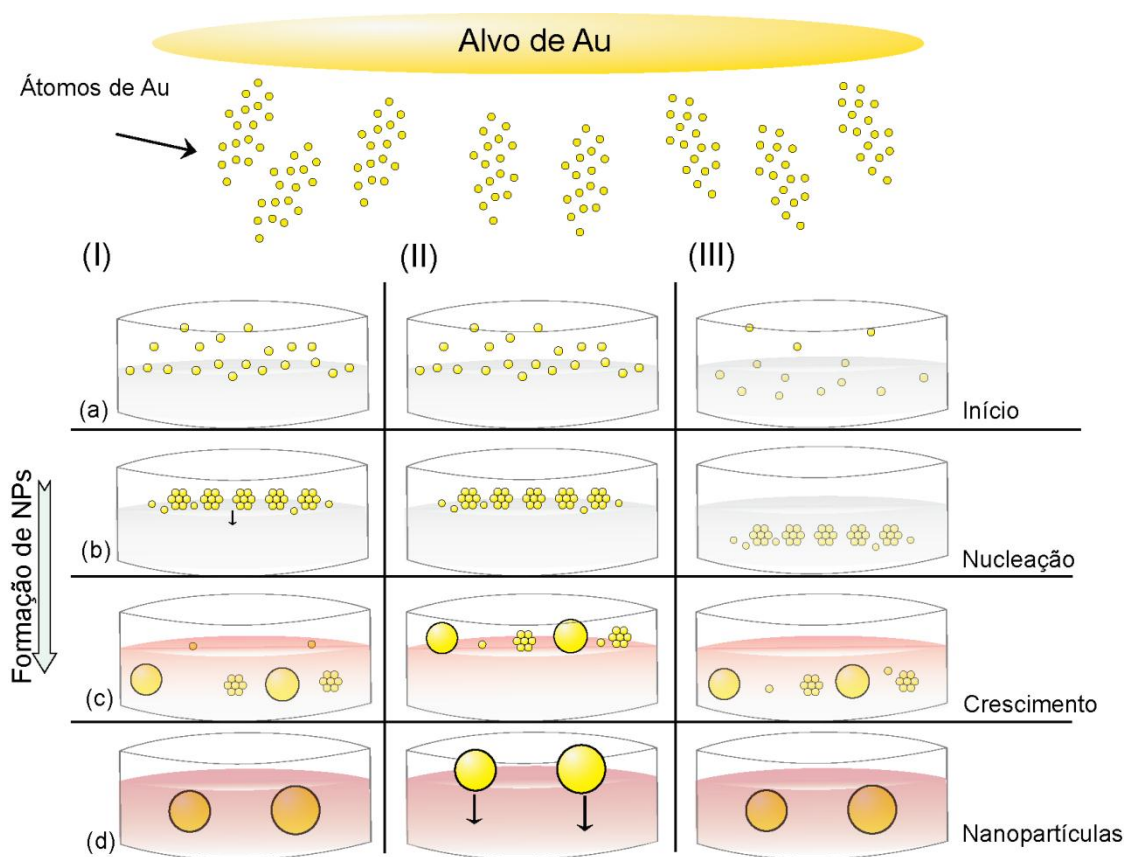
Os solventes foram filtrados através de um filtro Millipore 0,45 µm antes de serem usados e degaseificados pela remoção contínua com nitrogênio. Em todos os experimentos foi utilizada a injeção de volumes de 1 mL e uma taxa de vazão de 1 ml/min. Todas as amostras foram dissolvidas em 2-propanol-hexano (5:4, v/v). Todos os solventes foram de grau HPLC e foram utilizados sem purificação adicional. No método de HPLC foram utilizados: Um reservatório contendo água A, um reservatório contendo acetonitrila B e C reservatório contendo 2-propanol-hexano (5:4, v/v). Um gradiente ternário de 50 min a 35 °C, com duas etapas de gradiente linear foi empregado: 30% A + 70% B em 0 min, 100% B em 15 min, 50% B + 50% C em 30 min, seguido de lavagem com 50% B + 50% C nos últimos 27 min.

### CAPÍTULO 6. SÍNTESE DE AUNPS POR *SPUTTERING* EM LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 6.1 INTRODUÇÃO

Como mostrado no §2.1, LIs são solventes orgânicos capazes de estabilizar NPs. Além disso, a segregação dos domínios polares e apolares em LIs a base do cátion imidazólio influenciam sua solvatação e habilidade de interagir com diferentes espécies. Assim, tem sido proposto recentemente que o processo de crescimento de NPs *via* redução ou decomposição de complexos metálicos é controlado pela concentração local do precursor e conseqüentemente limitado ao tamanho e forma do domínio polar ou apolar [35]. Em particular, uma relação entre o tamanho do domínio apolar com o tamanho das NPs foi demonstrada [39]. Similarmente, o volume do domínio polar pode ser controlado pelo volume do ânion. Como exemplo, AgNPs obtidas pela redução *via* hidrogênio molecular de sais de  $\text{Ag}^+$  dissolvidos em LIs possuem baixa dispersão e pequenos tamanhos médios (diâmetros da ordem de 2,8 - 26,1 nm), sendo que este, aumenta linearmente com o volume molecular do ânion [37].

No caso da deposição por sputtering (ver §3.4 para maiores detalhes), os átomos viajam do cátodo diretamente para o ânodo, onde coalescem uns com os outros formando NPs [68-70, 87, 88]. Embora seja difícil saber onde ocorrerão os processos de nucleação e crescimento das NPs, podem ser antecipadas no mínimo três possibilidades: (i) a nucleação se inicia na superfície do LI e então difunde para a fase líquida onde o crescimento acontece; (ii) ambos os processos ocorrem na superfície do LI; ou (iii) os átomos metálicos penetram diretamente na camada mais externa da fase líquida e ambos os processos ocorrem no interior do LI. A Figura 33 ilustra tais possibilidades.



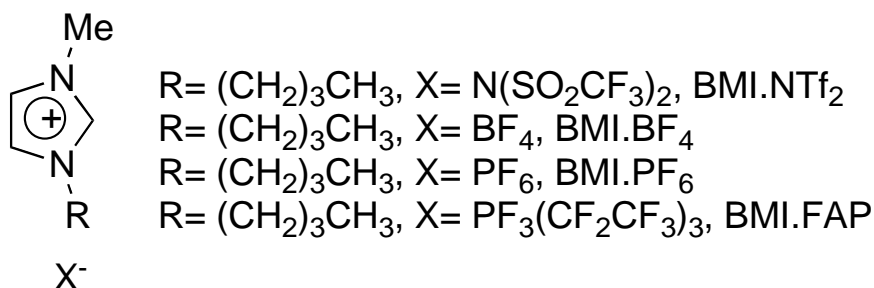
**Figura 33.** Possíveis mecanismos de nucleação e crescimento de NPs via *sputtering* em líquidos.

Independentemente do processo operativo, a formação das NPs será fortemente dependente da composição química da superfície e da organização estrutural da fase líquida. Macroscopicamente, ambas as composições implicam na tensão superficial e na viscosidade dos LIs. Aparentemente, a tensão superficial influenciou o processo inicial de formação das NPs na superfície dos LIs, e a viscosidade, o processo de agregação durante a dispersão das partículas de Au da superfície para a fase líquida [71]. Além disso, a energia dos átomos poderia também ser um importante parâmetro, pois espécies com energias suficientemente altas penetrariam diretamente na fase líquida. Neste caso, o aquecimento da superfície dos LIs devido ao bombardeamento dos átomos diminuiria a tensão superficial dos LIs favorecendo a penetração destes diretamente na fase líquida. De fato, investigações teóricas e experimentais recentemente encontraram que a composição da superfície dos LIs pode ser mais ou menos povoada com agrupamentos alquila ou perfluorados, dependendo dos tipos de substituintes de ânions e cátions [42, 47-49, 51, 52, 89-91].

## Capítulo 6. Síntese de AuNPs por *Sputtering* em Líquidos Iônicos

No entanto, as condições experimentais usadas neste tipo de síntese variaram muito de um trabalho para outro tornando inviável a busca de uma correlação entre os parâmetros experimentais e o resultado final [68-71, 87, 88]. Apesar de tudo, é evidente que o tamanho das NPs depende do tipo de LI usado para a síntese. Como exemplo, podemos citar as AuNPs produzidas no BMI.BF<sub>4</sub> de tamanho médio de 5,5 nm ( $\sigma = 0,86$  nm) e as produzidas no NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>Pr.N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup> de tamanho médio de 1,9 nm ( $\sigma = 0,46$  nm) [68].

Neste sentido, o fato de poder existir uma correlação entre o tamanho das NPs e a organização da fase líquida e composição da superfície dos LIs via deposição de metais por *sputtering* é muito interessante. Para isto, realizou-se a deposição de Au por *sputtering* em vários LIs (veja a Figura 34), cujas superfície e organização da fase líquida foram modificadas em função do ânion.

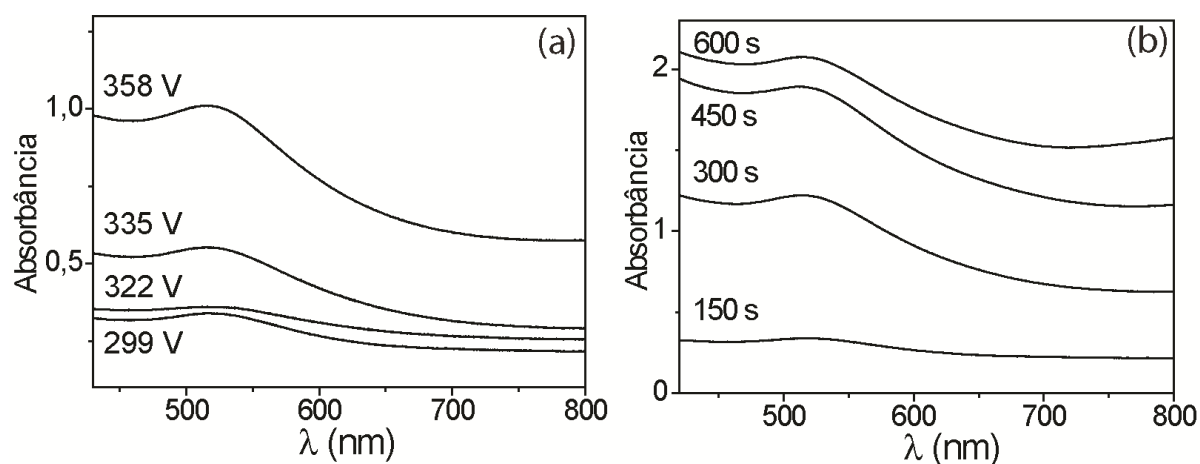


**Figura 34.** Estruturas dos LIs usados neste estudo.

## 6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.2.1 Estudo dos Parâmetros de *Sputtering*

A fim de investigar a tensão de descarga do plasma e o tempo de *sputtering*, utilizou-se para a síntese inicial o líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub>. Após o processo de *sputtering*, soluções coloidais de cor vermelha foram obtidas, indicando a possível formação de NPs esféricas de poucos nanômetros. A espectroscopia UV-Vis foi usada de forma a caracterizar inicialmente a formação das NPs. Na Figura 35 podem ser vistos os espectros de absorção dos LIs após deposição de Au com diferentes tensões de descarga e tempos de *sputtering*.

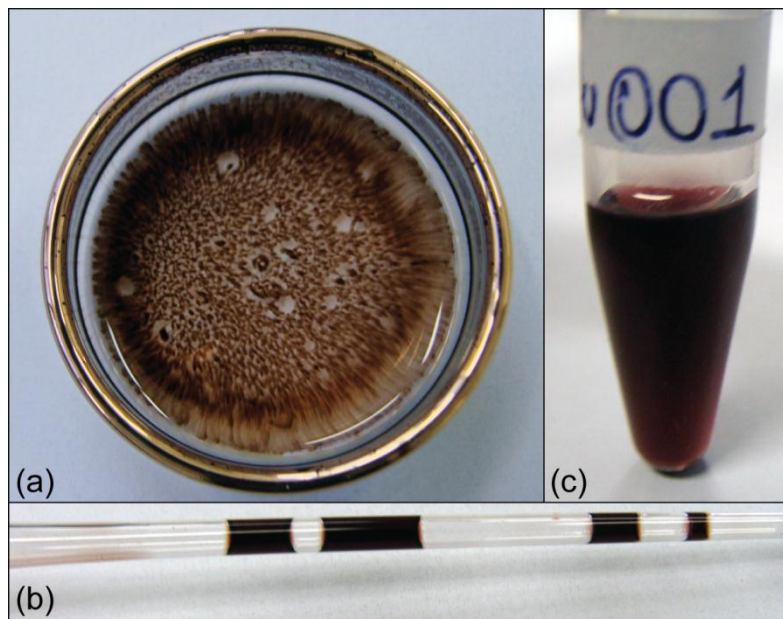


**Figura 35.** Espectro de absorção UV-Vis do BMI.N(Tf)<sub>2</sub> após *sputtering* de Au por 150 s à diferentes tensões (a) e à 325 V - 40 mA por diferentes tempos (b).

Todos os coloides apresentaram uma única banda de absorção centrada em ~ 525 nm, a qual se refere ao pico de ressonância de plasmons de superfície (RPS) e é atribuída a formação de NPs de Au menores que 20 nm de diâmetro [92]. Como esperado, essa banda de absorção se torna mais pronunciada quando a tensão ou o tempo de *sputtering* aumentam, correspondendo ao aumento da concentração de Au nos coloides. Além disso, nenhum deslocamento foi observado no RPS.

A Figura 36(a) mostra uma imagem da superfície do LI após a deposição de Au. Percebe-se que imediatamente após a preparação o material ainda não estava homogeneizado, porém, logo após ser pipetada para um ependorfe, Figura 36(b), a solução apresentou-se totalmente estável e homogênea, Figura 36(c). Se deixadas no próprio porta amostras, uma solução homogênea se formava em poucos minutos.

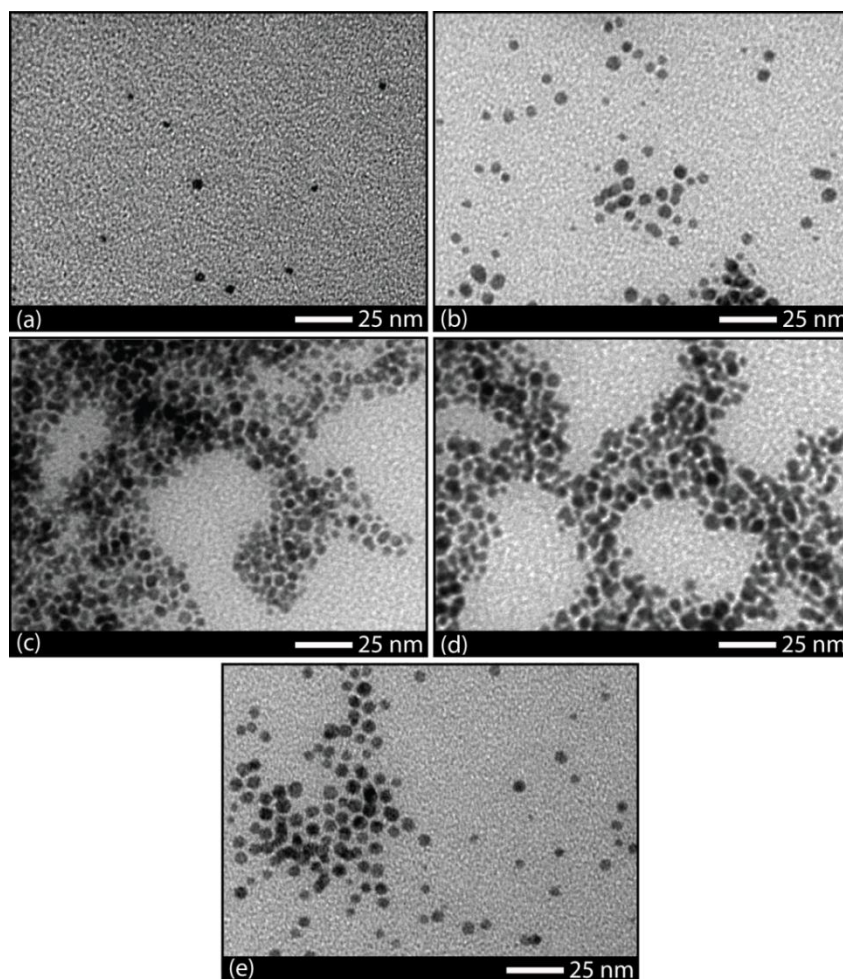




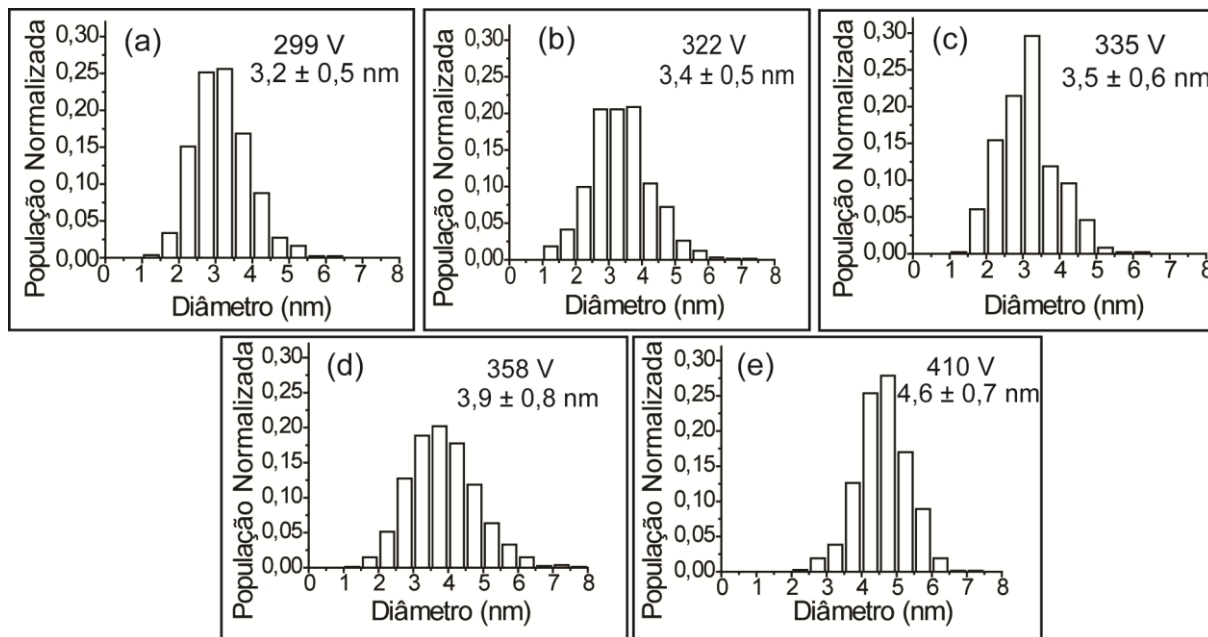
**Figura 36.** Imagem de microscopia óptica convencional da superfície do LI após a deposição de Au (a), no interior do tubo da pipeta (b) e imediatamente depois de armazenada no ependorfe (c).

Para caracterizar a forma e tamanho das NPs, foi utilizada inicialmente a TEM. A Figura 37 mostra imagens representativas da TEM das AuNPs obtidas no LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> a diferentes tensões de descarga. Os respectivos histogramas podem ser vistos na Figura 38. O diâmetro médio em função da tensão e do tempo, assim como o comportamento da taxa de deposição e da corrente elétrica com o aumento da tensão estão apresentados na Figura 39. Observando os dados da TEM, percebe-se que as AuNPs são de um modo geral esféricas sendo que seus diâmetros médios mostram uma tendência em aumentar com o aumento da tensão de descarga. A uma tensão de descarga de 299 V, AuNPs de  $3,2 \pm 0,5$  nm de diâmetro médio foram obtidas, enquanto que a 410 V, o diâmetro médio foi de  $4,6 \pm 0,7$  nm, ou seja, o diâmetro médio aumentou em  $\sim 30$  %, mantendo sua baixa dispersão de tamanho ( $\sim 20$  %). No entanto, como o aumento do tempo de deposição de 150 para 600 s não foram observadas mudanças significativas no diâmetro médio das NPs (Figura 39). Assim, em uma média, os diâmetros permanecem quase que constantes com o tempo. Neste caso, o tempo de *sputtering* aumenta apenas a quantidade de átomos injetados no líquido, sendo este parâmetro preferencial para controle *in situ* da concentração final de NPs. Porém, é importante notar que, se o tempo de deposição for muito longo, a superfície do LI pode ser aquecida pelo contínuo

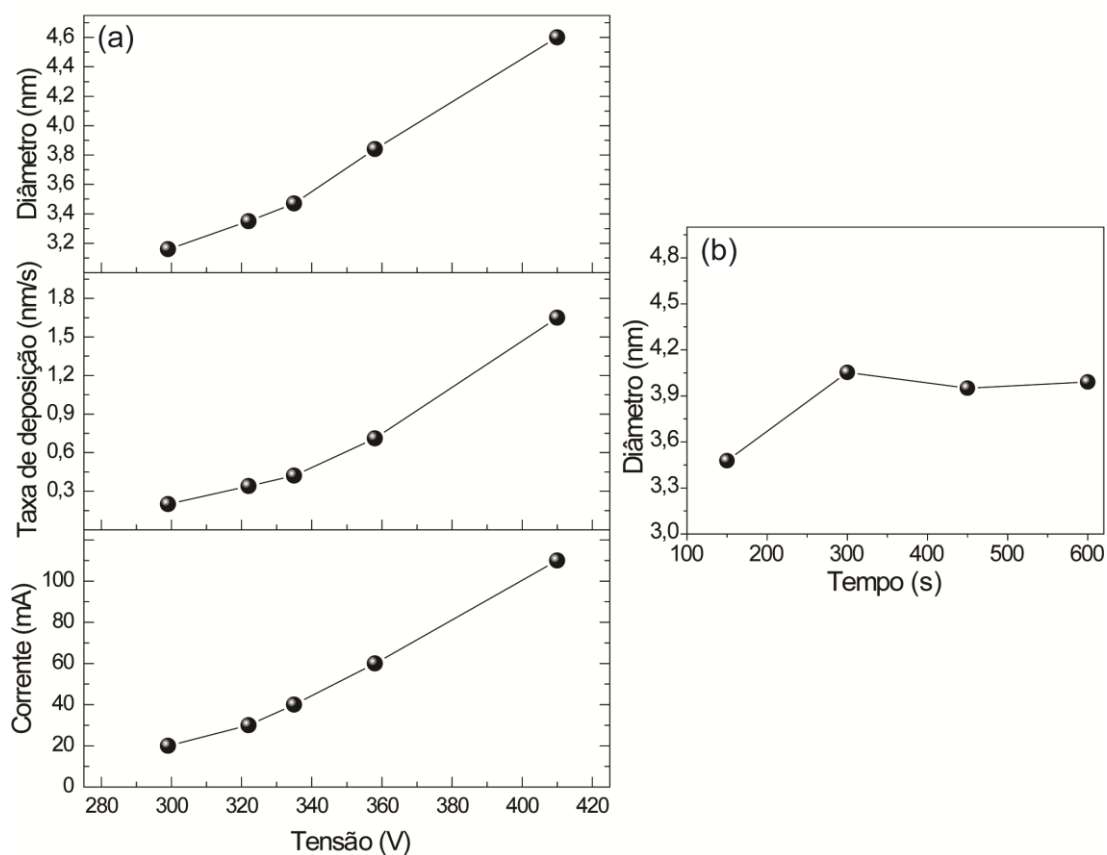
bombardeamento atômico e, neste caso, influenciar as condições de nucleação e crescimento e, logo, a morfologia e o tamanho das NPs.



**Figura 37.** *Imagens de TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au por 150 s no  $BMI.N(Tf)_2$  com diferentes tensões (a) 299 V, (b) 322 V, (c) 335 V, (d) 358 V e (e) 410 V.*



**Figura 38.** Histogramas obtidos por TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au por 150 s no  $BMI.N(Tf)_2$  com diferentes tensões (a) 299 V, (b) 322 V, (c) 335 V, (d) 358 V e (e) 410 V.



**Figura 39.** Corrente, taxa de deposição e diâmetro médio das AuNPs obtidas por sputtering no líquido iônico  $BMI.N(Tf)_2$  como função da tensão de descarga do plasma por 150 s (a) e diâmetro médio das AuNPs em função do tempo de sputtering à 320 V (b).

## Capítulo 6. Síntese de AuNPs por *Sputtering* em Líquidos Iônicos

---

Estes resultados estão em concordância com os resultados observados para a formação de AgNPs no BMI.PF<sub>6</sub>, onde o diâmetro médio das AgNPs aumentou de 5,7 para 11 nm com o aumento da corrente de descarga de 10 para 40 mA. No entanto, deve-se notar que, informar somente a corrente de descarga não é suficiente para a total compreensão dos resultados. Neste caso, os autores deveriam adicionalmente informar ou a potência ou a tensão da descarga [70], para que assim os resultados possam ser correlacionados. Nesse mesmo trabalho, o aumento do tempo de *sputtering* não causou mudanças significativas no diâmetro médio das AgNPs, aumentando apenas a concentração de Ag no BMI.PF<sub>6</sub>, assim como obtido aqui na deposição de Au no BMI.N(Tf)<sub>2</sub>. Por outro lado, este resultado conflita com aqueles da deposição de Au no BMI.BF<sub>4</sub> publicados recentemente, onde o diâmetro médio das AuNPs aumentaram com a concentração de Au nos LIs [71].

Considerando que a composição química e a orientação iônica na superfície do LI BMI.N(Tf)<sub>2</sub> se manteve a mesma em todos os experimentos, pode-se inferir que o comportamento do diâmetro médio das NPs com a tensão de descarga (ou corrente em alguns trabalhos) pode ser devida a duas razões: (i) esta tendência está diretamente ligada ao aumento da taxa de deposição dos átomos, Figura 33(a). Neste caso, quando maiores taxas de deposição são usadas, mais átomos de Au tocam a superfície do LI por unidade de tempo alterando a cinética de crescimento das NPs em sua superfície. O tempo de deposição não mudaria o diâmetro médio das NPs devido ao mesmo número de átomos por segundo tocando a superfície do LI; (ii) esta tendência está diretamente ligada ao aumento da energia dos átomos arrancados do alvo devido ao aumento da tensão de descarga na deposição. Neste caso, átomos com maior energia cinética poderiam penetrar mais profundamente na superfície do LI levando a diferentes regimes de nucleação e crescimento de NPs, uma vez que a composição química e orientação iônica na camada superficial dos LIs mudam significativamente com a profundidade [45]. Assim o aumento do tempo de deposição não alteraria o tamanho médio das NPs uma vez que o poder de penetração dos átomos no LI seria o mesmo. Ambas as suposições corroboram fortemente a ideia de que as NPs nucleiam e crescem na superfície dos LIs. Além disso, seja em um caso ou outro, as duas hipóteses podem não ser exclusivas, já que, se a fonte de tensão não fixa um dos parâmetros, o aumento de um automaticamente acarreta no aumento do outro.

### 6.2.2 Estudo da Composição Química da Superfície dos LIs

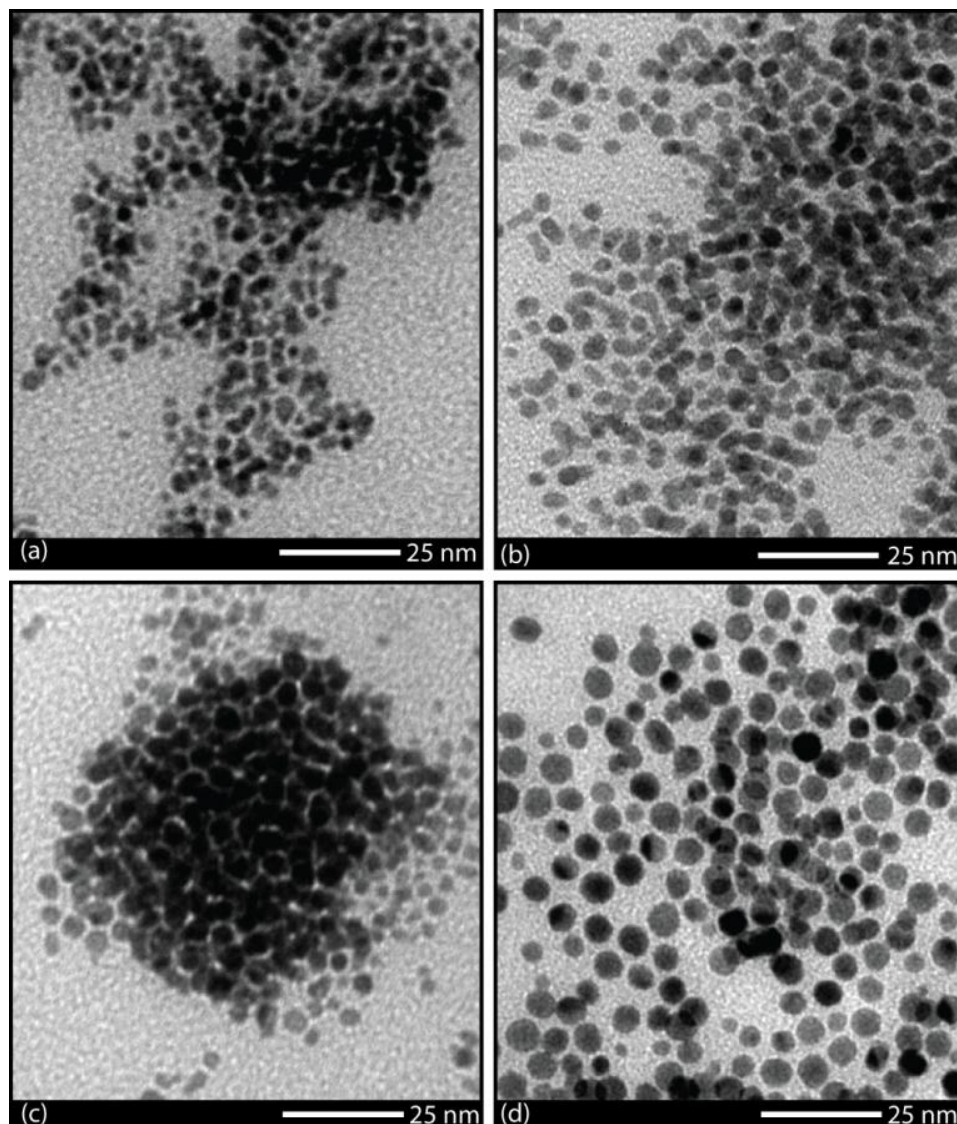
Conforme mostrado anteriormente, a composição química na superfície dos LIs pode ser um parâmetro importante no controle do tamanho médio das NPs obtidas por *sputtering*. A fim de investigar essa suposição, a síntese das AuNPs foi realizada mantendo as condições experimentais constantes: 40 mA de corrente, 335 V de tensão, 150 s de deposição, 5 cm entre cátodo e ânodo, 2 Pa de pressão de trabalho. Os LIs estudados foram escolhidos de forma a terem todos o mesmo cátion, porém, distintos ânions. A Figura 40 mostra imagens representativas da TEM dos coloides obtidos após *sputtering* de Au nos LIs BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.FAP. O diâmetro médio das AuNPs podem ser vistos na Tabela 4.

Em termos da estabilidade coloidal, o BMI.FAP foi o líquido mais promissor, mantendo os coloides estáveis por um período superior a dois meses, intervalo no qual parte das NPs obtidas nos LIs BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub> já se encontravam precipitadas. Além disso, a TEM revelou que, ao contrário do que observado nos outros três LIs, no BMI.FAP não foram encontradas regiões aglomeradas de NPs, ou seja, este LI também protegeu as NPs quanto à aglomeração. Provavelmente, esta proteção quanto à aglomeração evitou a formação de clusters maiores de NPs que levam a desestabilidade do sistema coloidal.

Quanto à distribuição de tamanhos das NPs logo após sua preparação, em todos os LIs, esta foi muito próxima ao regime considerado como monodispersão (~ 20%). No BMI.FAP, a TEM revelou que as NPs são em sua maioria esféricas e não mostram a tendência para a formação de NPs do tipo “verme” (*worm-like NPs*), como observado nos demais LIs. Note que a formação de NPs do tipo verme está diretamente ligada ao poder de coordenação do LI, ou seja, quanto menor a coordenação do LI na superfície da partícula maior a probabilidade de formação de NPs do tipo “verme”. O diâmetro médio das NPs após levantamento estatístico foi de ~ 3,6 nm ± 0,6; exceto para o caso do ânion FAP, onde foram obtidas AuNPs de 4,9 ± 0,9 nm de diâmetro médio.

Todos os espectros de absorção UV-Vis dos LIs após a deposição de Au apresentam uma banda de absorção única entre 520 e 530 nm, corroborando a formação de AuNPs (Figura 41). No entanto, era esperado que um aumento significativo do tamanho médio das NPs deslocasse o pico RPS para o vermelho. No entanto, a posição do pico e também sua intensidade não são funções apenas do tamanho e da forma das partículas, mas também das propriedades dielétricas de cada LI individualmente (meio em que as mesmas se encontram

estabilizadas), que neste caso não é a mesma. Logo, este pequeno deslocamento do pico RPS observado não pode ser atribuído diretamente a um aumento do tamanho médio das NPs. Note que os diferentes valores de absorção não estão relacionados à concentração de NPs, que é a mesma em todos os casos, mas sim às diferentes propriedades dielétricas dos LIs.



**Figura 40.** *Imagens de TEM das AuNPs obtidas por sputtering a 335 V por 150 s nos LIs (a) BMI.N(Tf)<sub>2</sub>, ( $3,5 \pm 0,6$ ), (b) BMI.BF<sub>4</sub> ( $3,6 \pm 0,4$ ), (c) BMI.PF<sub>6</sub> ( $3,7 \pm 0,4$ ) e (d) BMI.FAP ( $4,9 \pm 0,9$ ).*

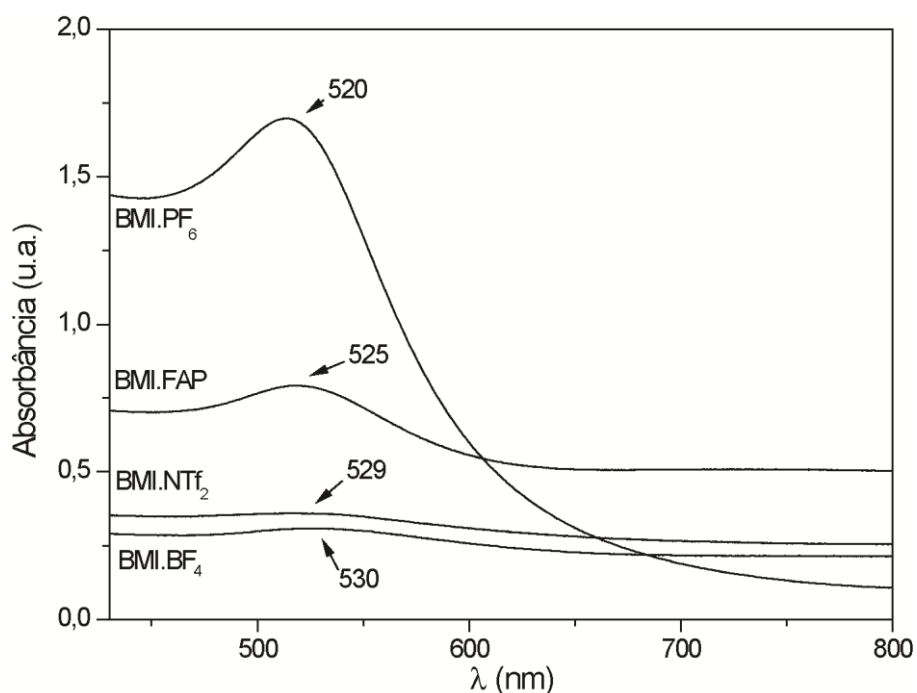
Os diâmetros médios das AuNPs obtidas neste trabalho não puderam ser correlacionados com a tensão superficial ou viscosidade dos LIs, veja Tabela 5, conforme observado em um recente artigo [71]. Neste, os autores realizaram a síntese de AuNPs por

## Capítulo 6. Síntese de AuNPs por *Sputtering* em Líquidos Iônicos

*sputtering* em diferentes LIs derivados do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, porém, com ânion fixo, ou seja, os LIs eram à base do ânion  $\text{BF}_4^-$  com os ânion EMI, BMI e OMI. Para este caso do estudo do tamanho da cadeia lateral do LI, quanto maior a tensão superficial dos LIs maior foi o tamanho médio das AuNPs. De fato, quanto maior o tamanho da cadeia lateral, menor a tensão superficial dos LIs. Isto levou os autores a interpretarem os resultados em função dos parâmetros físico-químicos dos LIs. Porém, em nosso caso, a troca de ânions causa uma mudança extremamente significativa na composição química média da superfície destes LIs. Assim, os resultados obtidos sugerem que ao invés da tensão superficial ou viscosidade, a composição química da superfície dos LIs determina o tamanho e a distribuição de tamanhos das AuNPs obtidas por *sputtering*. Na verdade, a viscosidade e a tensão superficial são parâmetros secundários derivados da composição da interface LI/vácuo e da fase líquida, o que pode explicar os resultados obtidos na referência [71].

**Tabela 4.** Dados experimentais, diâmetro médio e distribuição de tamanhos (obtidos por TEM) das AuNPs preparadas por *sputtering* em LIs derivados do cátion BMI com diferentes ânions.

Amostra	LI	Corrente (mA)	Tensão (V)	Tempo (s)	Diâmetro médio (nm)	Taxa de deposição ( $\text{nm.s}^{-1}$ )
1	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	20	299	150	3,2 ± 0.5	0,20
2	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	30	322	150	3,4 ± 0.5	0,34
3	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	40	335	150	3,5 ± 0.6	0,42
4	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	60	358	150	3,9 ± 0.8	0,71
5	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	110	410	150	4,6 ± 0.7	1,65
6	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	40	335	300	4,0 ± 0.9	0,42
7	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	40	335	450	3,9 ± 0.8	0,42
8	BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	40	335	600	4,0 ± 0.8	0,42
9	BMI.BF <sub>4</sub>	40	335	150	3,6 ± 0.4	0,42
10	BMI.PF <sub>6</sub>	40	335	150	3,7 ± 0.4	0,42
11	BMI.FAP	40	335	150	4,9 ± 0.9	0,42



**Figura 41.** Espectro de absorção UV-Vis dos LIs após sputtering de Au por 150 s à 325 V - 40 mA.

**Tabela 5.** Comparação das propriedades físico-químicas dos LIs de diferentes ânions com os correspondentes diâmetros médios e desvio padrão das AuNPs.<sup>††</sup>

LI	Viscosidade ( $10^{-3}$ Pa s), a 293 K	Tensão superficial ( $10^{-3}$ N.m <sup>-1</sup> ) a 298 K	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão (nm)
BMI.N(Tf) <sub>2</sub>	062,6	37,5	3,5	0,6
BMI.PF <sub>6</sub>	285,8	48,8	3,6	0,4
BMI.BF <sub>4</sub>	154,2	43,6	3,7	0,4
BMI.FAP	~75 <sup>††</sup>	33,2 <sup>§§</sup>	4,9	0,9

Além disso, se queremos considerar os efeitos da fase líquida, ou seja, da viscosidade, o diâmetro médio das AuNPs deve aumentar com o aumento do volume molecular do ânion

<sup>††</sup> Valores encontrados no banco de dados “ILThermo” web site: <http://ilthermo.boulder.nist.gov>

<sup>††</sup> [93] G. B. Dutt, J. Phys. Chem. B **114**, 8971 (2010).

<sup>§§</sup> valor estimado [94] Q. S. Liu *et al.*, J. Chem. Eng. Data **55**, 2586 (2010).



[37, 38, 40], o que não foi observado. Estes resultados indicam fortemente a formação inicial das NPs ainda na superfície dos LIs (~ 10 nm) e sua posterior difusão para a fase líquida.

Conforme apresentado no §2.2, a organização da superfície dos LIs sempre envolve dois aspectos interconectados: a composição química da superfície e orientação dos íons na superfície. Resultados de espectroscopia de fotoelétrons com ângulo rasante [47, 51] mostram que as concentrações relativas das cadeias laterais alquílicas na superfície dos LIs aqui estudados segue a seguinte tendência:  $\text{PF}_6 \sim \text{BF}_4 > \text{N}(\text{Tf})_2 \gg \text{FAP}$ . Esta tendência pode explicar os tamanhos das NPs observadas nesses LIs. A composição da superfície dos LIs  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  e  $\text{N}(\text{Tf})_2$  são muito semelhantes, gerando NPs com distribuições de tamanho similares. No entanto, quando o ânion tende a preencher a superfície do LI, como no caso do FAP, a composição da superfície é a mais rica em quantidades fluoradas. Esta superfície é mais rica em flúor e poderia induzir a formação de NPs maiores em comparação com aquelas formadas e estabilizadas pelos outros ânions. Portanto, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, as etapas de nucleação e crescimento de NPs podem ocorrer preferencialmente na superfície do LI, e não em sua fase líquida, e está diretamente relacionada com sua composição na superfície.

### 6.3 CONCLUSÕES

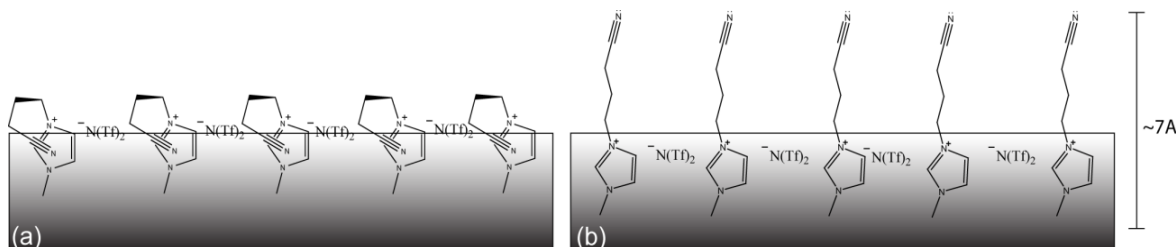
Os tamanhos e distribuições de tamanho das AuNPs preparadas por sputtering de Au em líquidos iônicos dependem de vários parâmetros experimentais, da organização estrutural dos LIs e, em particular, da composição da superfície. Demonstrou-se que, nas condições físicas estudadas, os tamanhos e distribuições de tamanho são independentes do tempo de sputtering. Além disso, o diâmetro médio resultante aumenta com o aumento da tensão de descarga. Os resultados suportam a ideia de que ambos os processos de nucleação e crescimento de NPs ocorrem na superfície dos LIs. Mudando a composição química da superfície pelo aumento da concentração de quantidades fluoradas, a taxa de crescimento de NPs e seu diâmetro médio mudaram significativamente.

## CAPÍTULO 7. FORMAÇÃO DE AUNPs ANISOTRÓPICAS

### 7.1 INTRODUÇÃO

Como observado no capítulo anterior, a composição química da superfície de um LI é uma importante variável para o crescimento de NPs metálicas pelo método de *sputtering*, uma vez que, dependendo da energia do plasma, uma forte interação entre os átomos ejetados do alvo com a superfície do líquido é esperada. Assim, a funcionalização química desta superfície através de grupos tais como tióis, nitrilas, aminas, etc., pode propiciar um arranjo especial de íons tal que, pelo processo de *sputtering*, sejam direcionadas certas anisotropias nas NPs em formação.

No caso dos LIs funcionalizados, a composição da superfície é totalmente desconhecida [45]. Em tais sistemas pode-se esperar que a composição da superfície dependa da polaridade do grupo funcional. Grupos de baixa polaridade provavelmente seguirão a mesma tendência, como observado para LIs com apenas cadeias laterais alifáticas. No entanto, no caso dos grupos funcionais polares, estes podem se orientar para a fase gasosa ou dobrar para interagir com os componentes carregados do LI. Portanto, deve-se esperar que pela funcionalização do cátion do líquido iônico BMI.N(Tf)<sub>2</sub> com uma nitrila, (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub>, a superfície seja diferente da superfície dos LIs contendo somente cadeias laterais alifáticas. Pelo menos duas possibilidades para a configuração química da superfície pode ser representada: (i) devido ao momento dipolar da nitrila, a cadeia lateral butironitrílica se dobra para a região iônica da superfície formando ligações de hidrogênio e/ou interações dipolo-dipolo; Figura 42(a); (ii) a cadeia lateral butironitrílica se orienta para a interface vácuo/LI, Figura 42(b).

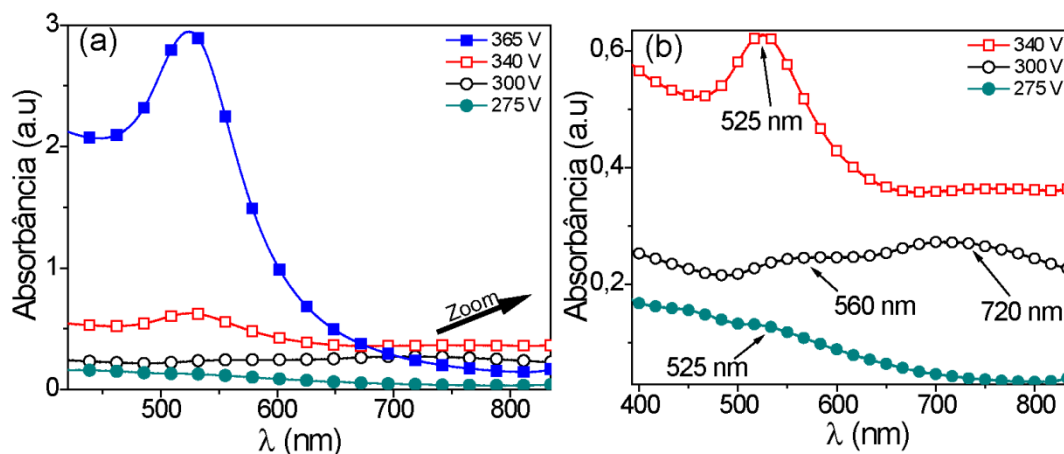


**Figura 42.** Possíveis configurações e orientação de íons na superfície no líquido iônico (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> com: (a) grupo funcional nitrila interagindo com as regiões catiônicas e (b) grupo funcional nitrila orientada para fora da superfície do LI.

Este capítulo descreve que o uso de LI funcionalizado com uma nitrila [(BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub>] altera drasticamente a composição interfacial vácuo/LI permitindo a síntese de nanodiscos (AuNDs) e nanoesferas (AuNSs) coloidais de Au por *sputtering*. As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas e comparadas com aquelas produzidas em LIs não funcionalizados e um mecanismo relacionado com a composição da superfície do LI foi proposto.

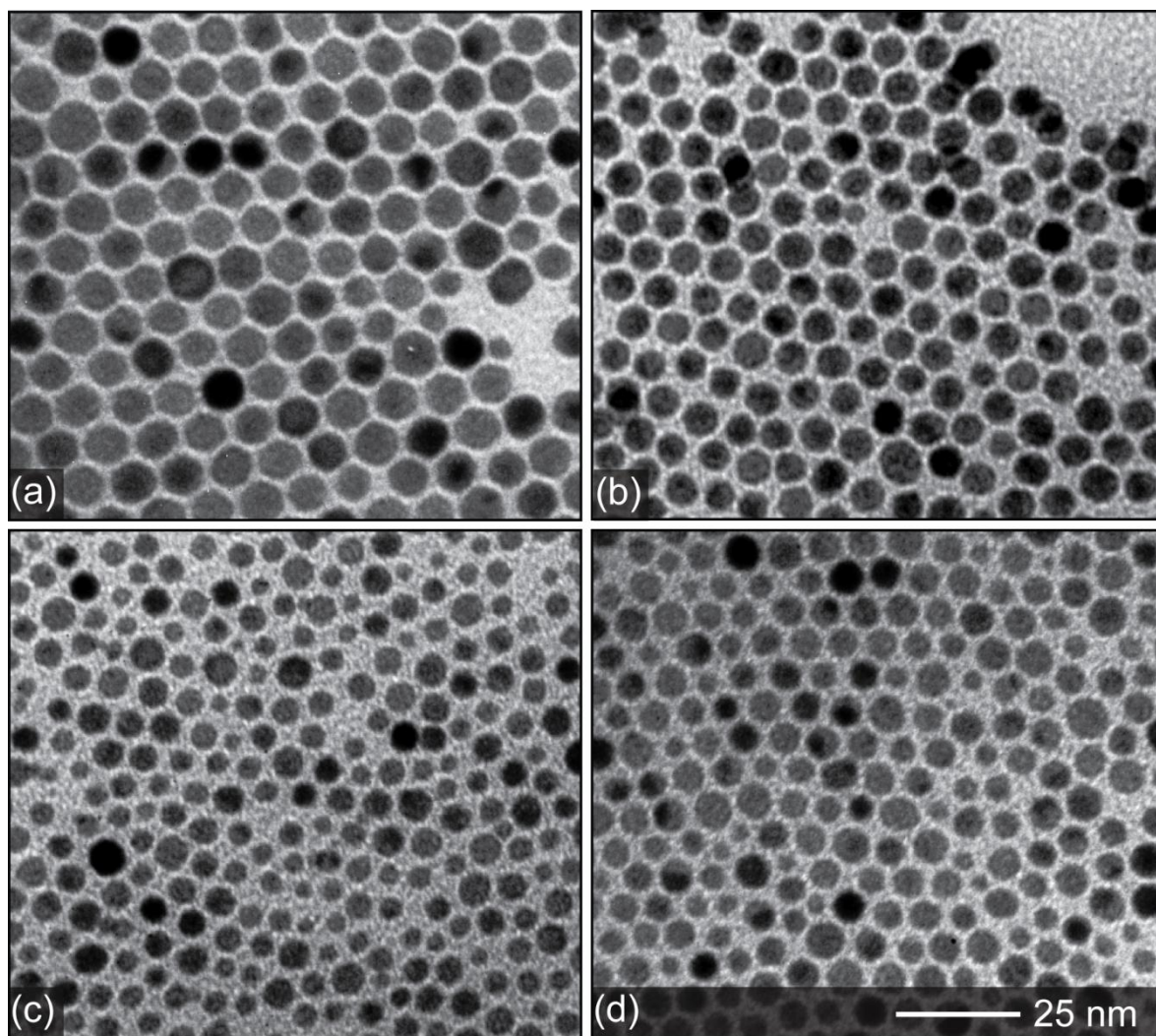
### 7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, conforme observado nos espectros de absorção da Figura 43, observou-se a formação de AuNPs obtidas após *sputtering* no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s em diferentes tensões de descarga. Com exceção da amostra obtida a 300 V, todas as amostras apresentaram um pico RPS único centrado aproximadamente em 525 nm. A amostra obtida a 300 V é a única que apresenta duas bandas de absorção, uma centrada em 560 nm e outra em 720 nm. Teoricamente, o pico RPS depende não somente do tamanho, da polidispersão das NPs e do meio dielétrico que as envolve, mas também do fator de forma das NPs e de como elas interagem umas com as outras [95]. Assim, o pico observado em torno de 720 nm pode ser devido a uma grande interação entre partículas obtidas especialmente nesta condição de síntese ou a uma anisotropia de forma. Para melhor interpretar estes resultados, foram realizadas medidas de TEM nas amostras.



**Figura 43.** Espectro de absorção UV-Vis do (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub>, após *sputtering* de um alvo de Au por 150 s com tensões de descarga de 275 V, 300 V, 340 V e 365 V (a). Zoom das três primeiras curvas (b), onde pode ser visto que uma segunda banda de absorção em 720 nm está presente apenas para a amostra depositada a 300 V.

A Figura 44 mostra as imagens representativas de TEM das amostras obtidas por *sputtering* com diferentes tensões de descarga no líquido iônico funcionalizado (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub>. Os histogramas de distribuição de tamanhos podem ser vistos na Figura 45.

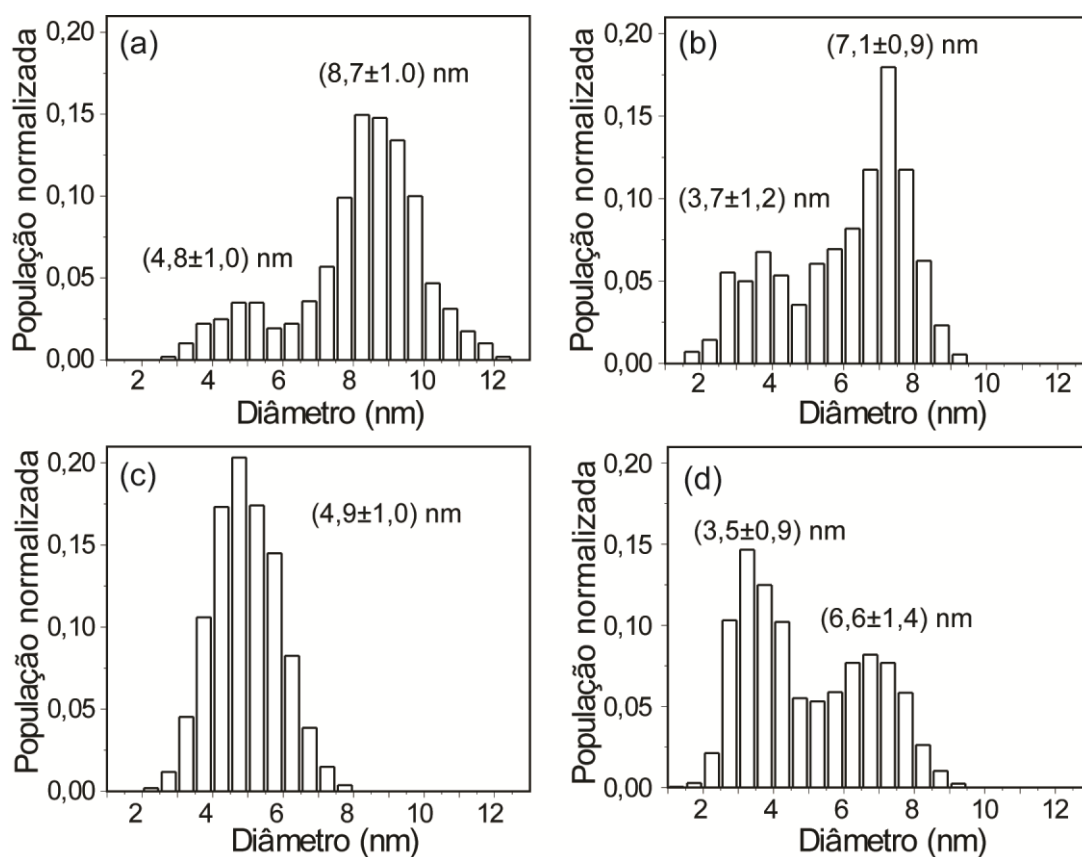


**Figura 44.** Imagens de TEM das AuNPs obtidas por *sputtering* de 150 s no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> com tensões de descarga de (a) 275 V, (b) 300 V, (c) 340 V e (d) 365 V. Todas as imagens estão na mesma escala.

A maioria das amostras possui distribuição bimodal de tamanho e a população com menores diâmetros se torna mais acentuada com o aumento da tensão da descarga. Além disso, o diâmetro médio de ambas as populações diminui com o aumento de tensão. Para deposição a 275 V, as partículas maiores apresentam um diâmetro médio de 8,7 nm, o qual

diminui para 6,6 nm quando a deposição é realizada a 365 V. Um comportamento semelhante pode ser observado também para as partículas menores, nas quais o diâmetro médio diminui de 4,8 nm para 3,5 nm como o aumento da tensão da descarga. No entanto, como uma exceção a este comportamento, uma distribuição de tamanho monomodal é observada quando uma tensão de 340 V é usada. Este resultado pode ser interpretado como um caso intermediário, onde ambas as populações possuem pesos iguais na distribuição de tamanho.

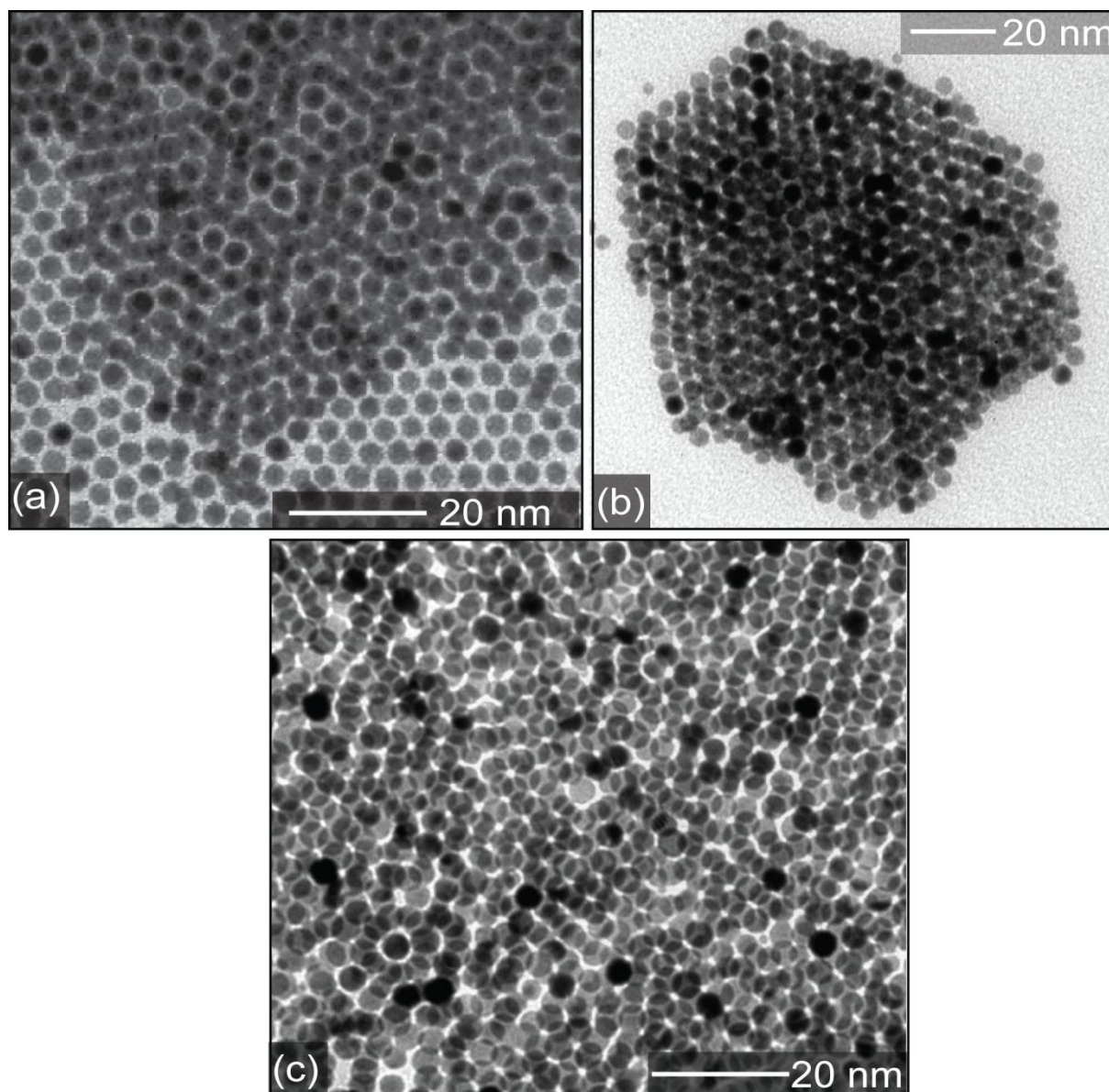
Super-redes bidimensionais de NPs foram formadas após os coloides serem gotejados nas grades de Cu (para medidas TEM). Pode-se ver que uma desorganização aparente foi produzida com o aumento da tensão de descarga. Além disso, a distância entre as partículas também aumentou.



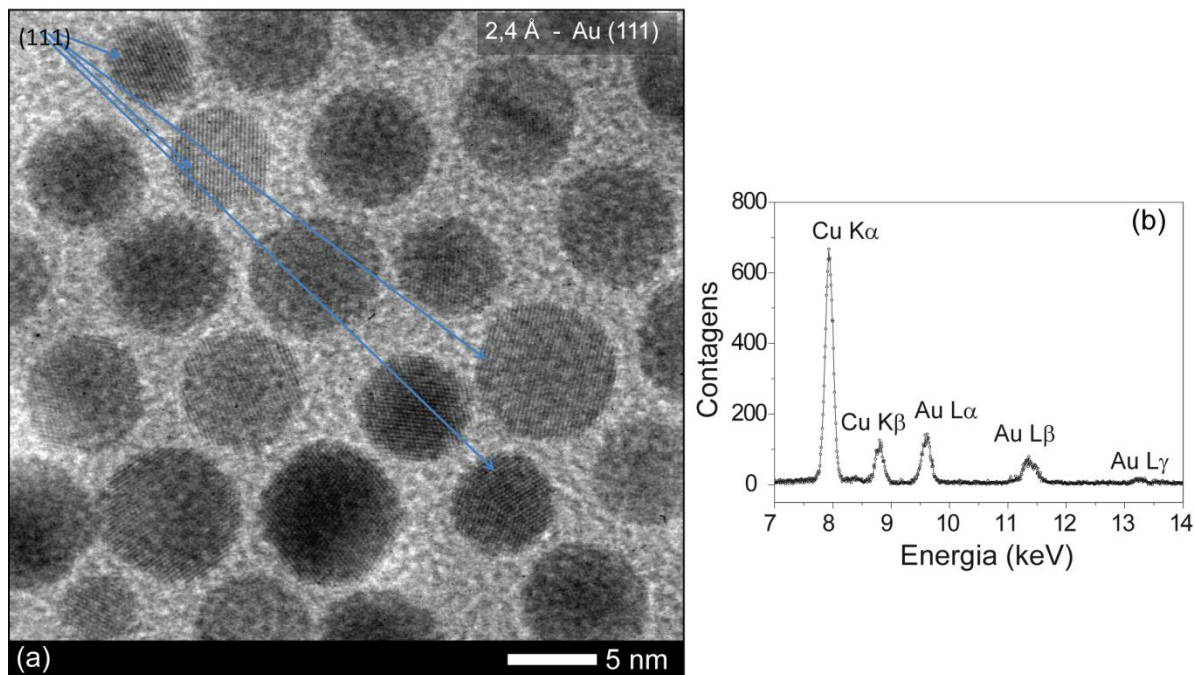
**Figura 45.** Histograma do diâmetro das AuNPs obtidas por sputtering de 150 s no  $(BCN)MI.N(Tf)_2$  com tensões de descarga de (a) 275 V, (b) 300 V, (c) 340 V e (d) 365 V. Os histogramas foram obtidos a partir das imagens de TEM.

Em algumas regiões, super-redes tridimensionais de NPs foram formadas espontaneamente, Figura 46. Estas super-redes são altamente organizadas em

empacotamentos hexagonais consistindo de dois ou mais planos atômicos sobrepostos que apresentam certa torção angular de um plano para o outro, similar ao que foi visto por J. Fink e coautores [96]. O espectro de EDS mostra a presença de Au nas amostras e a imagem de HRTEM confirma a presença de AuNPs cristalinas com espaçamento interplanar de  $2,4 \text{ \AA}$ , correspondendo aos planos (111) característicos da estrutura cúbica de face centrada, Figura 47.



**Figura 46.** *Imagens de TEM das partes mais aglomeradas contendo AuNPs sintetizadas por sputtering a 300 V por 150 s. (a) super-rede 2D, (b) empacotamento hexagonal de NPs e (c) super-rede 3D.*



**Figura 47.** Imagem de HRTEM das AuNPs sintetizadas por sputtering a 300 V por 150 s (a) e (b) espectro EDS. As linhas do Cu são provenientes da tela de microscopia.

É importante notar que estas NPs altamente organizadas não foram observadas anteriormente na síntese química em LIs não funcionalizados [97]. Assim, medidas de SAXS foram conduzidas nas amostras coloidais para investigar se realmente a auto-organização foi resultado do *sputtering* no LI ou da deposição das amostras na tela de microscopia após dispersão em isopropanol. Além disso, através da técnica de SAXS, foi possível analisar o tamanho médio das NPs, sua forma e distribuição de tamanhos de uma maneira mais apurada e *in situ*, ou seja, no próprio LI.

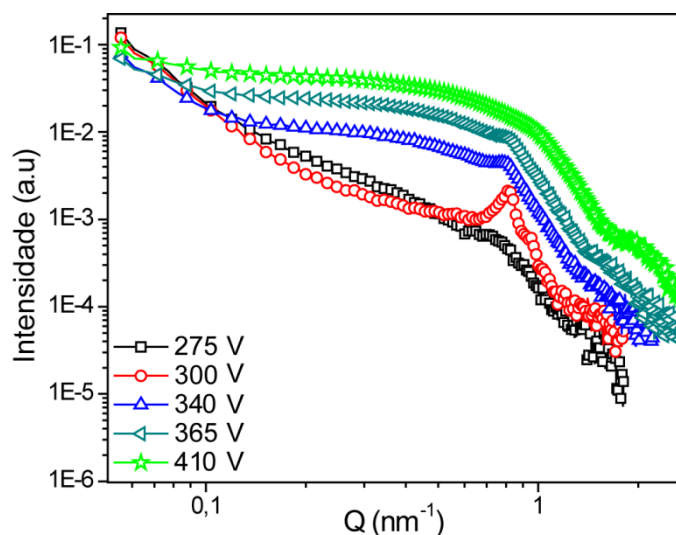
Dependendo da condição de síntese, foi crucial considerar duas ou três maiores contribuições e um fator de estrutura de esferas pesadas para simular e ajustar teoricamente as curvas experimentais [98]. Além de esferas, foi necessário o uso de um fator de forma de um elipsoide oblato<sup>\*\*\*</sup> [83] para ajustar completamente algumas curvas. Detalhes experimentais e teóricos sobre SAXS podem ser vistos no §5.4.

As curvas de SAXS das AuNPs obtidas por *sputtering* com diferentes tensões no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> estão apresentadas na Figura 48. As curvas de SAXS mostram claramente a presença de um fator de estrutura forte que, para a amostra obtida a 300 V é mais pronunciado

<sup>\*\*\*</sup> O qual a fim de simplificação chamaremos de “disco”

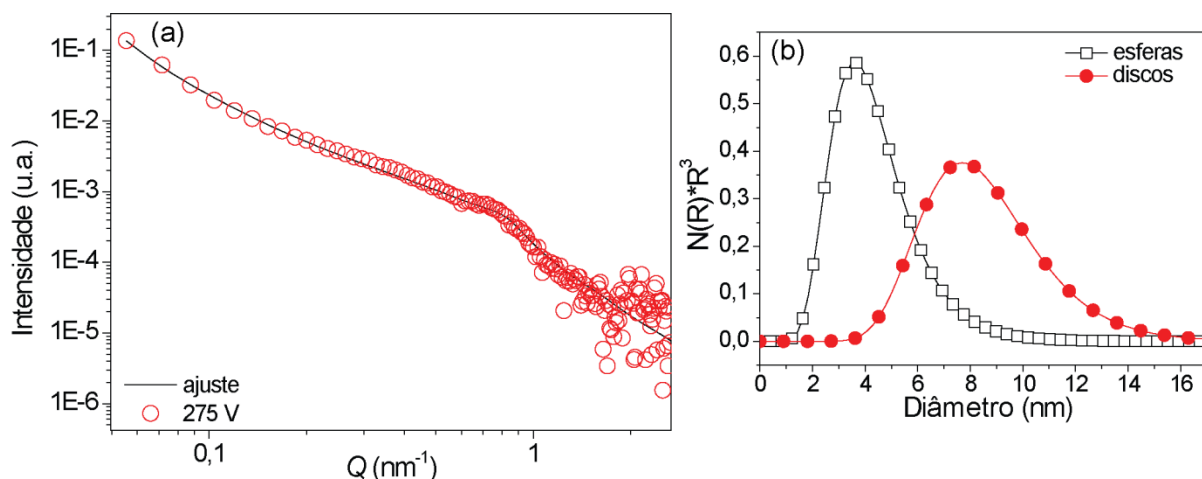
e diminui com o aumento da tensão. Com base nos resultados recentemente mostrados na literatura, a forte correlação observada na amostra obtida a 300 V indica que as NPs são auto-organizadas em solução, corroborando os resultados de TEM que mostram a presença de super redes 3D [99]. Mais ainda, as curvas de SAXS provam que a auto-organização se manifesta *in situ*, não sendo um resultado da dispersão em isopropanol. Da Figura 49 até a Figura 53, podem ser vistas as curvas de SAXS de cada amostra com os respectivos ajustes teóricos e distribuições de tamanho das AuNPs.

A simulação das curvas de espalhamento revelou que, na verdade, a população de NPs com maiores diâmetros observada por TEM possui duas contribuições separadas: AuNS e elipsoides. Além disso, a população de elipsoides diminuiu com o aumento da tensão e, a partir de 340 V, apenas AuNS ajustaram completamente as curvas (ver detalhes na Tabela 6). A diminuição dos diâmetros médios das AuNPs com o aumento da tensão de descarga também foi observada por SAXS, corroborando as tendências observadas por TEM.

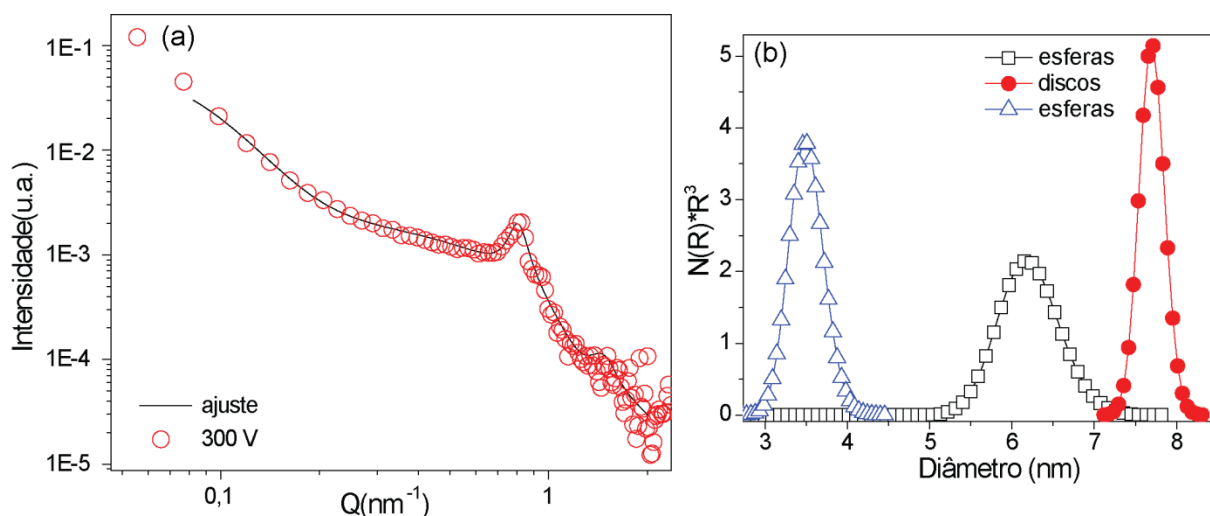


**Figura 48.** Curvas de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no  $(BCN)MI.N(Tf)_2$  por 150 s com tensões de 275, 300 V, 340, 365, e 410 V.

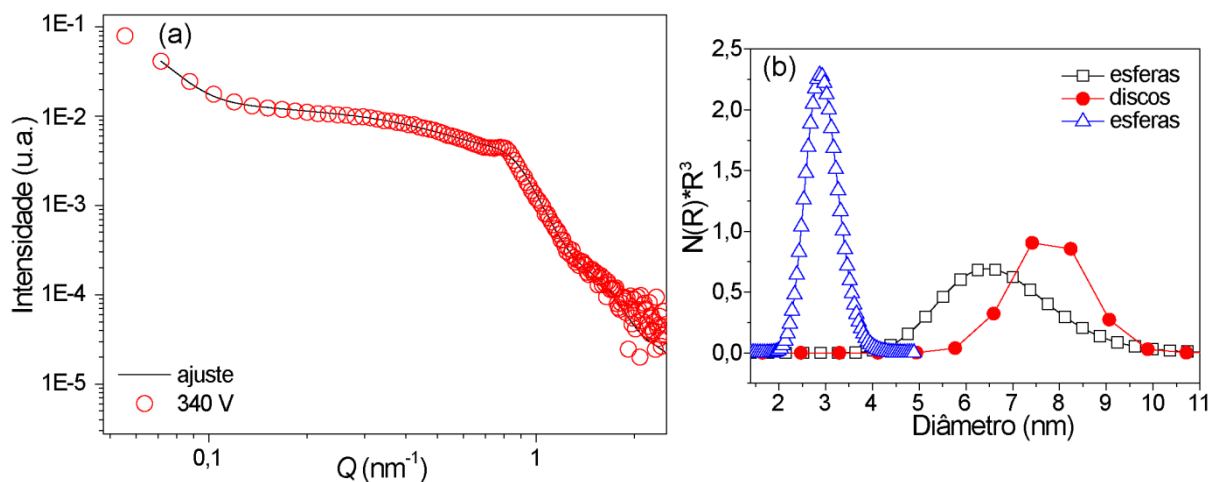




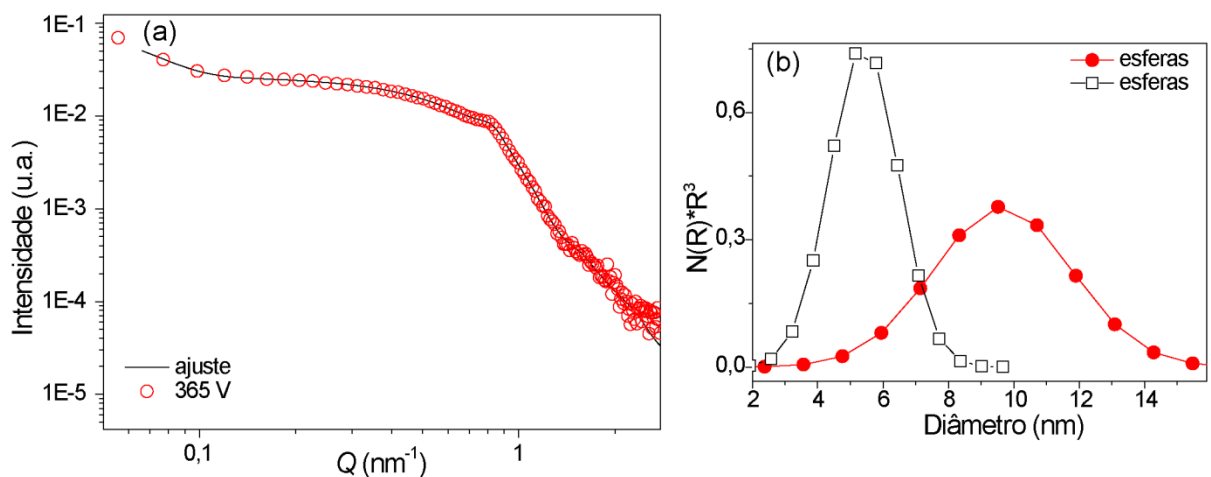
**Figura 49.** Curva experimental e ajustada de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 275 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,5.



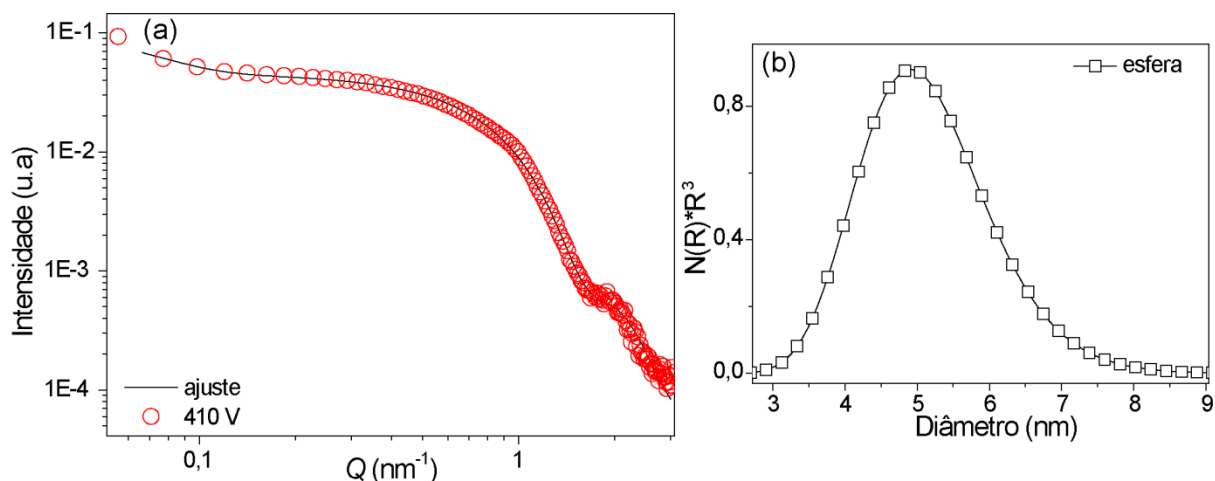
**Figura 50.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 300 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,8.



**Figura 51.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 340 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,8.



**Figura 52.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 365 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,9.



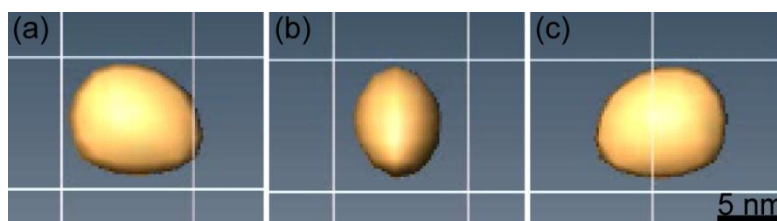
**Figura 53.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s a uma tensão de 410 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,6.

**Tabela 6.** Parâmetros de ajuste das curvas de SAXS (forma, tamanho, desvio padrão e fator de estrutura) das AuNPs coloidais obtidas por sputtering no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por 150 s com diferentes tensões de descarga no plasma.

Tensão (V)	Forma	Diâmetro (nm)	Altura (nm)	Desvio padrão (%)	Estrutura ( $R_{HS}$ e $f_p$ )	Fractal de massa (dimensão)
275	esfera	4,0	-	33,0		2,5
	elipsóide	8,2	5,4	26,6	3,8 e 0,3	
300	esfera	6,2	-	6,0		2,8
	elipsóide	7,8	2,5	2,0	4,3 e 0,5	
	esfera	3,4	-	2,0		
340	esfera	6,6	-	17,6		2,8
	elipsóide	7,8	3,9	39,5	3,6 e 0,3	
	esfera	3,0	-	12,0		
365	esfera	9,6	-	105,4	4,0 e 0,4	2,9
		5,4	-	52,2		
410	esfera	5,1	-	17,6	1,5 e 0,1	2,6

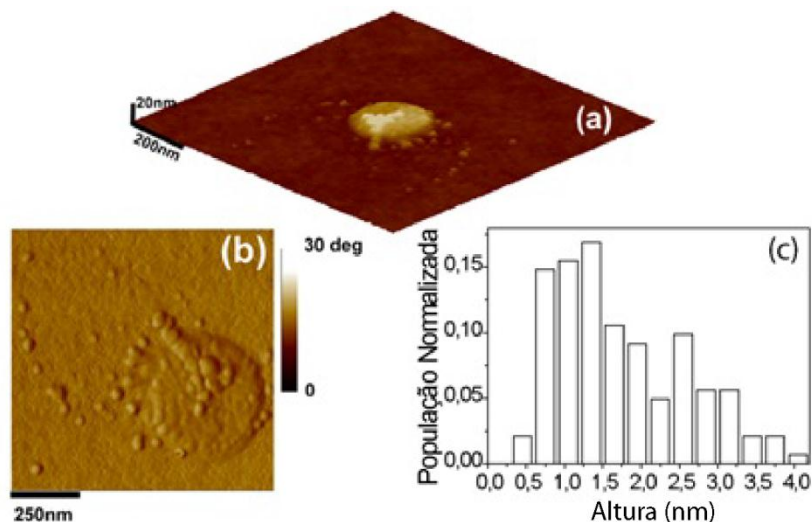
A análise por SAXS confirma que a distribuição de tamanho das NPs é bimodal, com uma população com diâmetros médio na faixa de 3 - 4 nm (esferas apenas) e outra com diâmetros médio de ~ 7 - 8 nm (esferas e/ou discos).

Duas análises adicionais foram ainda realizadas de tal forma a caracterizar a formação dos elipsoides. Primeiro, foi selecionada uma única partícula por TEM e várias imagens foram registradas variando o ângulo de inclinação do porta amostras do microscópio. Dessa forma, após reconstrução em um programa de computador, uma tomografia 3D da partícula foi obtida. A tomografia foi realizada na amostra obtida a 300 V por apresentar a segunda banda de absorção e também pelos elipsoides apresentarem a menor excentricidade, Figura 54. Observa-se um AuND de cerca de 8 nm de diâmetro e uma altura de aproximadamente 3 nm, corroborando os resultados obtidos por SAXS. Vale salientar que esta é a primeira tomografia obtida por TEM de uma nanopartícula coloidal.



**Figura 54.** Imagem de tomografia obtida por TEM de uma partícula selecionada da amostra obtida a 300 V por 150 s. De (a) para (c) a partícula está girando para a esquerda.

A auto-organização da super-rede e a distribuição de altura das AuNPs foram confirmadas por análise de AFM, Figura 55. A contagem de aproximadamente 150 partículas mostra que a distribuição de altura é bimodal, com valores médios de  $1,3 \pm 0,8$  nm e  $2,6 \pm 0,4$  nm, Figura 55(c). As imagens de AFM também mostram que as regiões aglomeradas apresentam dois ou três planos de NPs, Figura 55(a-b), assim como observado pela análise de TEM.



**Figura 55.** *Imagens representativas de AFM das NPs obtidas a 300 V por 150 s, onde está apresentado em (a) uma imagem 3D, (b) imagem de fase das regiões aglomeradas e (c) o histograma da altura das NPs após a contagem de aproximadamente 150 partículas.*

### 7.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NANODISCOS

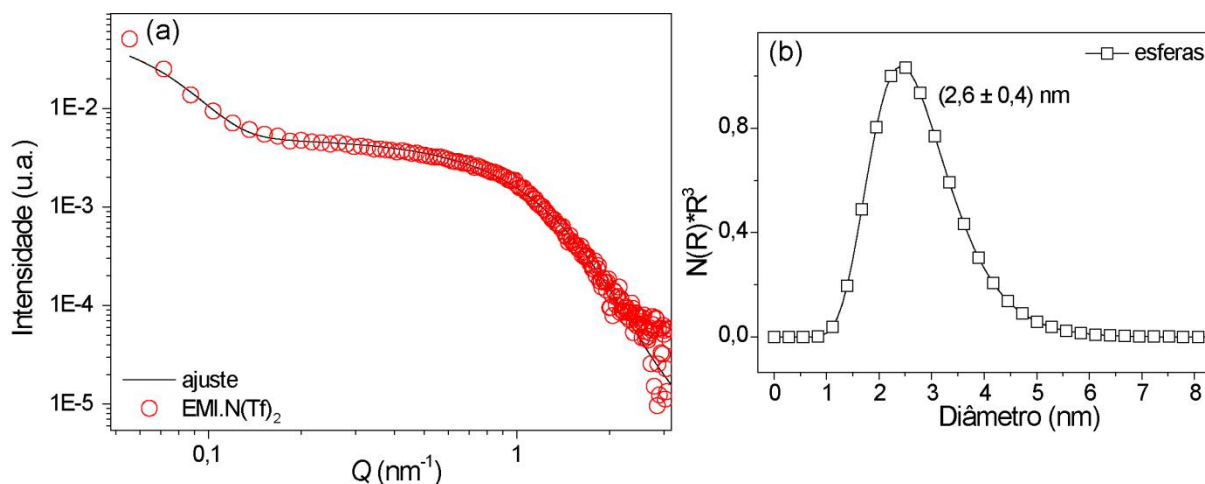
O mecanismo de crescimento de filmes finos sobre substratos líquidos foi intensamente investigado em uma série de estudos recentes [64, 66, 67, 100-104]. Os estudos indicam que o processo de formação de filmes metálicos em superfícies líquidas passa pelos seguintes estágios: nucleação, crescimento de aglomerados atômicos compactos, agregação de ilhas ramificadas e, finalmente, formação de filmes contínuos [102]. Além disso, mostrou-se que os átomos depositados, os aglomerados atômicos compactos e as ilhas ramificadas possuem grande mobilidade sobre a superfície dos líquidos, o que indica que a interação entre o filme metálico e o substrato líquido na direção tangente é muito pequena quando comparada com o caso da deposição em um substrato sólido [104].

Por outro lado, observou-se aqui, que filmes metálicos de Au foram formados apenas em condições específicas de *sputtering*. A deposição de Au no (BCN)MI.NTf<sub>2</sub> só formou filme fino quando taxas de *sputtering* e tensões relativamente baixas foram usadas. A formação de filme fino sobre a superfície de líquidos será discutida em detalhes no Capítulo 8. Na verdade, o crescimento de AuNPs na superfície dos LIs parece parar quando são formados agregados compactos, propiciando a difusão das NPs para a fase de líquida. Esse comportamento indica claramente que a interação metal/líquido na superfície dos LIs é muito

diferente do que a observada anteriormente para o óleo de silicone [7]. Assim, o controle preciso das interações entre os átomos ejetados e os grupos funcionais presentes na superfície dos LIs levaria possivelmente ao controle da forma e do tamanho das NPs. De fato, foi demonstrado que o conteúdo de ânion sobre a superfície muda a maneira na qual os átomos de Au interagem com o LI. Além disso, a energia de ejeção dos átomos é outro fator importante na interação entre estes e a superfície líquida. Mais especificamente, no §6.2.2, foi demonstrado que o *sputtering* de Au em LIs com a composição química média similar na superfície gerou AuNPs com distribuição de tamanho similares, enquanto que, o *sputtering* de Au em um LI com a superfícies enriquecidas com ânions, a base do ânion FAP, gerou AuNPs maiores [3]. Portanto, para inferir sobre o mecanismo de crescimento das NPs obtidas por *sputtering*, as interações entre os átomos de Au e a superfície dos LIs devem ser discutidas.

Para o crescimento de AuNPs no (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> duas configurações distintas para a superfície do líquido devem ser consideradas, conforme discutido anteriormente. O grupo nitrila poderia induzir o dobramento da cadeia lateral, Figura 42(a), e a camada mais externa da superfície será rica em espécies eletricamente carregadas, assemelhando-se a composição da superfície do LI EMI.N(Tf)<sub>2</sub>. No entanto, quando foi realizado *sputtering* de Au a 340 V no EMI.N(Tf)<sub>2</sub>, apenas AuNPs esféricas de 2,6 nm de diâmetro ( $\sigma = 0,4$ ) foram formadas (Figura 56).

Portanto, estes resultados indicam que a composição da superfície do (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> difere dos LIs de cadeias alquílicas curtas e que a configuração da sua superfície é comparável com os LIs de cadeia alquílicas longas, com os grupos nitrila apontando para o vácuo, Figura 42(b). Supondo-se que os grupos nitrila estão localizados na posição mais externa da superfície, uma forte interação dos átomos de Au com o nitrogênio das nitrilas é esperada. Logo, a coordenação dos átomos de Au modifica significativamente a maneira como ocorre o crescimento das AuNPs em comparação com os LIs a base do cátion BMI [3]. A coordenação do LI aos átomos de Au diminui a difusividade atômica e, devido à forte interação com a superfície, propicia um crescimento lateral preferencial para formar AuNDs.



**Figura 56.** Curva experimental e ajustada de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no líquido iônico  $\text{EMI.N(Tf)}_2$  por 150 s a uma tensão de 340 V (a). Distribuição de tamanhos de cada contribuição usada durante o ajuste (b). Adicionalmente, foi acrescentado um fractal de massa de dimensão 2,9.

A energia dos átomos também é um parâmetro fundamental no mecanismo de crescimento de NPs por *sputtering*. A população de AuNSs aumentou enquanto que a população AuNDs diminuiu quando maiores tensões foram utilizadas. Em 410 V (110 mA) não foram observados AuNDs, como indicado na análise de SAXS.

O aumento da tensão de aceleração dos íons de  $\text{Ar}^+$  alarga a distribuição de energia cinética dos átomos de Au ejetados (Figura 23) e, como o arranjo molecular da superfície do LI muda gradualmente até a conformação da fase líquida, o ambiente no qual as AuNPs crescem vai mudar drasticamente dependendo da profundidade de penetração dos átomos ejetados na superfície dos LIs. Portanto, deve existir um limiar de energia para os átomos ejetados no qual ocorre uma mudança no ambiente químico onde o crescimento das NPs se inicia. Além disso, os átomos não são totalmente isoenergéticos, mas as suas energias seguem uma distribuição de Boltzmann [105]. Assim, o aumento da tensão da descarga no plasma aumenta a energia média de translação dos átomos ejetados assim como a fração de átomos de Au que estão acima do limiar de energia para o crescimento de AuNDs. Isso explica o aumento da população pequena de AuNSs com o aumento da tensão no processo de *sputtering*. Portanto, o mecanismo de crescimento das NPs no  $(\text{BCN})\text{MI.N(Tf)}_2$  sempre envolve dois parâmetros interligados: a conformação das moléculas da superfície do LI e a energia dos átomos ejetados. Quando os átomos de Au são ejetados com baixa energia

cinética média, estes tendem a interagir mais com os grupos nitrila, formando os AuNDs. Logo, os AuNDs foram formados por um crescimento preferencial lateral devido a uma forte interação entre os átomos de Au e as cadeias laterais butironitrílica nas regiões mais externas da superfície do LI. De outro lado, as AuNSs foram formadas por um crescimento preferencial 3D devido às interações Au/ânion nas regiões mais internas da superfície do LI, assim como observado nos LIs não funcionalizados [3] (Capítulo 6).

### 7.4 CONCLUSÕES

Em resumo, a deposição de Au no LI (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub> por *sputtering* resulta na formação de AuNSs e AuNDs. O controle dos parâmetros físicos de *sputtering* permite a obtenção de NPs coloidais de diferentes formas, tamanho e distribuições de tamanhos sem a necessidade do uso de quaisquer agentes externos de estabilização ou redução. A formação de AuNDs está relacionada à forte interação entre os átomos de Au com os grupos nitrila na superfície do LI. Esta coordenação dos átomos de Au impulsiona o crescimento lateral dos AuNDs e também indica que os grupos funcionais nitrila estão orientados para o vácuo. Além disso, super-redes 2D e 3D de AuNPs auto-organizadas em pacotes hexagonais são formadas neste LI. Para átomos de Au com energia suficiente para penetrar profundamente na superfície do LI, o crescimento das AuNPs ocorre em um ambiente químico que favorece a formação de AuNSs. A população de AuNDs é dependente da tensão de descarga empregada e desaparece em tensões superiores a 340 V. Além disso, a simples mudança na composição da superfície dos LIs funcionalizados pode produzir novas e inesperadas NPs anisotrópicas.



## CAPÍTULO 8. SÍNTESE DE AUNPS POR ABLAÇÃO A LASER EM LÍQUIDOS IÔNICOS

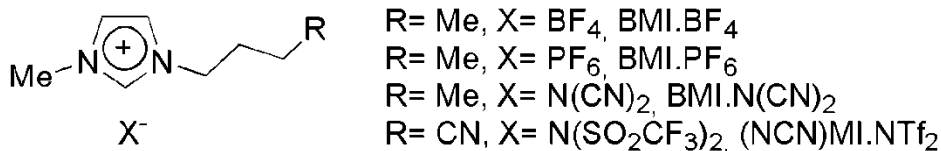
### 8.1 INTRODUÇÃO

Recentemente, foi demonstrado que NPs metálicas estáveis podem ser produzidas diretamente a partir de técnicas de deposição física de vapor (PVD) em LIs com a grande vantagem da eliminação de precursores químicos assim como dos agentes de estabilização e procedimentos adicionais de purificação [3, 7, 68, 106]. *Sputtering*, evaporação térmica e AL são, nesse sentido, são os principais métodos físicos que têm sido utilizados para a síntese de NPs em LIs, conforme visto no Capítulo 3. Além disso, a AL dentro de matrizes líquidas permite interações adicionais com os pulsos de *laser*, os quais podem remodelar, fragmentar ou combinar o estado final das NPs [1, 107].

O tamanho e a forma das NPs metálicas preparadas quimicamente em um fluido são aparentemente relacionados com a organização estrutural massiva do líquido, enquanto que naquelas preparadas fisicamente são relacionados com a organização da superfície do líquido. Portanto, o mecanismo de formação das NPs está intimamente ligado à fase em que a nucleação e crescimento ocorrem, o que por sua vez, é dependente do método utilizado para a sua preparação. Usualmente, nos métodos químicos, ambos os processos ocorrem na fase líquida, enquanto que no processo de *sputtering*, por exemplo, a nucleação e o crescimento das NPs tende a ocorrer próximo da interface líquido vácuo [2, 3], dependendo da energia dos átomos ejetados do alvo [3].

Entender o mecanismo de formação das NPs obtidas por PVD em LIs e, conseqüentemente, os fatores que controlam seu tamanho, distribuição de tamanhos e forma ainda é um desafio para o desenvolvimento de novos e promissores nanomateriais. Embora o método de AL possa ser realizado com o precursor dentro ou fora do líquido (Figura 30), este processo tem sido investigado, principalmente, com o precursor incorporado no IL [1, 106].

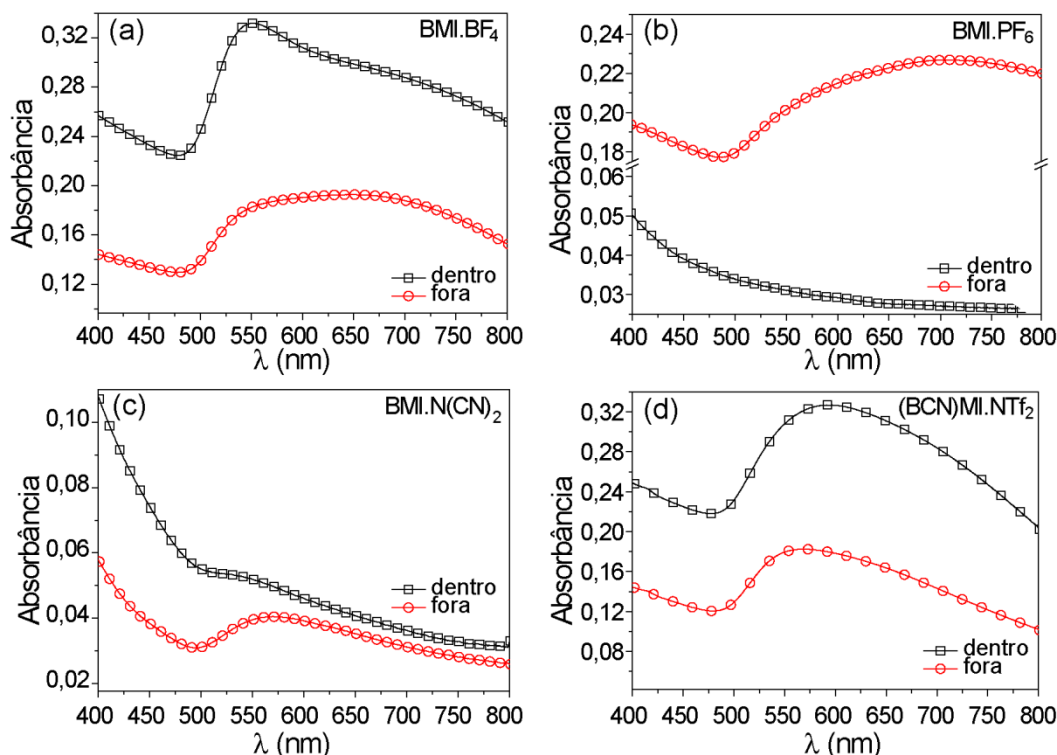
Com o objetivo de investigar o mecanismo de formação das NPs, a síntese de AuNPs por AL usando 4 diferentes LIs (Figura 57) foi realizada com uma placa fina de Au dentro ou fora dos LIs, conforme ilustrado na no §5.1.2.



**Figura 57.** Estrutura dos líquidos iônicos usados para a síntese das AuNPs por ablação a laser.

## 8.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

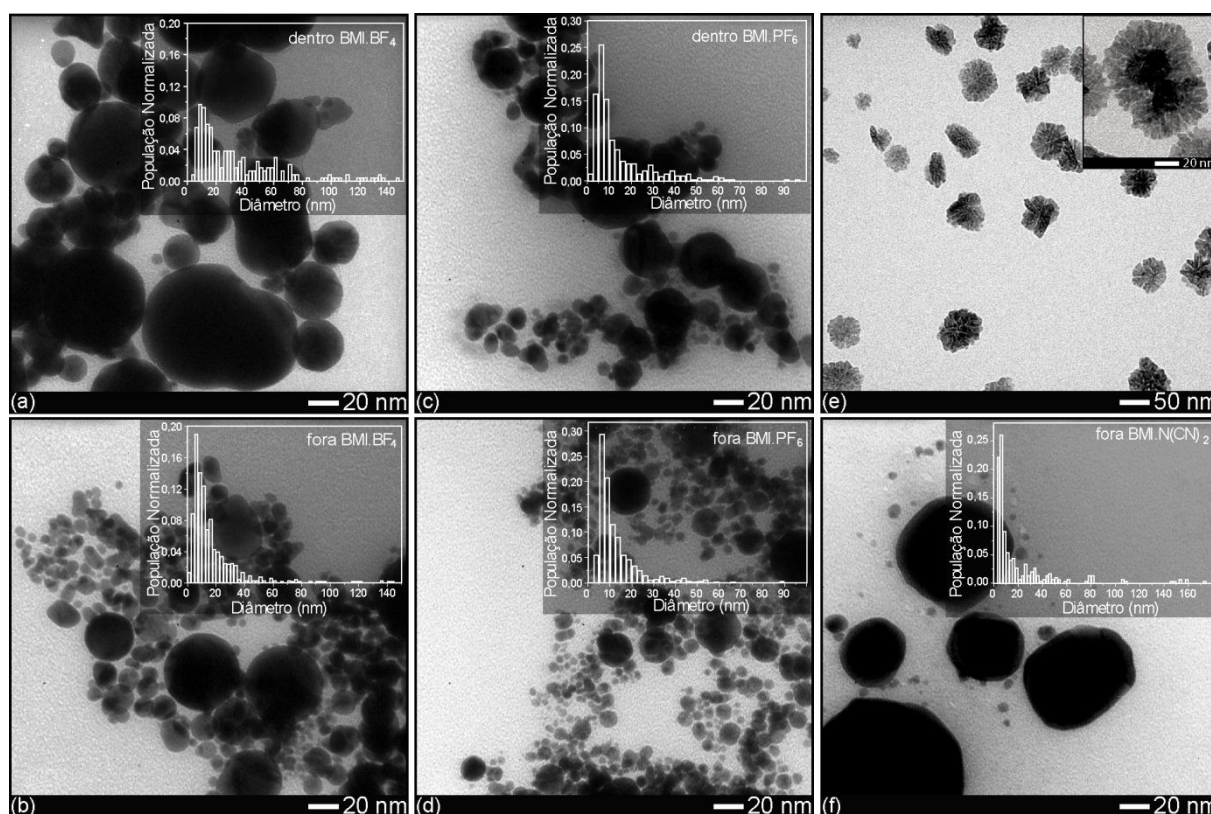
Após ablação da placa de Au, a formação das AuNPs foi monitorada por UV-Vis. Os espectros apresentados na Figura 58 mostram a extinção após a deposição de Au por AL dentro ou fora dos LIs tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>), hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF<sub>6</sub>), dicianamida de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio BMI.N(CN)<sub>2</sub> e bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(3-cianopropil)-3-metilimidazólio ((BCN)MI.NTf<sub>2</sub>), nas configurações mostradas na Figura 30. Exceto para o caso dentro do LI BMI.PF<sub>6</sub>, todos os espectros apresentam uma banda de absorção única e larga centrada perto de 550 nm correspondente ao pico de RPS das AuNPs [92, 108].



**Figura 58.** Espectros UV-Vis dos LIs após ablação por laser de 10 minutos dentro ou fora dos LIs BMI.BF<sub>4</sub> (a), BMI.PF<sub>6</sub> (b), BMI.N(CN)<sub>2</sub> (c) (BCN)MI.NTf<sub>2</sub> (d).

As bandas de absorção das amostras obtidas fora dos LIs são relativamente largas, correspondendo a uma larga distribuição de tamanhos e/ou à aglomeração das AuNPs formadas. Esta banda apresentou-se mais larga do que aquela produzida no interior dos LIs (somente o (BCN)MI.NTf<sub>2</sub> não pode ser comparado devido a sua baixa absorção). Isto indica que as NPs provavelmente crescem na interface LI/ar ao invés de diretamente na fase líquida, similarmente ao que foi observado para AuNPs produzidas por *sputtering* em óleo de mamona (OM) [7]. No caso das AuNPs obtidas dentro do (BCN)MI.NTf<sub>2</sub>, o processo de fragmentação pode ter ocorrido, mudando o tamanho médio e a distribuição de tamanhos e, conseqüentemente, aumentando a densidade de NPs [1].

A fim de investigar a forma, o tamanho e a distribuição de tamanho das AuNPs, análises de TEM foram realizadas em todos os coloides produzidos. A Figura 59 mostra imagens representativas de TEM dos três LIs a base do cátion BMI após a AL dentro ou fora dos LIs.



**Figura 59.** Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação a laser nas mesmas condições dentro (a, c, e) ou fora (b, d, f) dos líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.N(CN)<sub>2</sub>, respectivamente. Em destaque no canto superior direito os respectivos histogramas, exceto em (e) onde está apresentada uma imagem de maior ampliação.

Pode-se observar que após a AL dentro e fora dos LIs BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub>, foram produzidas AuNPs na sua maioria esféricas; porém, com a formação de um grande número de NPs sem forma definida, típica do processo de AL onde não ocorre o processo de fragmentação. No entanto, no LI BMI.N(CN)<sub>2</sub>, um resultado contrastante foi observado. A ablação dentro deste LI produziu AuNPs do tipo flor (*flower-like*) de aproximadamente 50 nm de diâmetro adicionalmente às NPs esféricas. Este pode ser o motivo da banda de absorção muito fraca observada na Figura 59c “dentro”. Todos os histogramas mostram claramente uma distribuição lognormal (Equação 10) para a população de NPs. Os parâmetros de ajuste da população estão apresentados na Tabela 7.

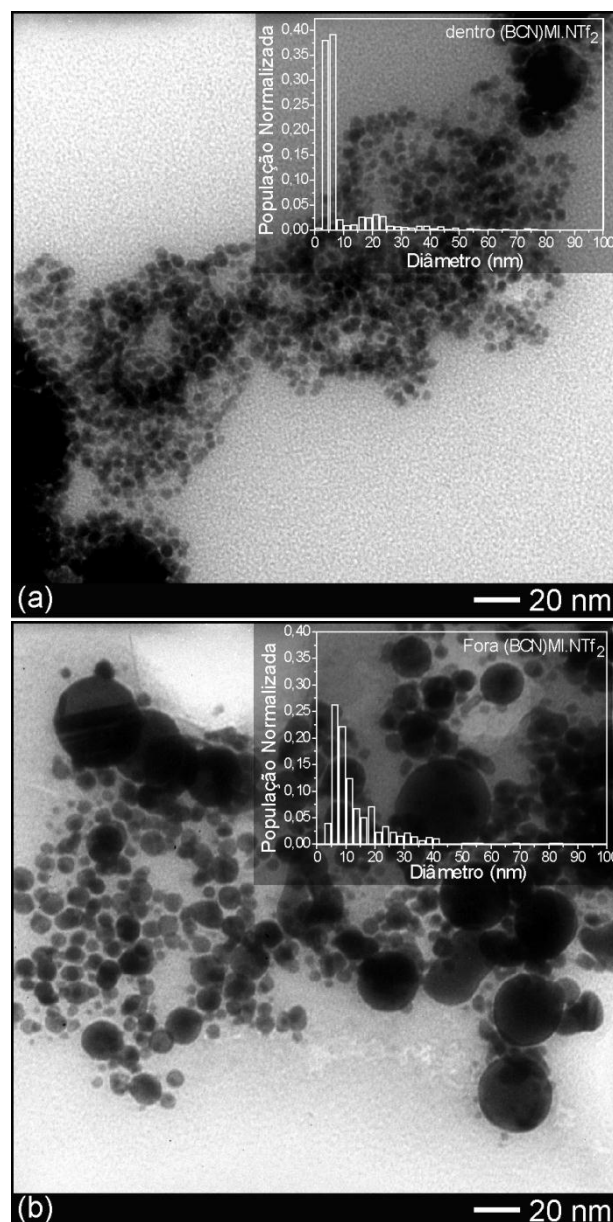
**Tabela 7.** Tamanho médio e desvio padrão das AuNPs obtidas pelo ajuste da função lognormal (Equação 10) nos histogramas.

LI	Posição do Au	Média (nm) $\mu = x_c e^{(w^2/2)}$	Desvio padrão $\sigma = \mu \sqrt{e^{(w^2)} - 1}$
BMI.BF <sub>4</sub>	dentro	22,0	17,5
	fora	12,6	8,3
BMI.PF <sub>6</sub>	dentro	8,1	4,3
	fora	9,0	3,8
BMI.N(CN) <sub>2</sub>	dentro	tipo - flor	tipo - flor
	fora	6,4	2,7
(BCN)MI.NTf <sub>2</sub>	dentro	5,2 and 20,5	1,1 and 2,1
	fora	9,1	3,8

Adicionalmente, foi estudada a funcionalização de um LI na síntese e estabilização das AuNPs produzidas por AL. A Figura 60 mostra imagens de TEM dos coloides de Au obtidos após AL dentro e fora do líquido iônico (BCN)MI.N(Tf)<sub>2</sub>. Como resultado, foram obtidas AuNPs esféricas de distribuição bimodal de tamanhos e diâmetros médios de 5,2 nm ( $\sigma = 1,1$  nm) e 20,5 nm ( $\sigma = 2,1$  nm) após AL de Au dentro do LI, e 9,1 nm ( $\sigma = 3,8$  nm) fora. Conforme observado nos histogramas, a AL dentro deste líquido aparentemente fragmentou as NPs de diâmetro médio em torno de 30-50 nm, conseqüentemente, aumentando a população ao redor de 5,2 nm.

Portanto, a AL dentro dos LIs mostrou resultados similares reportados para outros fluidos tal como a água [107]. A larga distribuição de tamanhos pode ser facilmente resolvida uma vez que o processo de fragmentação pode ser alcançado por consequência incidência de feixe *laser* resultando em NPs menores. Como mencionado acima, um estudo prévio

descreveu pela primeira vez a AL nos LIs EMI.BF<sub>4</sub>, BMI.BF<sub>4</sub> e OMI.BF<sub>4</sub> com pulsos de 1024 e 532 nm [106].



**Figura 60.** Imagens de TEM das AuNPs obtidas por ablação a laser por 10 minutos dentro (a) e fora (b) do líquido iônico (BCN)MI.NTf<sub>2</sub>. Em destaque no canto superior direito os respectivos histogramas.

Eles descobriram que, entre as NPs quase esférica com um diâmetro de 3,6 nm ( $\sigma = 0,9$  nm), NPs do tipo bastão (*rod-like*) foram produzidas no BMI.BF<sub>4</sub> após a AL com um *laser* de 532 nm. Além disso, a redução do tamanho das partículas pela irradiação do *laser* aumentou ainda mais a estabilidade das AuNPs. No nosso caso, a AL com *laser* de 1264 nm

no BMI.BF<sub>4</sub> resultou na formação de AuNPs esférica irregulares com um diâmetro médio de 22,0 nm ( $\sigma = 17,5$  nm). Conforme visto na Tabela 7, AuNPs de 8,1 nm ( $\sigma = 4,3$  nm) foram produzidos por AL dentro do LI BMI.PF<sub>6</sub>. Comparando os efeitos do ânion sobre as AuNPs após a AL dentro desses dois LIs, o BMI.PF<sub>6</sub> gerou NPs menores do que o BMI.BF<sub>4</sub>. Isto está em contraste com o que tem sido revelado na síntese de NPs em LIs pela redução de sais precursores inorgânicos por hidrogênio, onde um aumento linear no tamanho das NPs com o volume molecular do ânion do LI foi observado [74]. Logo, estes dados fortemente indicam e que o mecanismo de formação e estabilização das NPs por meio de AL é bastante diferente da redução química.

A Ablação dentro do BMI.N(CN)<sub>2</sub> foi o único caso onde a formação de NPs do tipo flor [109] foi revelada. Uma vez que LIs a base do cátion imidazólio necessitam ser considerados como redes tridimensionais de cátions e ânions ligadas por interações fracas, tais como pontes de hidrogênio e forças de van der Waals ou Coulombianas, as AuNPs formadas no BMI.N(CN)<sub>2</sub> provavelmente experimentaram uma interação partícula-partícula muito fraca devido à fraca habilidade de coordenação deste ânion. Esta foi a primeira vez que nanopartículas anisotrópicas do tipo flor foram sintetizadas em líquidos iônicos. Esse tipo de forma é de especial interesse devido a ter mostrado alta atividade eletrocatalítica [110].

No caso do cátion funcionalizado com uma nitrila ((BCN)MI.NTf<sub>2</sub>), fica claro que o processo de fragmentação ocorreu após a ablação, uma vez que uma segunda população de diâmetro médio de ~5 nm apareceu. Este efeito corresponde à quebra das AuNPs maiores cujos diâmetros estavam no intervalo 20-40 nm, os quais foram também o tamanho das NPs maiores obtidas após a ablação fora deste mesmo LI.

É importante salientar que a dinâmica do processo de fragmentação se dá principalmente pela ejeção de elétrons que leva ao carregamento da superfície das NPs maiores, que então se desintegram para formar NPs de menor tamanho [111, 112]. Como as condições de síntese foram as mesmas, o (BCN)MI.NTf<sub>2</sub> favoreceu especialmente a fragmentação. Aparentemente, nenhum efeito do grupo funcional C≡N na coordenação das NPs foi observado. Portanto, mostrou-se aqui que a ablação de Au dentro de LIs de diferentes ânions produz AuNPs de diferentes formas, tamanhos e distribuição de tamanhos, e que a habilidade de coordenação do ânion influencia fortemente os processos de nucleação e crescimento das NPs na fase líquida dos LIs.

Um dos objetivos principais deste trabalho foi realizar a ablação dentro e fora dos líquidos iônicos visando investigar o mecanismo de formação das NPs, isto é, para

determinar se os átomos de Au nucleam na interface líquido/ar ou diretamente na fase líquida. Recentemente, no processo de deposição por *sputtering*, foi proposto que os átomos arrancados do alvo podem penetrar diretamente na fase líquida ou permanecer na superfície do líquido, iniciando então o mecanismo de nucleação. Foi mostrado que isto depende diretamente da energia cinética dos átomos quando estes tocam a superfície do líquido [3]. Foi observada uma correlação entre o tamanho das AuNPs e a composição química da superfície do LI, não sendo encontrada nenhuma conexão com a tensão superficial ou viscosidade, os quais ficaram apenas como parâmetros secundários. Com base nestes resultados, inicialmente considerou-se que os átomos evaporados da placa de Au pelos pulsos *laser* permaneceriam na superfície do LI, onde iniciariam a nucleação e o crescimento. A fim de verificar este comportamento, o processo de deposição foi filmado por uma câmera fotográfica digital estrategicamente focada durante os experimentos.

Os resultados mostraram que, nos primeiros minutos, a superfície dos LIs tornou-se levemente vermelha permanecendo transparente a fase líquida. Somente após aproximadamente três minutos a fase líquida começou a apresentar uma cor levemente avermelhada, indicando que as AuNPs formam-se primeiramente na região mais próxima da interface líquido/ar e difundem para o interior dos LIs.

Sendo assim, a composição química e a orientação dos íons na região próxima à superfície exerce um importante papel na estabilização das AuNPs recém formadas no caso em que a ablação é realizada fora do LI, assim como visto no Capítulo anterior [3]. No entanto, a deposição de Au por *sputtering* nos LIs BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub> resultou na formação de AuNPs de diâmetros médios de 3.6 nm ( $\sigma = 0.4$  nm) e 3.7 nm ( $\sigma = 0.4$  nm), respectivamente, sendo que as AuNPs produzidas por AL fora dos mesmos LIs mostraram diâmetros médios e distribuição de tamanhos de 12.6 nm ( $\sigma = 8.3$  nm) e 9.0 nm ( $\sigma = 3.8$  nm), respectivamente, conforme observado por TEM. Logo, as AuNPs produzidas por AL fora dos LIs, nestas condições experimentais, possuem maiores diâmetros e distribuição de tamanhos comparadas com o caso do *sputtering*. Todavia, estes métodos físicos apresentam diferenças marcantes: (1) o material arrancado do alvo por *sputtering* é resultado da colisão dos íons de argônio com a superfície do alvo, sendo composto na sua maioria por átomos com uma distribuição de energia cinética bem definida, enquanto que na AL, como resultado de processos térmicos, poucos átomos, moléculas e até aglomerados atômicos são arrancados com uma larga distribuição de energia; (2) enquanto que o processo de *sputtering* foi realizado em uma câmara evacuada, o processo

de AL foi realizado diretamente em atmosfera ambiente e as colisões Au/moléculas de ar precisam ser levadas em conta.

Os LIs BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.PF<sub>6</sub> possuem uma composição de cátions e ânions similar na interface LI/ar, conforme previamente publicado na literatura [42, 43, 45], apresentando resultados similares quando AL de Au foi realizada em suas superfícies. Porém, a AL fora do LI BMI.N(CN)<sub>2</sub> produziu AuNPs de diâmetro médio de 6.4 nm ( $\sigma = 2.7$  nm), valor bem menor do que observado para os outros LIs estudados. Isto reforça o fato de que a composição química da superfície controla a nucleação e o crescimento das NPs, uma vez que o ânion N(CN)<sub>2</sub> claramente propicia uma composição química de superfície diferente dos demais LIs. É importante notar que as tensões superficiais dos LIs BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.N(CN)<sub>2</sub> são 0,0436; 0,0488 e 0,0486 N.m<sup>-1</sup>, respectivamente, medidas a 298 K. Logo, nenhuma correlação aparente do tamanho médio das NPs com esta propriedade foi encontrada, assim como no caso do *sputtering* [3]. Portanto, a habilidade de coordenação do ânion, a composição química e a orientação dos íons na superfície dos LIs precisam ser consideradas em futuros estudos de síntese de NPs por AL.

### 8.3 CONCLUSÕES

Em resumo, a morfologia das NPs preparadas por AL de Au depende principalmente da natureza dos ânions e das condições de síntese, isto é, se a ablação é realizada dentro ou fora dos LIs. AL com a placa de Au fora dos LIs produziram AuNPs esféricas irregulares sem a necessidade de adição de agentes químicos estabilizantes extras. O BMI.(NCN)<sub>2</sub> foi o único LI que propiciou a formação de AuNPs de forma anisotrópica, o que provavelmente se deve à baixa habilidade de coordenação do ânion. Nos procedimentos realizados com a placa de Au não imersa nos LIs, a formação de AuNPs ocorreu na superfície dos LIs e os diâmetros médios assim como a forma das AuNPs foram em sua totalidade dependentes da composição química da superfície dos LIs, conforme visto para o caso do *sputtering*. Nestes casos, AuNPs esféricas irregulares de diâmetros médios de 5,4 até 12,6 nm foram obtidas.



### CAPÍTULO 9. SPUTTERING EM ÓLEOS VEGETAIS

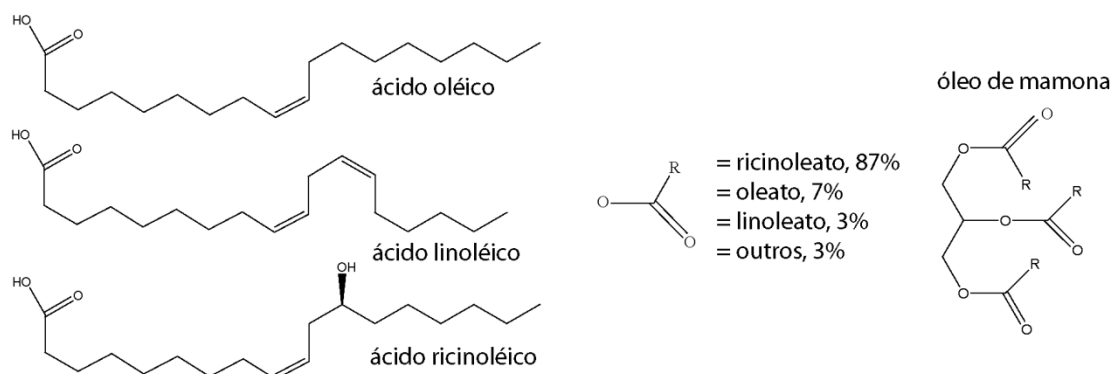
#### 9.1 INTRODUÇÃO

A síntese de sistemas coloidais contendo NPs metálicas tem sido intensamente investigada nos últimos anos em termos de suas propriedades físico-químicas únicas [6, 113, 114]. Em particular, o uso de NPs metálicas sintetizadas e estabilizadas em líquidos biocompatíveis é essencial para aplicações nos campos da biologia, medicina e farmácia [115]. Na maioria dos casos, soluções coloidais contendo NPs metálicas são sintetizadas quimicamente pela decomposição ou redução de complexos metálicos, geralmente empregando agentes redutores externos de alta toxicidade [116-119], ou solventes que contaminam a superfície das partículas causando riscos biológicos e, em alguns casos, ambientais. Com a exceção de alguns poucos trabalhos, é difícil encontrar métodos totalmente favoráveis ambientalmente para a síntese e estabilização de NPs metálicas em solução.

Neste sentido, os métodos físicos emergem como uma importante estratégia para a síntese de NPs biocompatíveis, uma vez que não é necessário o uso de reagentes químicos tais como agentes redutores, sais metálicos ou mesmo agentes estabilizantes. A pureza no produto final dependerá apenas da pureza do material alvo e da matriz líquida. Além disso, para garantir a biocompatibilidade é necessário o uso de um líquido biocompatível como substrato, o que não se pode ser obtido com líquidos iônicos e óleo de silicone.

O óleo de mamona (OM) [120], um óleo vegetal (OV) constituído por uma mistura de triglicerídeos predominantemente derivados de um ácido graxo hidroxilado e insaturado de nome ácido ricinoléico (Figura 61), tem sido recentemente usado como meio para a síntese *in situ* de AgNPs e AuNPs através da decomposição direta do benzoato de Ag e do ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), respectivamente, sem adição de nenhum agente redutor externo o qual poderia causar riscos biológicos e ambientais [121]. Porém, a superfície das NPs ainda tem grande potencial de estar contaminada com subprodutos da reação, tal como íons cloreto. Em outro método de síntese de AuNPs no OM, a redução foi realizada mediante o uso de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e também na presença do hidróxido de potássio (KOH), tornando inviável o uso destas NPs para aplicações

biológicas [76].



**Figura 61.** Estrutura geral dos ácidos oléico, linoléico e ricinoléico. Compostos mais importantes presentes no óleo de mamona.

Neste capítulo, será descrita a síntese de NPs metálicas em OV's por *sputtering*. Será demonstrado que o OM e outros OV's possuem pressão de vapor baixa o suficiente para a síntese de NPs de diversos metais em condições de alto vácuo. Este método mostra uma maneira extremamente limpa de síntese de NPs em líquidos ambientalmente favoráveis e biocompatíveis.

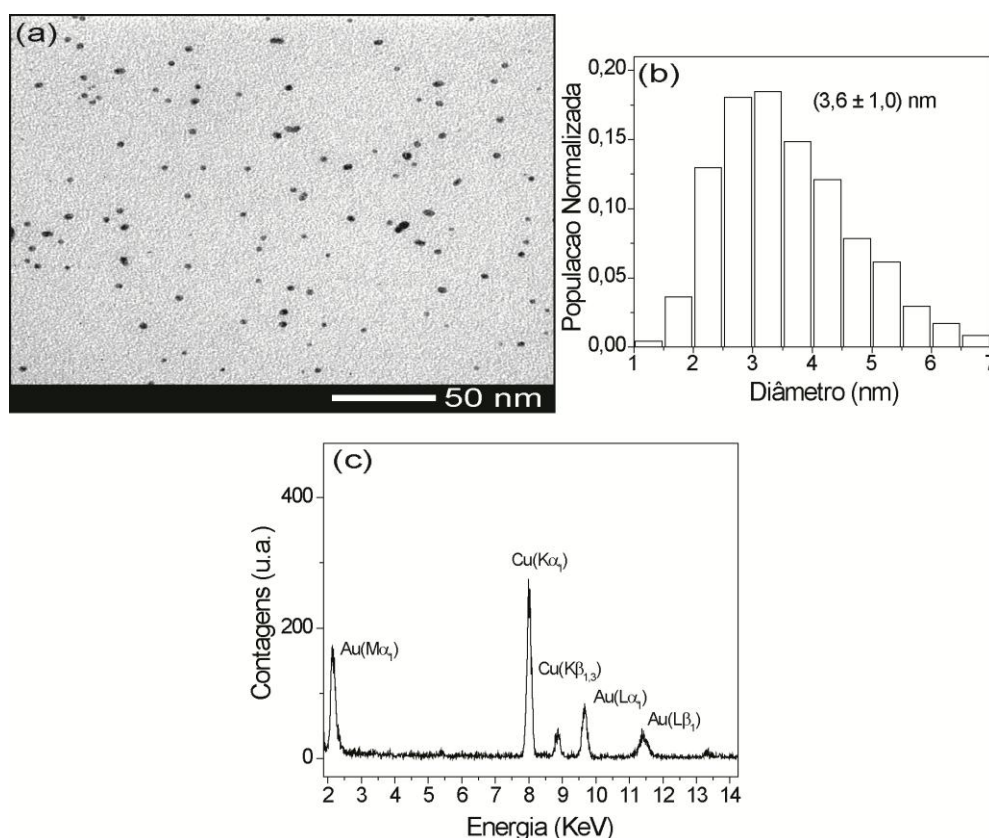
## 9.2 SÍNTESE DE AuNPs EM ÓLEO DE MAMONA

Os resultados de HPLC obtidos no OM puro antes e depois da deposição de Au pelo processo de *sputtering* mostraram que o OM permaneceu intacto após a deposição, ou seja, manteve todas as suas características químicas, provando ser um líquido promissor para a síntese de NPs em vácuo, seja pelo método de *sputtering* ou outro processo de PVD qualquer.

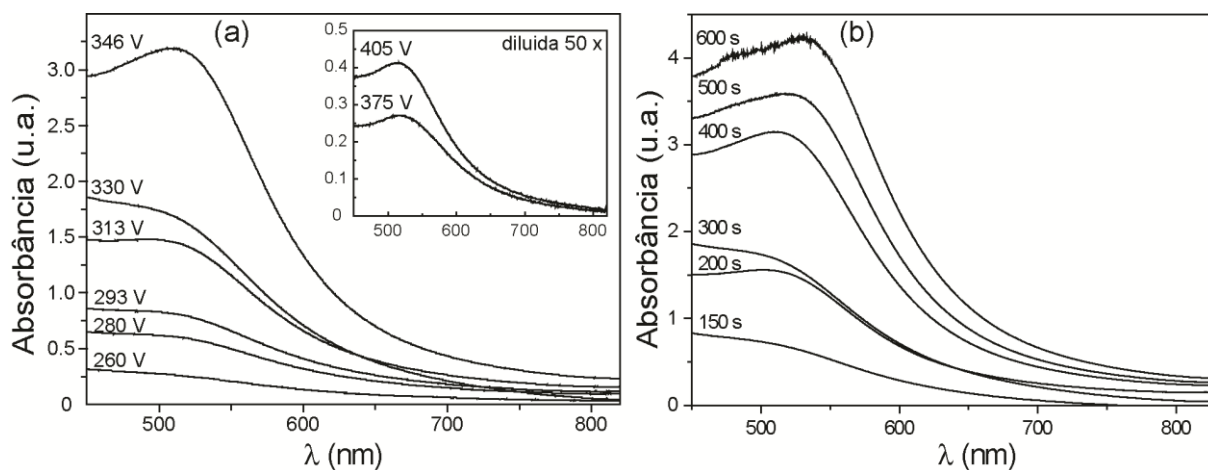
A Figura 62(a) mostra uma imagem representativa da TEM dos OM após o processo de *sputtering* de Au a 330 V (13 W) por 300 s. O histograma e o EDS desta amostra estão apresentados nas Figura 62(b) e (c), respectivamente. Como resultado, pode-se observar a formação de AuNPs esféricas e muito bem dispersas, com diâmetro médio de  $3,6 \pm 1,0$  nm após contagem de mais de 700 partículas. Com o intuito de investigar a evolução do tamanho das partículas com a tensão de descarga e com o tempo de *sputtering*, a síntese foi realizada em diferentes condições. Os espectros UV-Vis das soluções coloidais após a deposição de Au com diferentes tensões e tempos de *sputtering* podem ser vistos na Figura 63. Os espectros

mostram um pico RPS na faixa de 525 -550 nm, provando que em todos os casos foram formadas AuNPs [83].

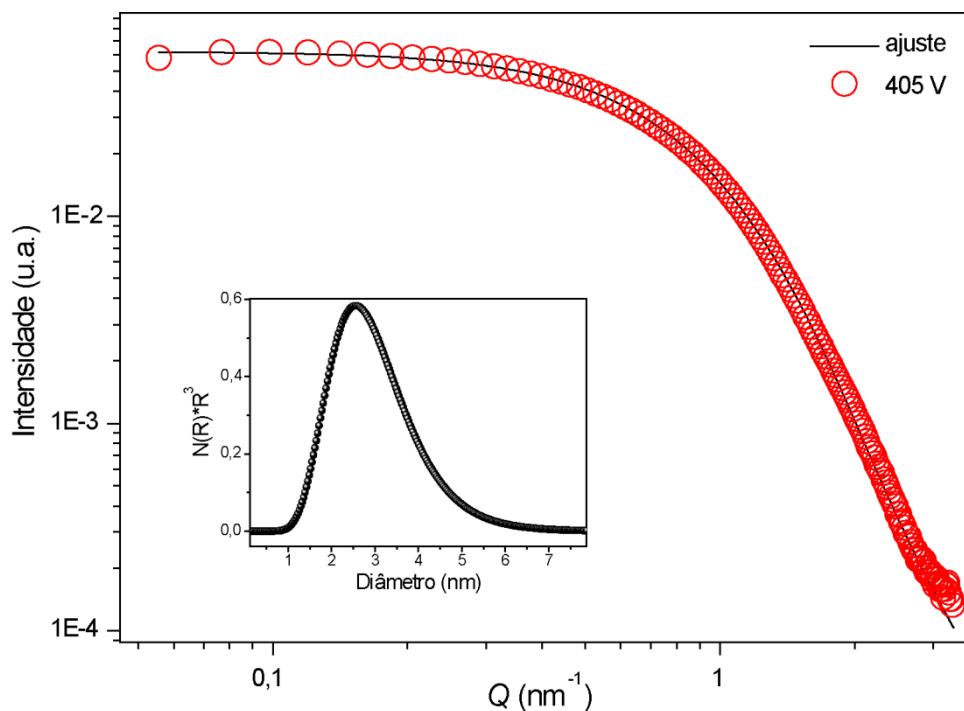
A evolução do tamanho médio destas partículas foi investigada por TEM e SAXS. As curvas de SAXS e seus respectivos ajustes teóricos podem ser vistos da Figura 64 até a Figura 71, organizados em ordem decrescente de tensão de descarga. Percebe-se um padrão de espalhamento típico de sistemas particulados de poucos nanômetros e não interagente, ou seja, com  $S(q) \approx 0$ . Assumindo a existência de NPs esféricas e polidispersas com uma distribuição lognormal de tamanhos, foi possível simular e ajustar teoricamente todas as curvas experimentais. A curva de SAXS da amostra obtida a 280 V foi o único caso onde foi necessário levar em consideração uma aglomeração do tipo fractal de massa para o total ajuste da curva. Uma comparação entre os diâmetros médios obtidos por SAXS e TEM podem ser vistos na Figura 72. Esses resultados estão descritos sucintamente na Tabela 8. O raio de giro ( $R_g$ ) e o diâmetro de Porod ( $D_p$ ) das AuNPs foram obtidos por meio das aproximações de Guinier e Porod, respectivamente [83, 84] (ver detalhes no Capítulo 5).



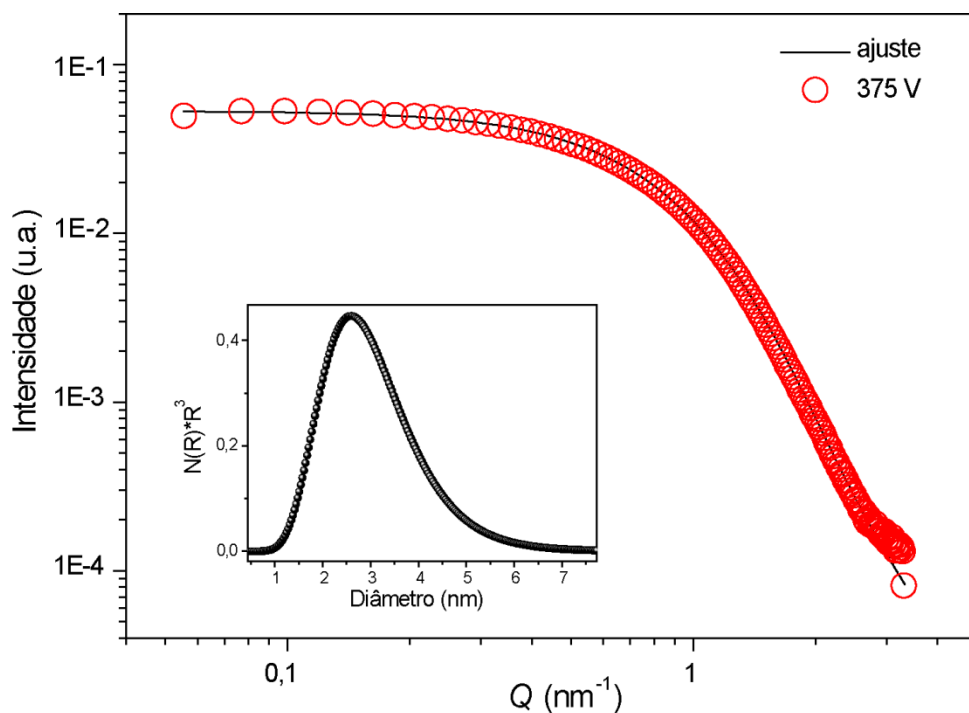
**Figura 62.** Imagem de TEM (a), histograma (b) e EDS (c) das AuNPs obtidas por sputtering no OM a 330 V (13 W) durante 300 s. As linhas do Cu no EDS são provenientes da tela usada como suporte para a microscopia.



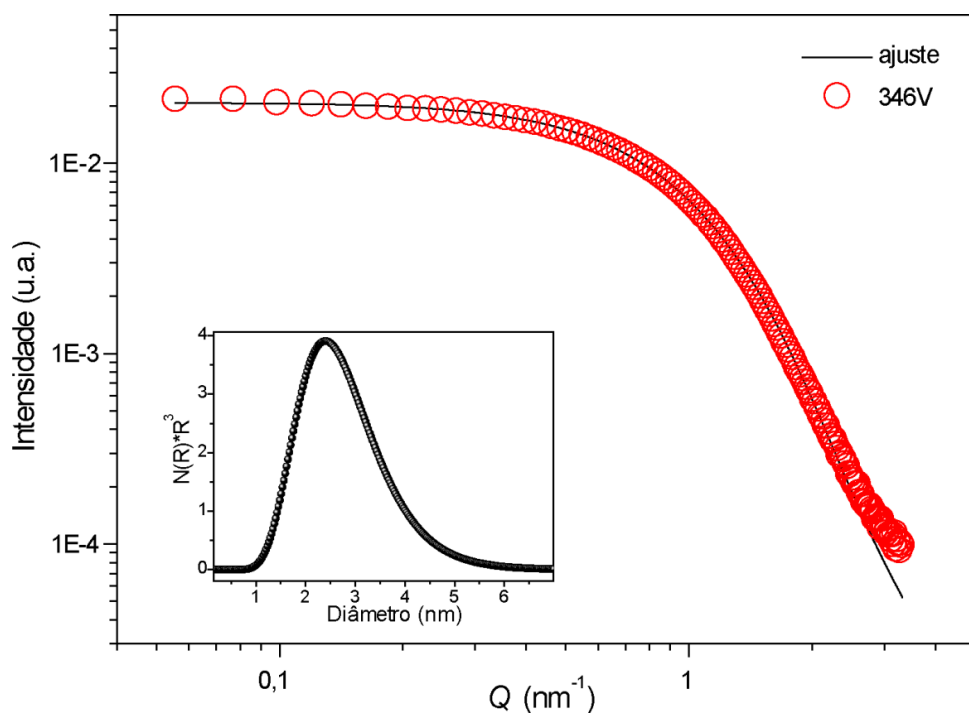
**Figura 63.** Espectros UV-Vis das AuNPs obtidas por sputtering no OM a diferentes tensões por 300 s e a diferentes tempo a 330 V (13 W). As amostras obtidas a 375 e 405 V tiveram que ser diluídas para as medidas de UV-Vis.



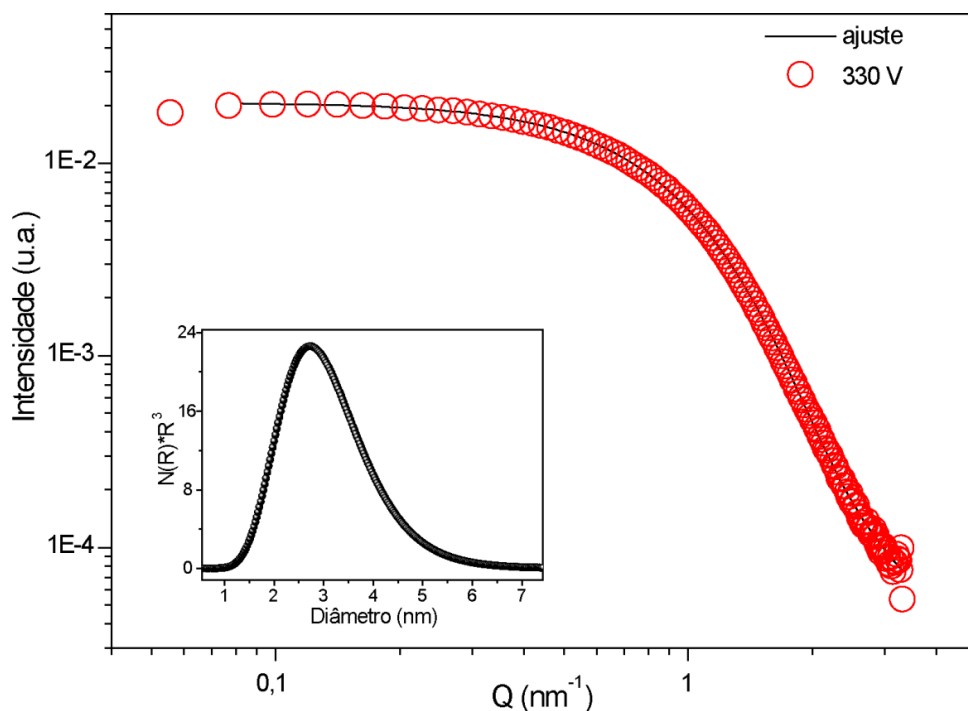
**Figura 64.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 405 V (a). Em detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



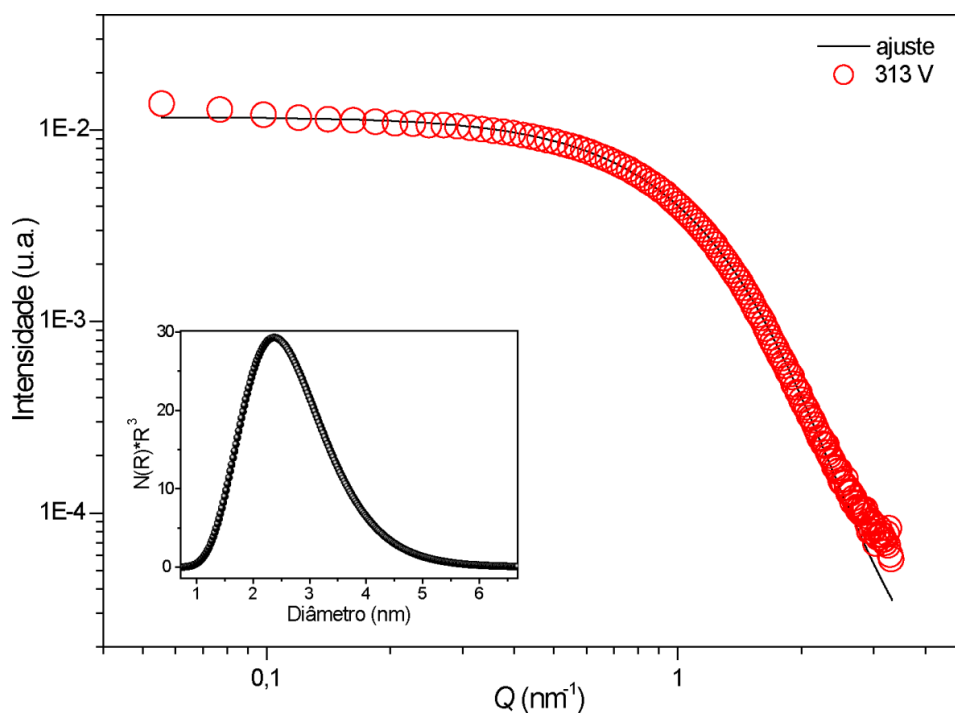
**Figura 65.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 375 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



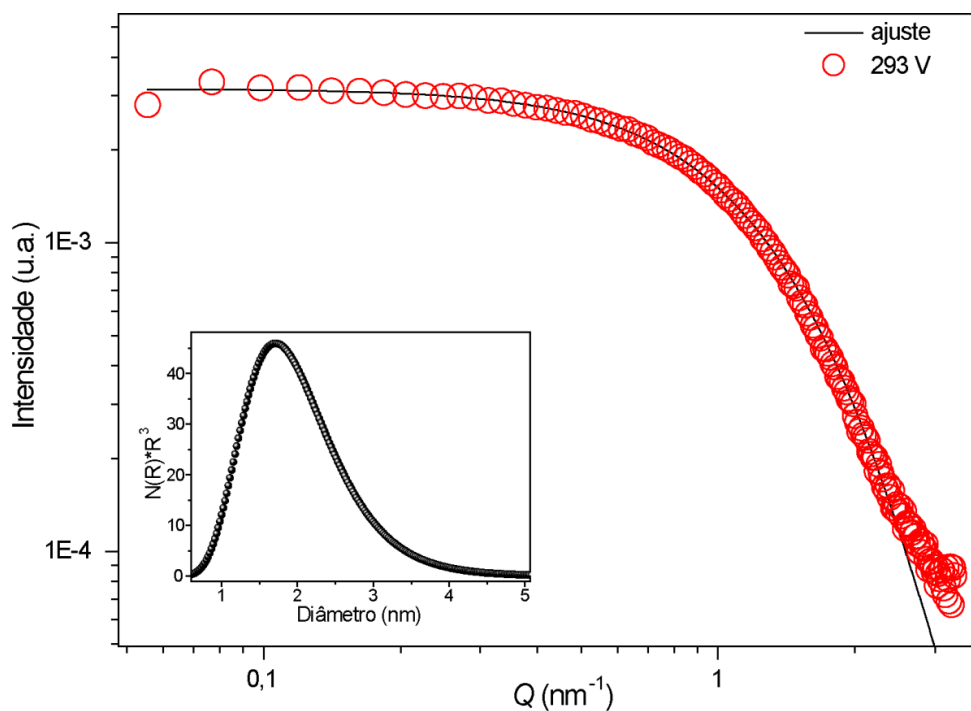
**Figura 66.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 346 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



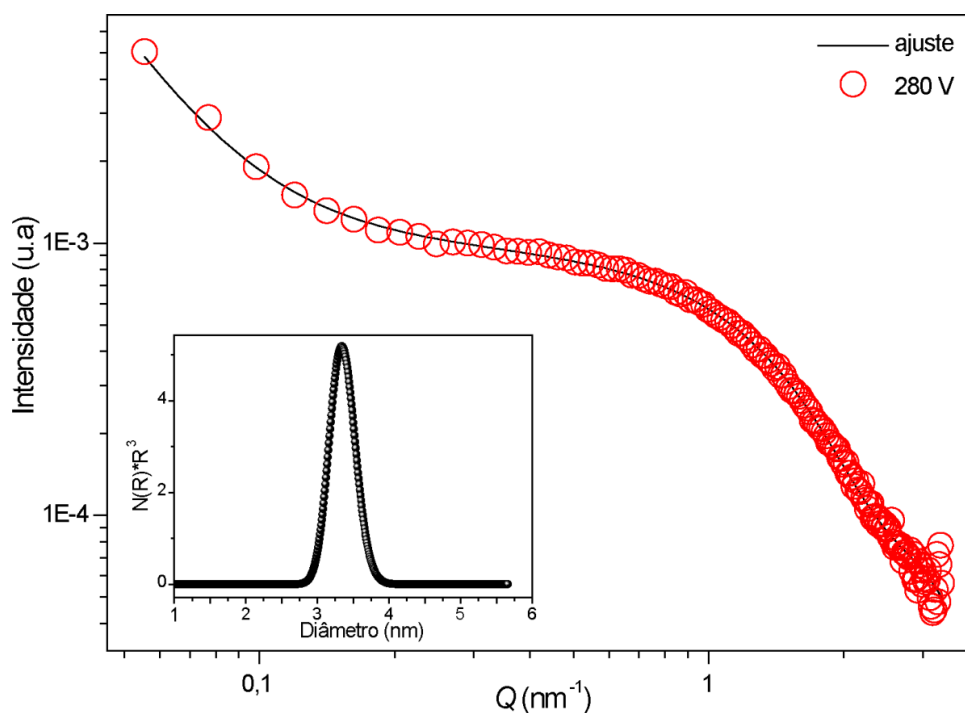
**Figura 67.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 330 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



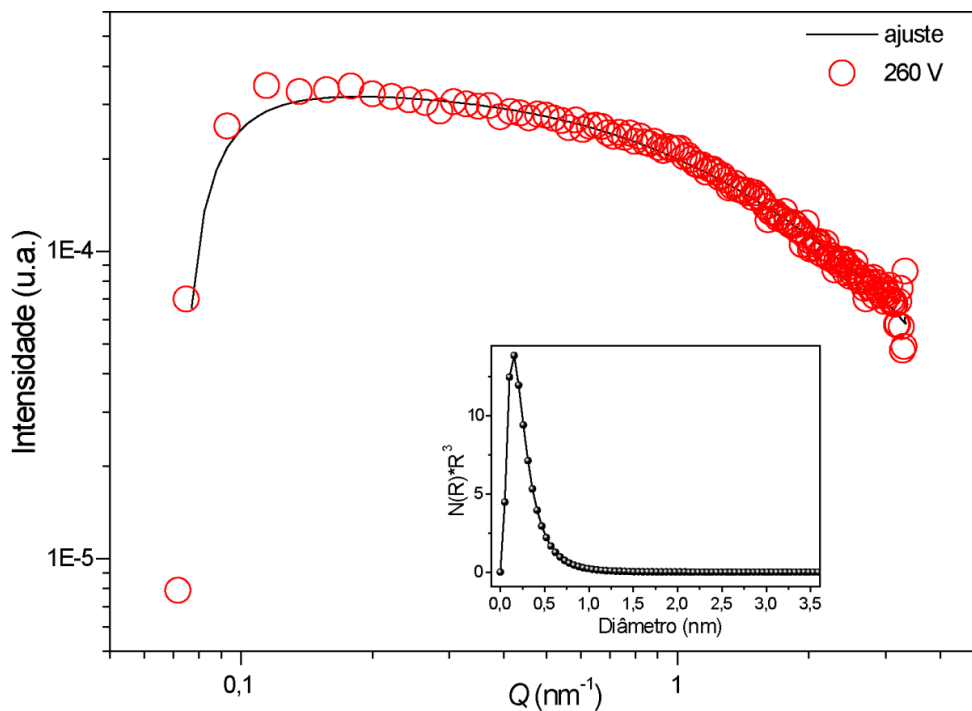
**Figura 68.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 313 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



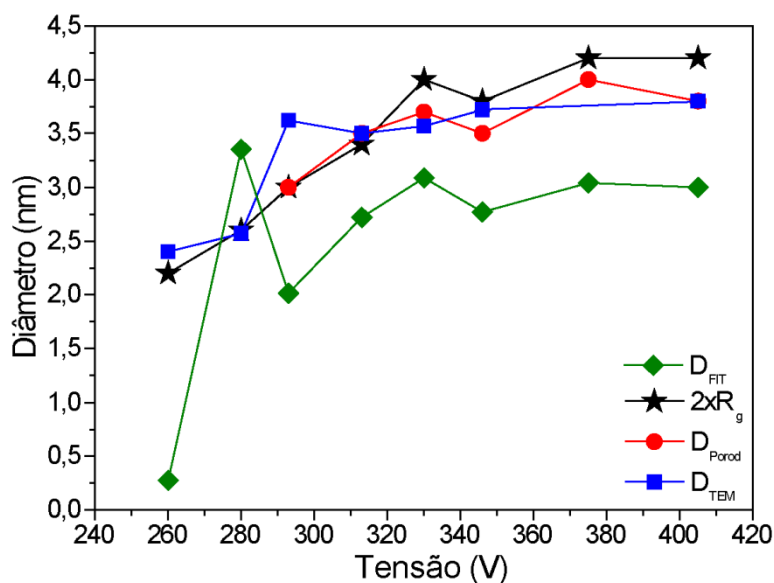
**Figura 69.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 293 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



**Figura 70.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 280 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste. Foi necessário levar em conta um fractal de massa de dimensão 2,8.



**Figura 71.** Curva experimental e ajustada (fit) de SAXS das AuNPs obtidas por sputtering no OM por 300 s a uma tensão de 260 V (a). No detalhe a distribuição de tamanho das AuNPs após o ajuste.



**Figura 72.** Comparação dos diâmetros das AuNPs obtidos por TEM ( $D_{TEM}$ ), pela aproximação de Porod ( $D_{Porod}$ ), pela aproximação de Guinier (Raio de giro  $R_g$ ) e pelo ajuste total da curva de SAXS ( $D_{FIT}$ ) em função da tensão de descarga do plasma.



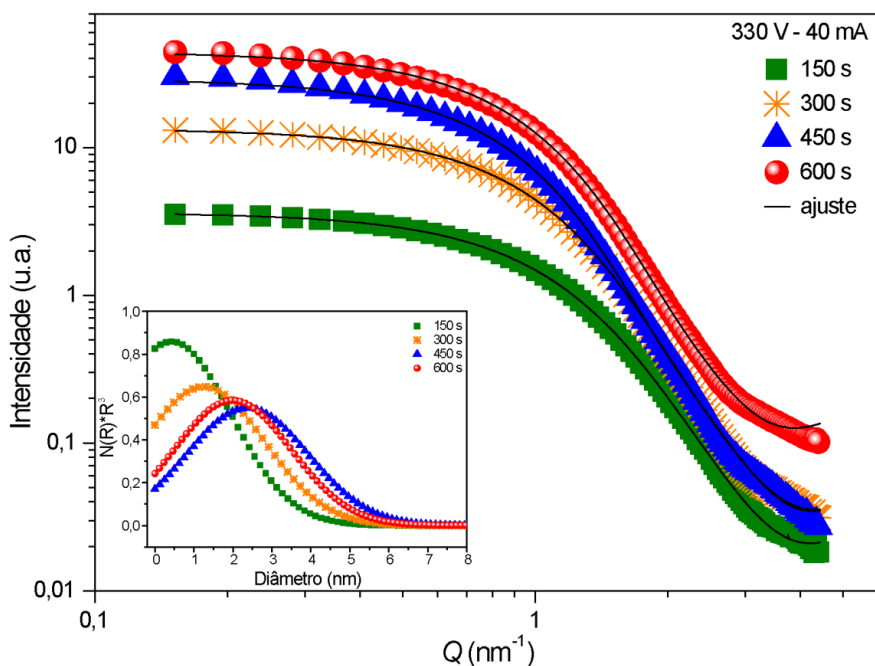
**Tabela 8.** Resumo dos dados obtidos pelas análises de TEM e SAXS das AuNPs obtidas por sputtering de Au durante 300 s no OM com diferentes tensões de descarga de plasma.

Tensão (V)	$D_{\text{TEM}}$ (nm)	$D_{\text{FIT}}$ (nm)	$D_{\text{Porod}}$ (nm)	$2xR_g$ (nm)	$\sigma_{\text{TEM}}$ (nm)	$\sigma_{\text{FIT}}$ (nm)
405	3,8	3,0	3,8	4,2	1,2	1,0
375	3,6	3,0	4,0	4,2	0,7	1,0
346	3,7	2,8	3,5	3,8	0,7	0,9
330	3,6	3,1	3,7	4,0	0,7	0,9
313	3,5	2,7	3,5	3,4	0,8	0,8
293	3,6	2,0	3,0	3,0	1,3	0,7
280	2,6	3,4	†††	2,6	1,2	0,2
260	2,4	0,3		2,2	0,6	0,2

Portanto, controlando a tensão de deposição foi possível obter AuNPs de diferentes diâmetros médios, isto é, NPs de ~ 2 nm a uma tensão de 260 V e NPs de ~ 4 nm a 405 V. Assim, o diâmetro médio das AuNPs aumentou quando maiores tensões de descarga no plasma foram usadas.

O diâmetro médio das AuNPs em função do tempo de deposição também foi averiguado por SAXS (Figura 73). As curvas foram totalmente ajustadas pelo uso de um fator de forma esférico com uma distribuição gaussiana.

††† Não foi possível usar esta aproximação.

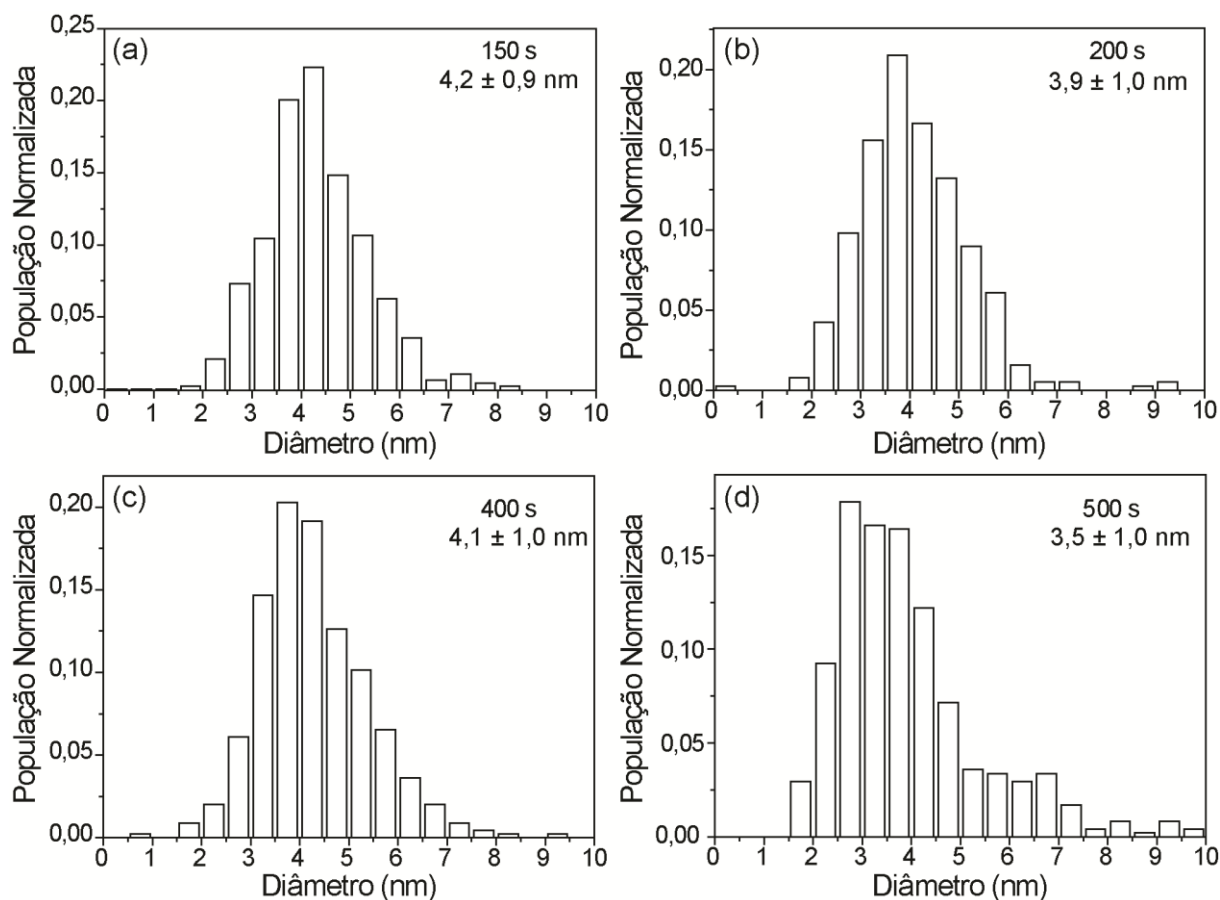


**Figura 73.** Curvas de SAXS das AuNPs em função do tempo de deposição a 330 V – 40 mA. No detalhe a evolução do diâmetro em função do tempo obtido pelo ajuste teórico das curvas.

Percebe-se que de 150 para 600 s de *sputtering* o diâmetro médio das AuNPs permaneceu aparentemente constante em  $\sim 3,5$  nm. Um cuidado especial deve ser tomado durante a visualização do tamanho médio das NPs obtidos por SAXS, uma vez que a função gaussiana, neste caso, representante da distribuição de tamanhos, passa por valores negativos de diâmetro, os quais não possuem significados físicos. Assim o valor médio não coincide com o valor máximo, mas está deslocado para maiores valores no eixo horizontal. Conforme pode ser visto na literatura [7], é esperado um diâmetro médio constante com o tempo, porém, este comportamento ainda não está totalmente esclarecido. Além disso, percebe-se que a estabilização das NPs pelo OM é bem pronunciada, uma vez que não são observadas regiões de aglomeração, corroborando os resultados observados por TEM.

Com o objetivo de verificar em maiores detalhes o tamanho médio das NPs em função do tempo de *sputtering*, medidas de TEM foram realizadas. Conforme pode ser visto nos histogramas da Figura 74, os resultados mostram que as amostras não apresentam uma evolução significativa do diâmetro médio quando sintetizadas em diferentes tempos de *sputtering*. Os diâmetros médios após 150, 200, 300, 400 e 500 s ficaram em torno do

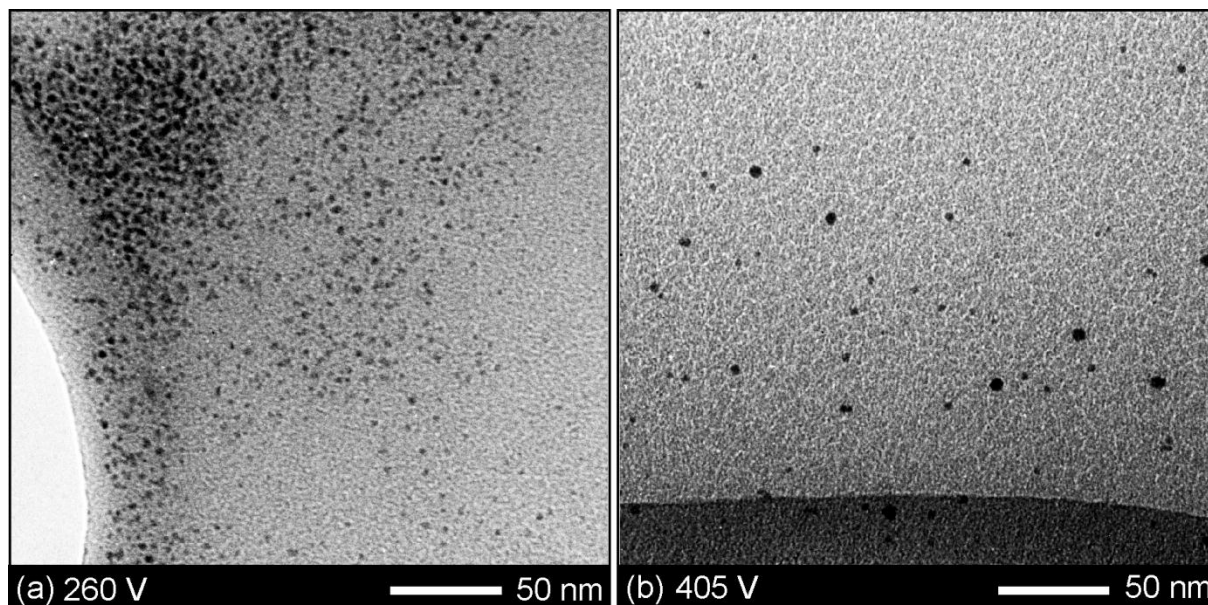
intervalo 3,5 – 4,2 nm. Assim, conclui-se que, para o OM, o tempo de *sputtering* não causa efeitos significativos no diâmetro médio das NPs.



**Figura 74.** Histogramas obtidos por TEM das AuNPs sintetizadas por *sputtering* a 320 V por 150 s (a), 200 s (b), 400 s (c) e 500 s (d).

Por outro lado, a energia cinética dos átomos quando estes tocam a superfície do OM (que pode ser controlada pela tensão de descarga) se mostra um importante fator determinando o tamanho das NPs. Isto provavelmente se deve ao fato do processo de crescimento poder ocorrer na superfície ou na fase líquida do OM, assim como nos LIs. Se a energia cinética dos átomos arrancados do alvo for insuficiente para penetrar diretamente na fase líquida, o processo de nucleação pode se iniciar na superfície do óleo, onde imediatamente o processo de crescimento acontece. As NPs formadas difundem para o interior do OM após crescimento até uma massa suficiente para vencer as forças internas provindas da interação com o líquido. No entanto, quando átomos são arrancados do alvo com maiores energias cinéticas, estes podem penetrar diretamente em uma camada mais interna da superfície do OM iniciando os processos de nucleação e crescimento em uma região

completamente diferente. Porém, se o crescimento ocorrer na superfície mais externa do líquido, a aglomeração das partículas será favorecida. De fato, as amostras sintetizadas com tensões menores ou iguais que 280 V apresentaram regiões aglomeradas confirmadas por TEM (Figura 75) e SAXS (Figura 70).



**Figura 75.** *Imagens representativas de TEM das AuNPs obtidas por sputtering de Au durante 300s a 260 V (a) e 405 V (b) mostrando que a amostra depositada a 260 V apresenta regiões mais aglomeradas.*

Por outro lado, quando a deposição é realizada com a mesma tensão e corrente, todos os átomos chegam à superfície do líquido com a mesma distribuição de energia e, conseqüentemente, o tempo de *sputtering* não causa nenhum efeito significativo na morfologia e tamanho das NPs. Neste caso, o tempo de *sputtering* aumenta apenas a quantidade de átomos injetados no OM, sendo este parâmetro preferencial para controle da concentração final de NPs, exatamente similar ao caso da deposição de Au no BMI.N(Tf)<sub>2</sub>. Nas condições aplicadas aqui, até 280 V os processos de nucleação e crescimento mostram-se ocorrer na região próxima da interface óleo/vácuo, assim como pode ser visto na Figura 33. No entanto, de 293 V em diante, estes processos parecem ocorrer em uma região da superfície mais próxima da fase líquida, uma vez que o óleo pode estabilizar as NPs contra aglomeração. Além disso, essas NPs aumentam de tamanho com o aumento da tensão de descarga do plasma. Uma vez que o parâmetro mais relacionado com a energia dos átomos é a tensão, se

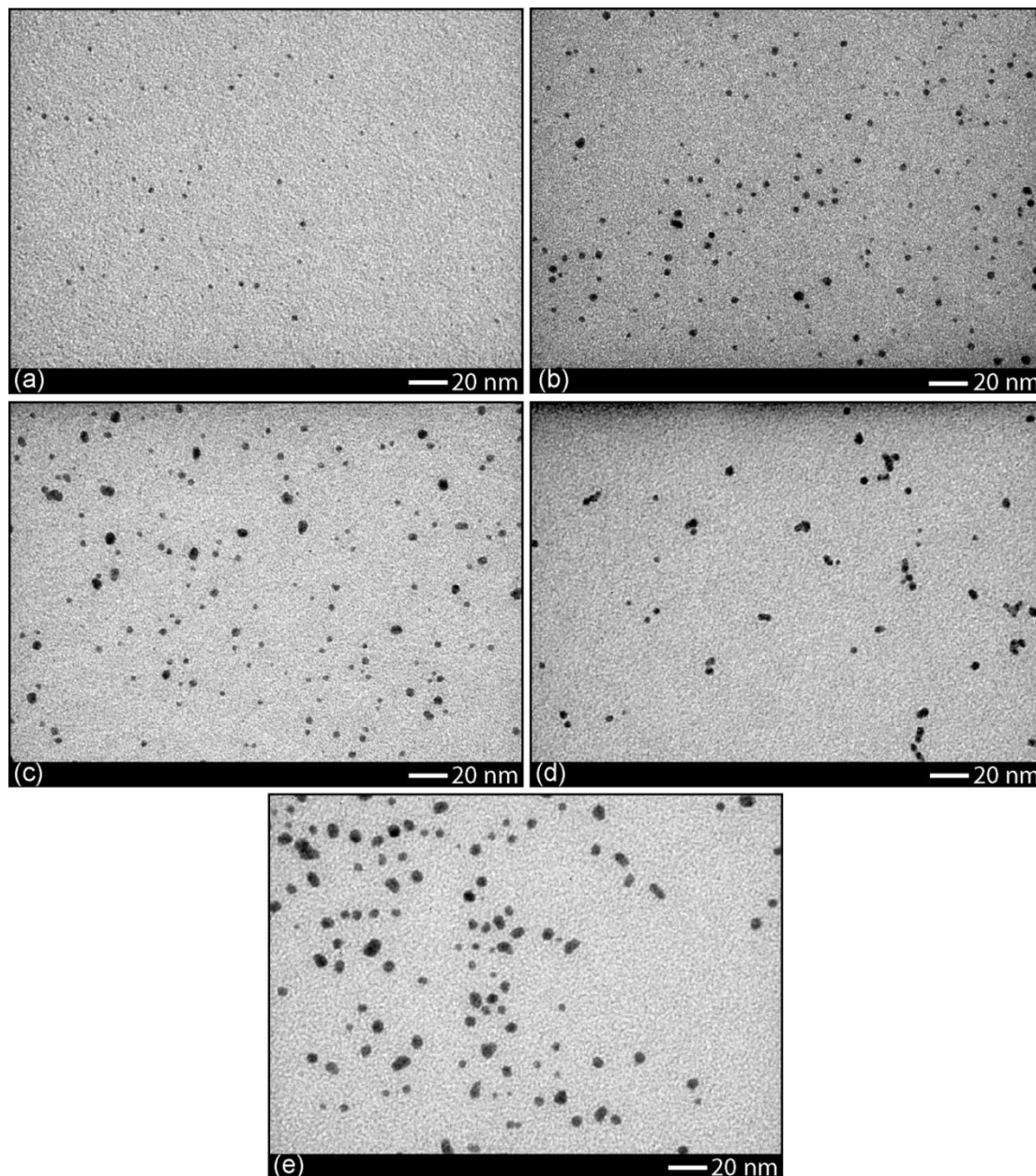
pode inferir que, para o OM nestas condições experimentais, existe uma energia de corte a aproximadamente 280 V onde a partir da qual a aglomeração é suprimida.

### 9.3 SÍNTESE DE AuNPs EM DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS

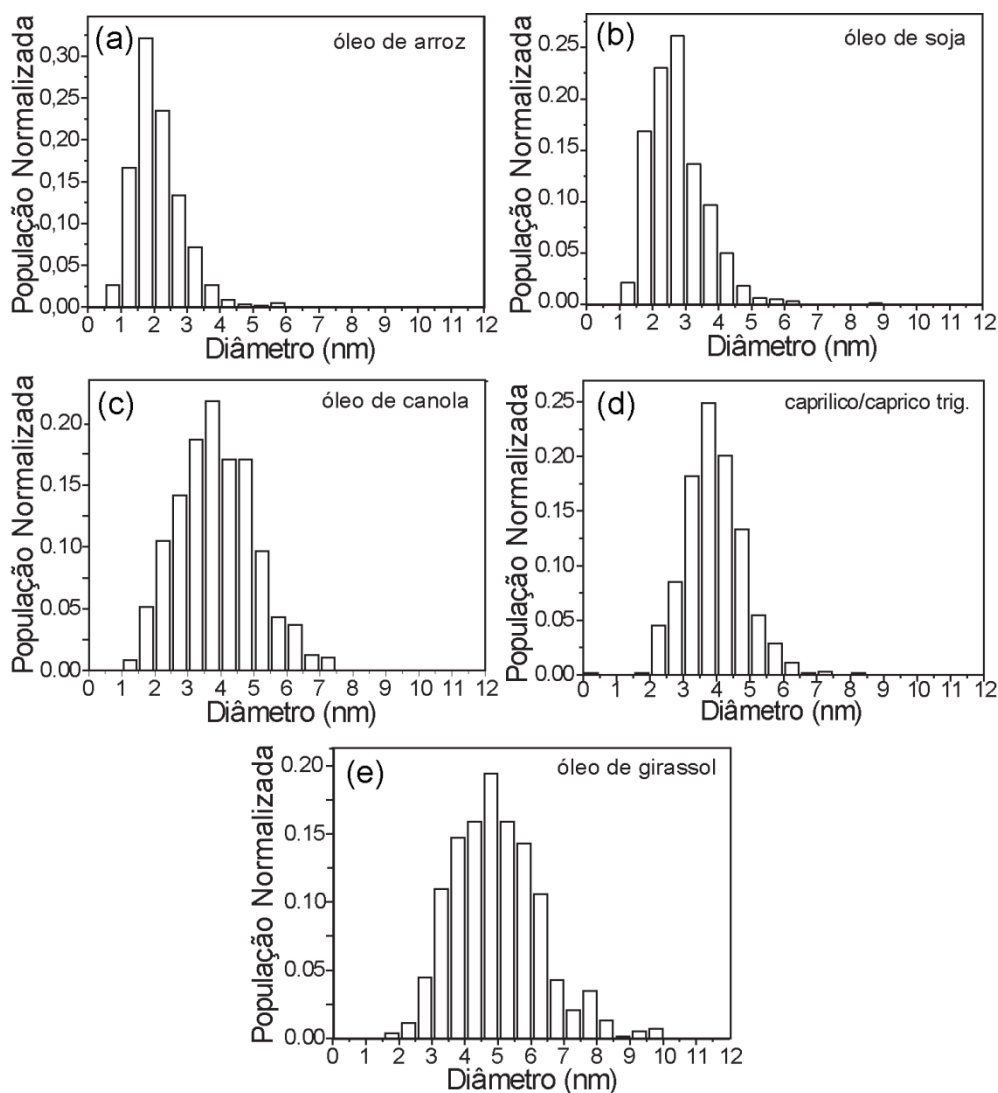
Para mostrar a diversidade do método, foi realizada a tentativa de síntese de NPs por *sputtering* em diferentes óleos vegetais. A vantagem de uso destes óleos e sua abundância e baixo custo aliada ao poder de estabilização de NPs. A Figura 76 mostra imagens representativas de TEM dos óleos de arroz, soja, canola, triglicerídeo caprílico/cáprico (TCC)<sup>†††</sup> e girassol após *sputtering* de Au a 320 V (40 mA) por 150 s. Em todos os casos pode ser observada a formação de NPs esféricas e altamente dispersas. Interessantemente, o diâmetro médio das AuNPs mostrou-se totalmente dependente do óleo vegetal usado para a síntese, conforme observado nos histogramas da Figura 77. Os diâmetros das AuNPs aumentam na seguinte sequência: arroz < soja < canola < TCC < girassol. Os tamanhos médios e a distribuição de tamanhos podem ser vistas na Tabela 9.

---

<sup>†††</sup> Este óleo é sintético, porém, é de base vegetal, provindo da purificação do óleo de coco.

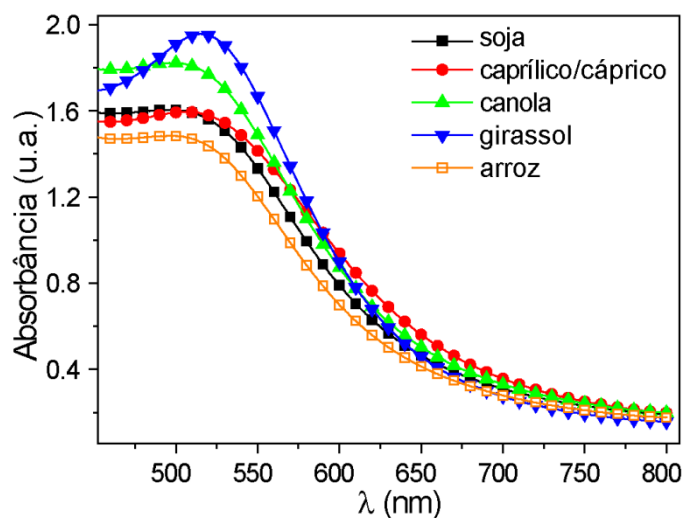


**Figura 76.** *Imagens representativas de TEM da AuNPs obtidas por sputtering a 320 por 150 s no óleos de arroz (a), soja (b), canola (c), TCC (d) e girassol (e).*



**Figura 77.** Histogramas obtidos por TEM das AuNPs sintetizadas por *sputtering* a 320 por 150 s no óleos de arroz (a), soja (b), canola (c), TCC (d) e girassol (e).

Os espectros UV-Vis dos óleos vegetais após a deposição de Au nas mesmas condições podem ser vistos na Figura 78. Observa-se claramente a formação de AuNPs devido ao forte pico de RPS no intervalo 520 – 525 nm [122]. Neste regime de *sputtering*, não são observados deslocamentos do pico RPS, no entanto, para o óleo de girassol a largura do pico de SPR é bem maior quando comparada com os demais óleos estudados, o que pode ser relacionado à larga distribuição de tamanhos observada por TEM neste mesmo óleo.



**Figura 78.** Espectro de absorção dos OV's contendo AuNPs obtidas por *sputtering* a 320 V (40 mA) por 150 s.

**Tabela 9.** Diâmetro médio e distribuição de tamanhos das AuNPs obtidas por *sputtering* diretamente em OV's.

Óleo vegetal	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão médio (nm)
arroz	1,9	± 0,6
soja	2,6	± 0,7
canola	3,8	± 1,2
mamona <sup>§§§</sup>	3,8	± 1,1
TCC	3,9	± 0,8
girassol	4,8	± 1,3

#### 9.4 SÍNTESE DE AgNPs EM ÓLEO DE MAMONA

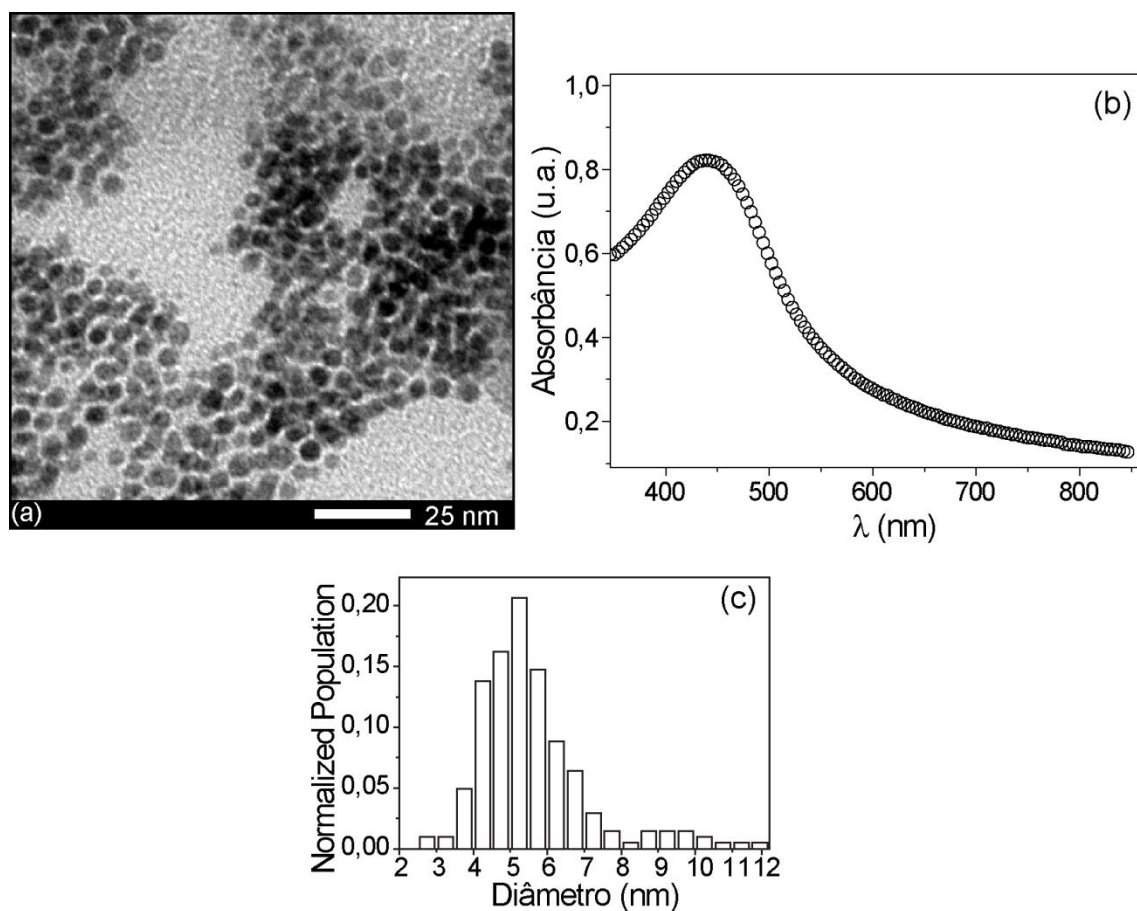
Por sua comprovada propriedade bactericida, a prata seria um metal muito promissor para síntese de NPs coloidais em líquidos biocompatíveis. Assim, primeiramente escolheu-se o OM para a realização do *sputtering* de Ag. Como pode ser visto na Figura 79, o *sputtering*

<sup>§§§</sup> Obtido no capítulo anterior e na referência [7]

H. Wender *et al.*, Chem. Commun. **46**, 7019 (2010).



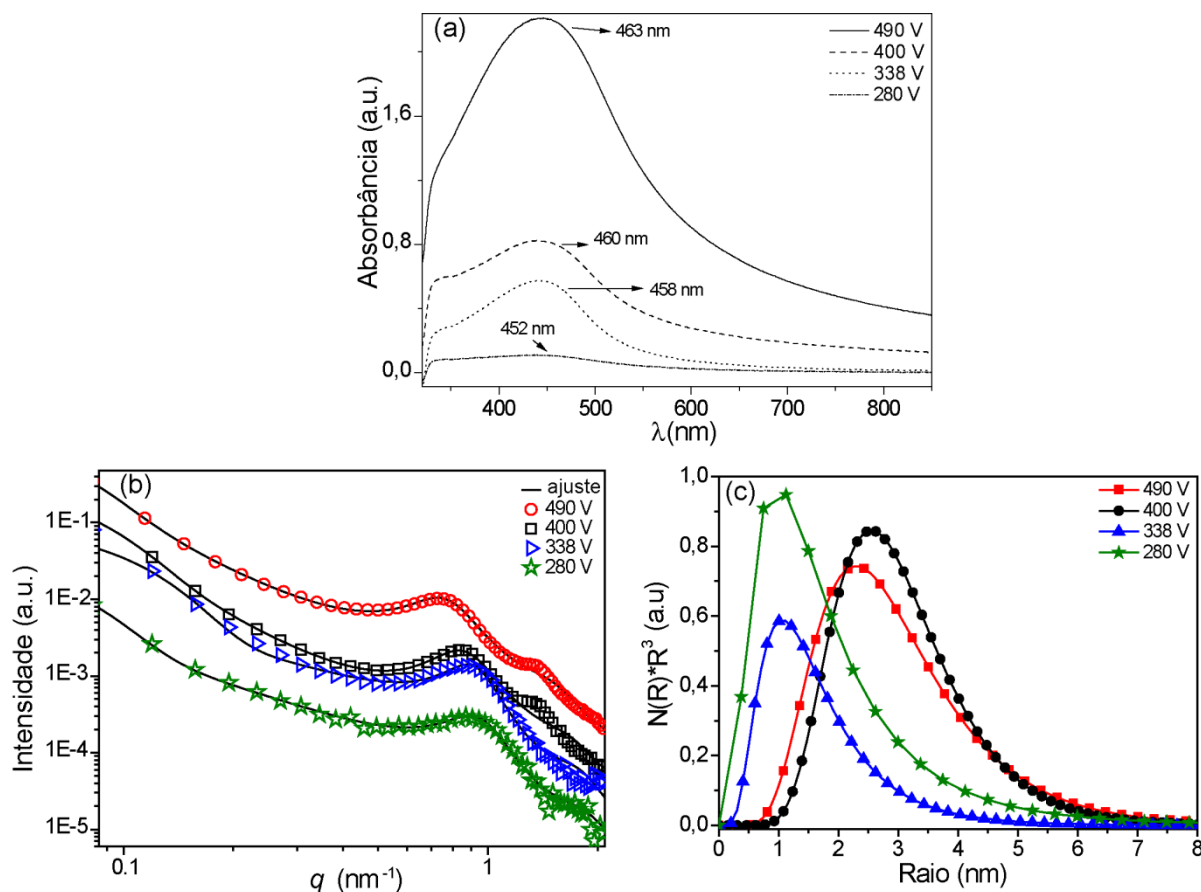
de Ag no OM a 340 V (40 mA) resultou na formação de AgNPs com distribuição de tamanhos bimodal. Após levantamento estatístico, os diâmetros médios encontrados foram 5,2 nm ( $\sigma = 0,9$  nm) e 9,4 nm ( $\sigma = 0,7$  nm). Ao contrário do observado para as AuNPs, as AgNPs formaram aglomerados. Este é um primeiro indício de que a estabilização das NPs obtida por *sputtering* pelo óleo depende da composição química das NPs. O espectro UV-Vis do OM após a deposição de Ag a 340 V apresenta um único e largo pico de RPS centrado em 440 nm, o qual confirma a formação das AgNPs esféricas.



**Figura 79.** AgNPs obtidas após *sputtering* de Ag a 340 V por 150 s: (a) imagem representativa de TEM, (b) espectro UV-Vis e (c) histograma de distribuição de tamanhos obtidos por TEM.

Um segundo objetivo seria estudar a evolução da morfologia e do tamanho das NPs com a tensão de descarga do plasma. A Figura 80(a) mostra os espectros de UV-Vis do OM após a deposição de Ag com diferentes tensões. Em todos os casos, é identificada a formação de AgNPs de poucos nanômetros devido ao pico RPS obtido na região 452 – 463 nm. Além disso, o aumento da tensão de descarga causou o alargamento e deslocamento do pico RPS

para o vermelho, comportamento típico do aumento do tamanho médio das NPs esféricas. A análise do tamanho médio das AgNPs após *sputtering* com diferentes tensões foi realizada pela técnica de SAXS nas amostras coloidais. A Figura 80(b) mostra as curvas de espalhamento do OM após a deposição de Ag com as diferentes tensões utilizadas.



**Figura 80.** Espectros UV-Vis do OM após deposição de Ag com diferentes tensões (a). Curvas de SAXS das AgNPs obtidas por *sputtering* no OM com diferentes tensões de descarga (b) e distribuição de tamanho das AgNPs após ajuste das curvas (c).

As curvas de SAXS foram totalmente ajustadas mediante o uso de um fator de forma esférico com uma distribuição lognormal de NPs, um fator de estrutura de esferas pesadas e uma terceira contribuição contendo um fractal de massa. Com o aumento da tensão de *sputtering*, foi observado um aumento no diâmetro médio das AgNPs, semelhantemente à deposição de Au. Mais especificamente, os diâmetros médios foram 3,8 nm ( $\sigma = 1.5$ ), 3,7 nm ( $\sigma = 1,4$ ), 6.2 nm ( $\sigma = 1,1$ ) e 6,0 nm ( $\sigma = 1,4$ ) nm após *sputtering* a 280, 338, 400 e 490 V, respectivamente. Além disso, é de se notar que, diferentemente do caso anteriormente relatado para AuNPs, as curvas de SAXS das AgNPs estabilizadas no OM mostram claramente a

presença de uma estrutura, ou seja, as AgNPs são significativamente interagentes em solução, como também pode ser visto por TEM. Isto indica que o óleo de mamona não pode estabilizar as AgNPs como pode as AuNPs, mostrando que os mecanismos de estabilização para os dois metais foram significativamente diferentes. As AuNPs foram bem dispersas e muito mais estável no óleo de mamona sem precipitação, mesmo para ~ 8 meses, enquanto que as AgNPs começaram a precipitar após ~ 4 meses.

Logo, com controle do tempo de *sputtering* ou da tensão de descarga do plasma foi possível a obtenção de NPs com concentrações e diâmetros ajustáveis, sem a necessidade de adição de agentes estabilizantes ou redutores extras os quais poderiam causar potenciais riscos biológicos ou ambientais. Assim, esta síntese se mostra útil para a preparação de materiais biocompatíveis com potencial aplicabilidade nos campos da medicina e biologia.

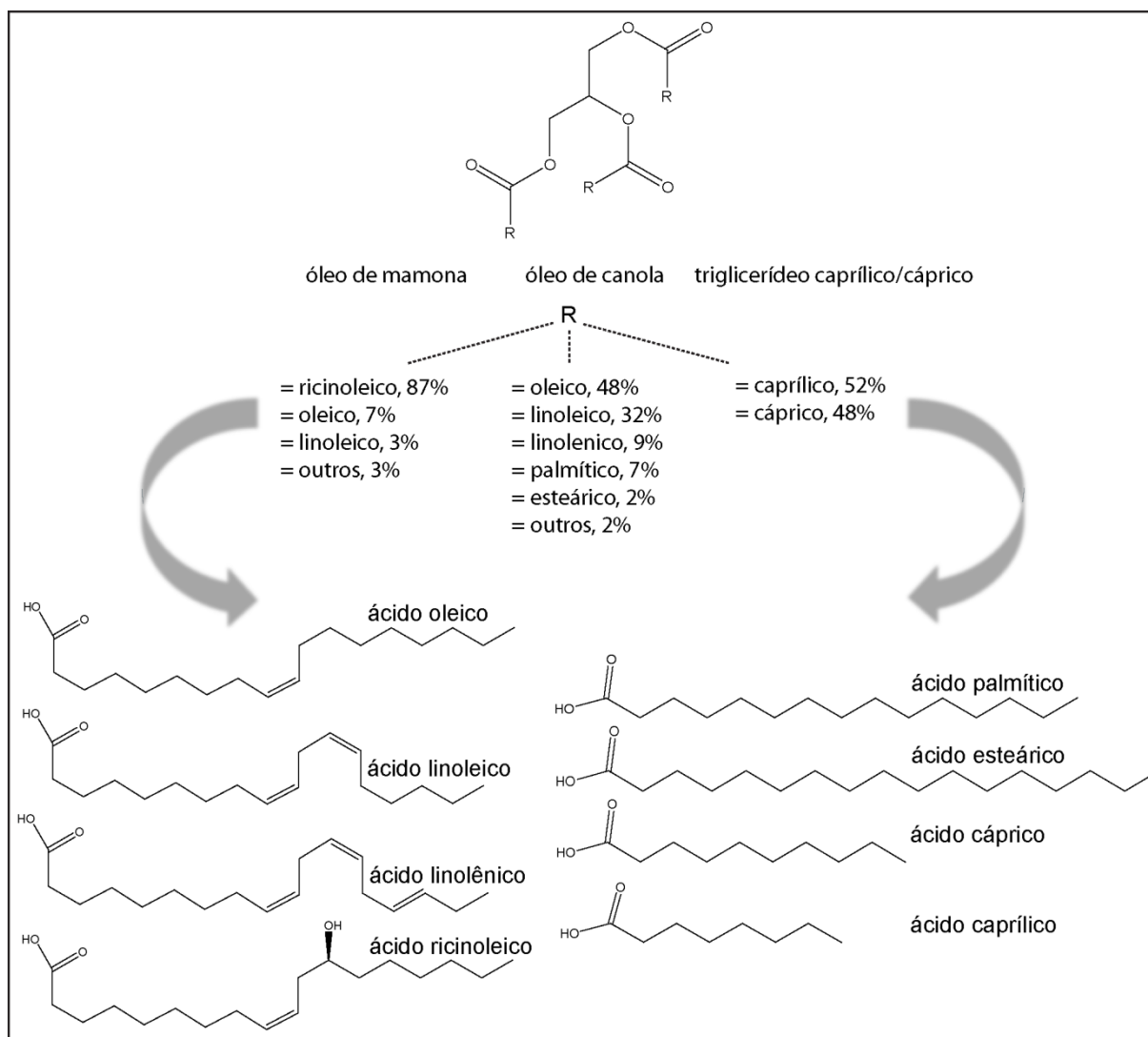
Por outro lado, uma pergunta interessante poderia ser feita: Existe uma energia mínima onde abaixo da qual a formação de NPs é inibida? De fato, após realizar o processo de *sputtering* com tensões cada vez menores, as tensões mínimas para a formação de NPs de Ag e Au foram identificadas. Interessantemente, para o Au essa energia é muito menor do que para a Ag, indicando uma interação Ag/óleo diferente da interação Au/óleo. A deposição de Au com tensões menores que 240 V (280 V para Ag) resultou na formação de filmes finos metálicos sobre a superfície do óleo de mamona.

### **9.5 DE FILMES FINOS A NANOPARTÍCULAS: MECANISMO DE FORMAÇÃO**

Para realizar *sputtering* em um líquido, este precisa apresentar baixa pressão de vapor, já que o processo se realiza a baixas pressões. Como visto no §3.4, a deposição de metais em líquidos por *sputtering* teve início com o óleo de silicone objetivada à formação de filmes finos flexíveis [64]. O método logo foi estendido para a preparação de NPs tanto no óleo de silicone como em líquidos iônicos. No entanto, desde os primeiros estudos focados na síntese dos filmes finos [65, 102, 123-125] e NPs no óleo de silicone [126, 127] até hoje, nenhuma comparação ou entendimento dos fenômenos envolvidos na formação destes filmes finos metálicos (FFs) ou NPs por *sputtering* foi descrito.

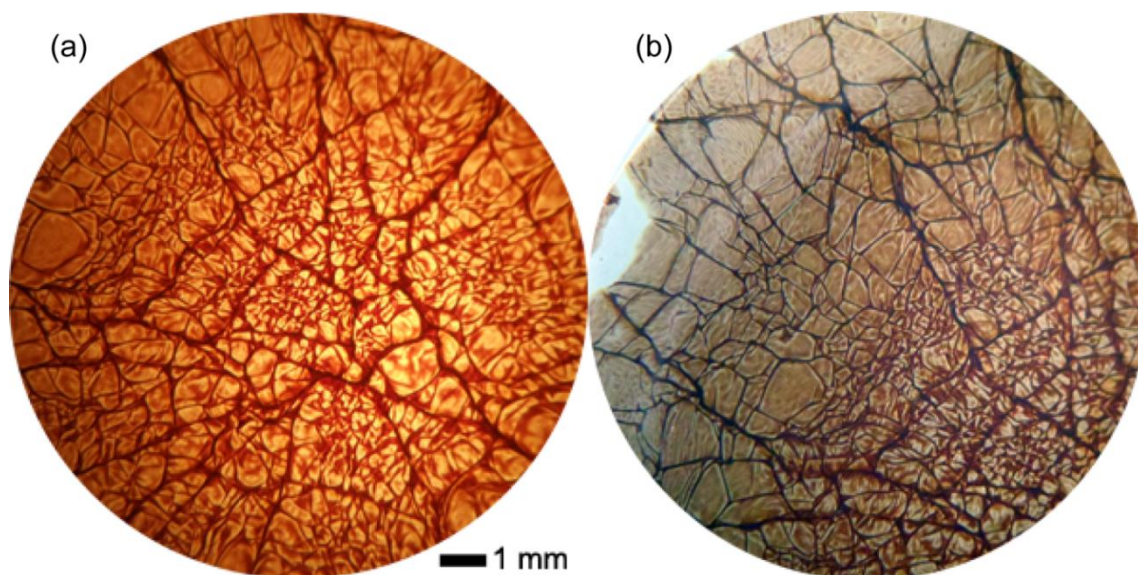
Portanto, reportamos aqui a formação de FFs por *sputtering* em óleos vegetais. A influência da tensão de descarga na formação de NPs ou FFs também é discutida em detalhes e um mecanismo de formação é proposto.

A figura a seguir mostra a composição química média dos três óleos estudados neste parágrafo, escolhidos aleatoriamente (Figura 81).



**Figura 81.** Composição química média do óleo de mamona, óleo de canola e do TCC.

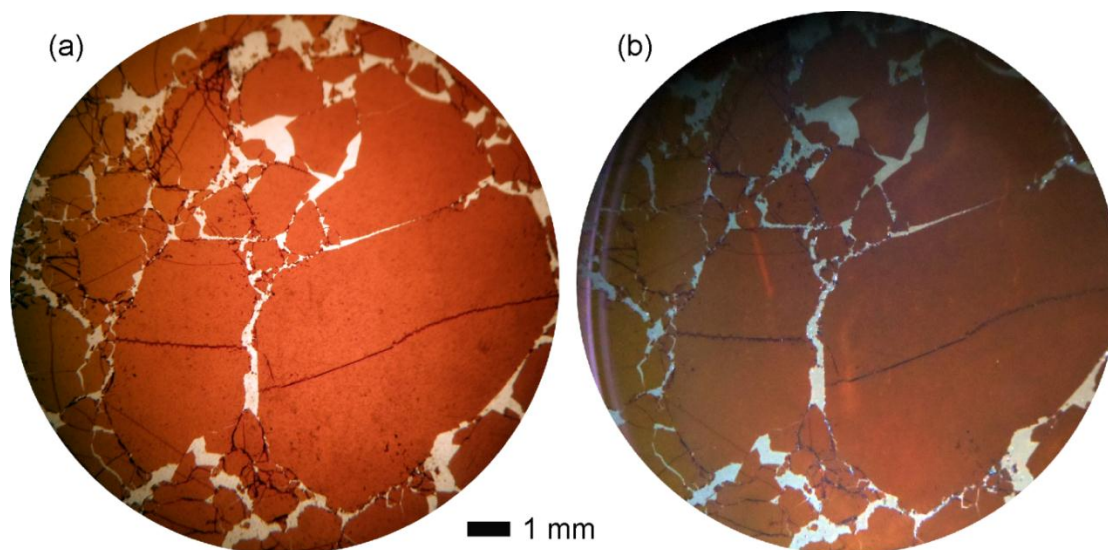
A Figura 82 mostra duas imagens de microscopia ótica convencional após *sputtering* de Ag sobre o óleo de canola nas mesmas condições reportadas para o óleo de mamona (320 V), onde é possível que, ao invés de NPs, foram formados FFs de Ag sobre a superfície do óleo. A superfície do filme apresenta regiões trincadas possivelmente providas da agregação das ilhas ramificadas inicialmente formadas pela coalescência de núcleos atômicos ou NPs.



**Figura 82.** Microscopia ótica de campo claro (a) e campo escuro (b) do FF de Ag formado sobre a superfície do óleo de canola após *sputtering* a 320 V (40 mA) por 150 s.

A Figura 83 mostra duas imagens de microscopia ótica convencional após *sputtering* de Ag sobre o TCC também a 320 V. Neste óleo, a deposição de Ag também levou à formação de um FF metálico sobre a superfície do óleo. Além disso, percebe-se que os filmes de Ag formados nas mesmas condições possuem morfologias extremamente distintas. No óleo de canola o filme apresenta uma estrutura toda rachada e enrugada, o que não foi observado no caso do TCC.

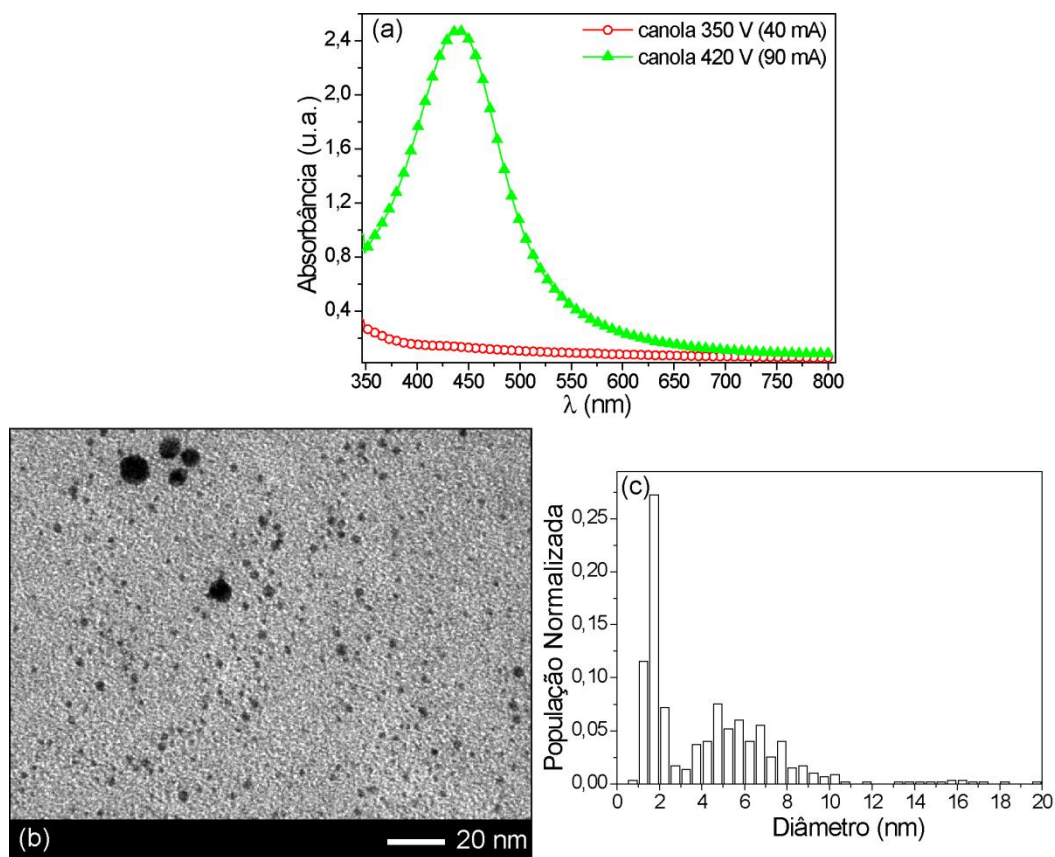
Assim, se considerarmos uma forte interação entre os átomos e a superfície dos óleos vegetais, três distintas tensões interfaciais podem governar os processos de nucleação e crescimento das NPs. Mais especificamente, as tensões metal/vácuo, metal/líquido e líquido/vácuo. Logo, para diferentes metais e diferentes líquidos, processos de nucleação e crescimento distintos na superfície dos líquidos são esperados. Isto explicaria a diferença observada para a tensão de descarga mínima, no caso do Au e da Ag, capaz de tornar possível a formação de NPs nos diferentes óleos vegetais estudados aqui. Como exemplo, a 320 V (40 mA), a deposição de Au no óleo de canola, no OM e no CCT resultou na formação de AuNPs, porém, a deposição de Ag, nas mesmas condições, nestes mesmos óleos, resultou na formação de AgNPs no óleo de mamona e filmes finos de Ag no óleo de canola (Figura 82) e no triglicerídeo caprílico/cáprico (Figura 83).



**Figura 83.** *Microscopia ótica de campo claro (a) e campo escuro (b) do FF de Ag formado sobre a superfície do TCC após sputtering a 320 V - 40 mA por 150s.*

No entanto, aumentando a energia de deposição, ou seja, a tensão de descarga do plasma, a formação de FFs de Ag sobre o óleo de canola foi inibida e AgNPs começaram a serem formadas quando uma tensão de descarga de 420 V (38 W) foi aplicada, como pode ser visto nos espectros UV-Vis, na imagem de TEM e no histograma da Figura 84. Na realidade, durante a formação do filme fino na superfície do óleo, parte do material entra para o líquido na forma de NPs, porém, em quantidades muito pequenas, conforme pode ser visto no pequeno pico de RPS da curva de 350 V da Figura 84. Embora as AgNPs tenham sido observadas no óleo de canola, a quantidade absoluta de NPs é insignificante quando comparado com o montante formado no óleo mamona, nas mesmas condições sputtering (350 V).

As AgNPs obtidas no óleo de canola a 420 V são esféricas com uma distribuição de tamanho bimodal. Depois de contados, os diâmetros médios foram 1,7 nm ( $\sigma = 0,3$  nm) e 5,5 nm ( $\sigma = 1,6$  nm), Figura 84(b). Por outro lado, pela variação da tensão da descarga no óleo CCT, resultados semelhantes aos do óleo do canola foram observados. No entanto, as AgNPs foram formadas somente quando tensões ligeiramente superiores à do óleo de canola (420 V) foram aplicadas e, mesmo assim, um considerável FF de Ag foi formado ao mesmo tempo. Estes resultados são resumidos na Tabela 10.



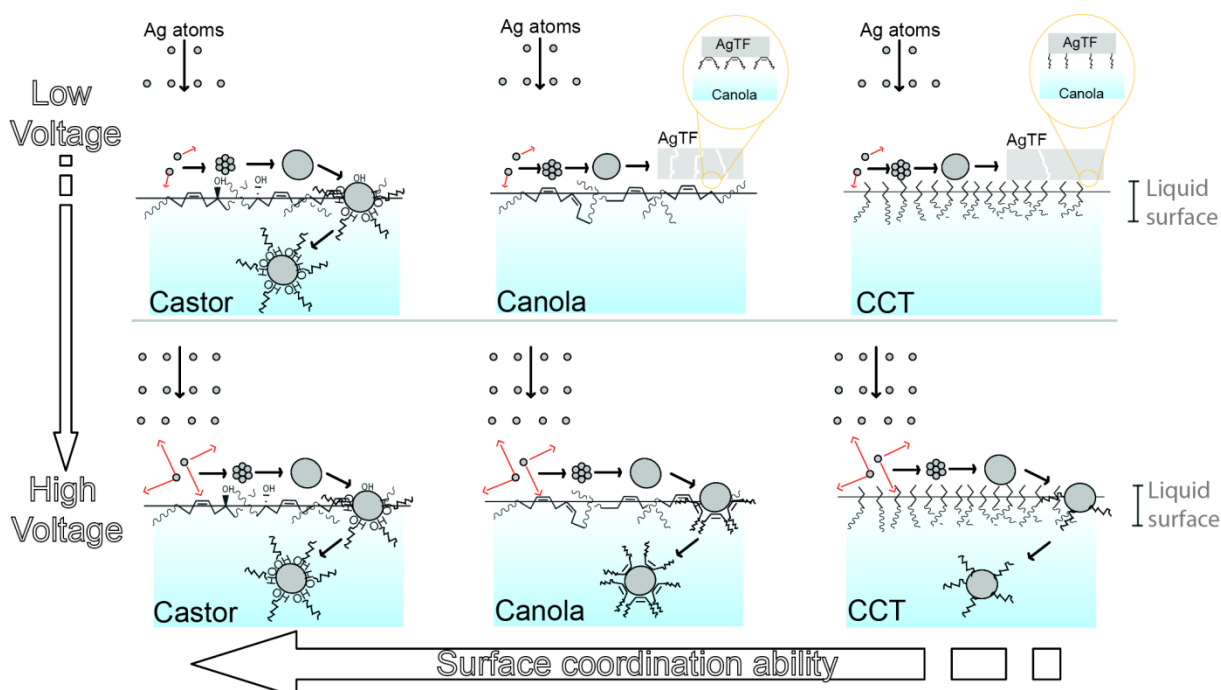
**Figura 84.** Espectros UV-Vis do óleo de canola após sputtering de Ag por 150 s com tensões de 350 e 420 V (a). Imagem representativa de TEM (b) e histograma de tamanhos das AgNPs após sputtering a 420 V sobre o óleo de canola.

**Tabela 10.** Condições de tensão para a formação de AgNPs ou AgTFs como função óleo vegetal.

Óleo	Ag FFs (V)	AgNPs (V)
mamona	240	$\geq 280$
Canola	240 - 320	$\geq 420$
CCT	240 - 420	$\geq 490$

A formação de filmes finos de Ag para os três óleos usados pode ser explicada pelas diferentes composições das cadeias graxas desses compostos. Depois de serem ejetados a partir do alvo, os átomos de Ag chegam até a superfície do líquido e interagem com os grupos funcionais presentes na fase líquida/gás. A composição da superfície da fase líquida é

dependente da polaridade da fase gasosa e da composição química global. Uma vez que a atmosfera de argônio na câmara de *sputtering* é apolar, as quantidades mais apolares do óleo, ou seja, as cadeias derivadas dos ácidos graxos, estarão predominantemente preenchendo a superfície mais externa do óleo. Devido à presença de grupos hidroxila na cadeia do ácido ricinoléico, a capacidade de coordenação da superfície do óleo de mamona será a maior de todos os três óleos usados, seguida pelo óleo de canola, que é composto predominantemente de cadeias alifáticas insaturadas, e pelo CCT, um óleo de baixa coordenação composto exclusivamente de cadeias alquílicas saturadas (Figura 81). Além disso, quanto maior o poder de coordenação da superfície do líquido, menor será a difusão dos átomos/núcleos/nanopartículas sobre sua superfície devido à ligação entre as espécies metálicas e os grupos funcionais. Se os núcleos ou NPs formadas podem facilmente se difundir através da superfície do líquido, sua probabilidade de colidir uns com os outros, crescer e formar um filme fino aumenta. Portanto, superfícies de coordenação fraca podem levar à formação de FFs e superfícies de coordenação forte provavelmente estabilizam as NPs contra a coalescência. Uma ilustração esquemática da formação de AgNPs ou Ag FFs pode ser vista na Figura 85.



**Figura 85.** Esquema da formação de NPs ou FFs na superfície dos óleos por *sputtering* à baixas (primeira linha) e altas tensões de descarga (segunda linha). As setas vermelhas representam a difusividade dos átomos. Da direita para a esquerda a habilidade de coordenação do líquido aumenta.



Na verdade, a composição da superfície não é o fator único que governa a formação de NPs ou FFs. A tensão de descarga e composição dos átomos também determina a formação de NPs coloidais estáveis ou FFs. Foi recentemente noticiado que *sputtering* de Ag no etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.EtSO<sub>3</sub>) formou NPs estáveis de algumas dezenas de nanômetros e *sputtering* de Cr formou uma camada de FF [67]. Além disso, o aumento da tensão de descarga aumenta a difusividade dos átomos nas superfícies de óleos, parâmetro que é complementar à capacidade de coordenação de superfície dos óleos. Mais especificamente, o aumento da tensão da descarga aumenta a difusividade dos átomos (setas vermelhas na Figura 85) sobre a superfície do óleo, acelerando a cinética de nucleação e crescimento, levando à formação de AgNPs coloidais. Neste caso, depois de uma certa concentração crítica de átomos metálicos, as NPs formadas precipitam para a fase líquida de forma contínua, renovando a nucleação atômica e crescimento das NPs na superfície do óleo. Esta última hipótese está de acordo com os relatos anteriores sobre a formação de FFs sobre superfícies líquidas tanto por evaporação térmica quanto *sputtering* [104, 128, 129].

Em outras palavras, quando a taxa de difusão atômica na superfície do óleo é relativamente baixa, o parâmetro dominante é a capacidade de coordenação da superfície do líquido e, para as altas taxas de difusão, um equilíbrio entre os dois parâmetros deve ser levado em conta. Isso explica porque a tensão de descarga necessária para formar NPs coloidais deve ser maior quando a capacidade de coordenação da superfície dos óleos diminui (Tabela 10). Além disso, a morfologia dos filmes foi dependente da composição da superfície do óleo, reforçando a importância da composição da superfície durante *sputtering* em líquidos, como previsto no caso dos líquidos iônicos.

### 9.5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de ouro e prata de poucos nanômetros foram, pela primeira vez, obtidas pela técnica de *sputtering* em diferentes óleos vegetais. O tamanho médio das NPs depende do tipo de óleo escolhido, assim como da tensão de descarga. Os processos de nucleação e crescimento das NPs são fortemente influenciados pelo regime de tensão adotada para a síntese. Para tensões muito baixas, o que se obtém é um filme fino metálico sobre a superfície dos óleos, ao invés da formação de NPs. A tensão mínima para a formação de NPs difere dependendo do metal utilizado para a síntese e também das características do líquido. No caso do Au e da Ag, essa tensão mínima é maior para a Ag do que para o Au. Assim, um mecanismo de nucleação e crescimento na superfície dos óleos precisa ser considerado. Quando a taxa ou energia de *sputtering* é baixa, a difusão atômica na superfície dos óleos é baixa e, neste caso, a habilidade de coordenação da superfície do óleo é o parâmetro mais importante para a formação de FF ou NPs. Quanto esta difusão é alta, um balanço entre ambos os parâmetros precisa ser levado em conta.

### CAPÍTULO 10. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Com este projeto de doutoramento foi possível mostrar que, por meio de técnicas de PVD, é possível realizar a síntese de uma variedade de NPs altamente estáveis em solução e potenciais para diversos tipos de aplicações, como por exemplo, na eletrônica, ótica, medicina e biologia. Tanto por *sputtering* quanto por ablação a *laser*, NPs metálicas de poucos nanômetros foram obtidas em LIs e óleos vegetais, com controle de tamanho, forma e distribuição de tamanho. O ajuste dos parâmetros físicos da deposição mostrou significativos efeitos no tamanho e na distribuição de tamanho das NPs.

No caso do *sputtering*, diferentes possibilidades para os processos de nucleação e crescimento podem existir; ou seja, a formação completa das NPs pode acontecer pela nucleação e crescimento na superfície mais externa do líquido, ou ainda, pela combinação da nucleação na superfície seguida pelo crescimento dentro do líquido. Atualmente, é difícil defender um mecanismo ou outro, já que os dados experimentais ainda são insuficientes para tal. Isso se justifica, pois fazem por volta de apenas 10 anos que esta técnica tem sido aplicada em substratos líquidos visando a síntese de NPs coloidais. Somente com o avanço científico na área (por meio de técnicas de estudo *in situ*) algumas perguntas, hoje abertas, serão discutidas e resolvidas. No entanto, este trabalho aponta que o mecanismo de formação das NPs depende não somente da configuração e composição química da superfície dos líquidos usados como substrato como também das propriedades físicas e químicas dos átomos depositados. Quando a interação átomos depositados/líquido foi tal que os clusters iniciais não foram estabilizados contra o crescimento nos estágios iniciais, ocorreu a formação de um filme fino metálico na superfície do líquido. Isso foi observado para óleos de baixa coordenação, como o óleo de canola e o triglicerídeo caprílico/cáprico. No entanto, com o aumento da energia cinética dos átomos pelo ajuste da tensão de descarga do plasma, a formação de filmes foi inibida, levando apenas à formação de NPs. Mais do que isso, nas mesmas condições experimentais e no mesmo substrato líquido, o *sputtering* de Ag levou à formação de filmes finos de Ag e o *sputtering* de Au à formação de AuNPs. Logo, a interação metal/líquido mostrou-se um fator extremamente importante neste processo de síntese. Devido à funcionalização de um LI com  $C\equiv N$ , uma forte interação entre os átomos de Au

ejetados do alvo por *sputtering* e a superfície do LI surgiu, tal que, nanodiscos de Au foram obtidos em solução.

Nos procedimentos realizados por ablação a *laser* com a placa de Au não imersa nos LIs, a formação de AuNPs ocorreu na superfície dos LIs e os diâmetros médios assim como a forma das AuNPs foram em sua totalidade dependentes da composição química da superfície dos LIs, conforme visto para o caso do *sputtering*. A ablação a *laser* com o alvo imerso no líquido mostrou, em geral, resultados semelhantes àqueles anteriormente obtidos na literatura, como por exemplo, na água. Porém, sem a necessidade de uso de estabilizantes já que o próprio LI estabiliza as NPs. Em um caso específico, ocorreu a formação de NPs do tipo flor (“*flower-like*”) o que foi correlacionado com a baixa habilidade de coordenação do ânion do LI. Este método mostra muito promissor para a síntese em grande escala e de baixo custo.

Conforme mostrado no texto, estes métodos abrem novas possibilidades de síntese de nanomateriais sem o uso de agentes redutores, protetores, surfactantes ou solventes. Além disso, em nenhuma parte da síntese são gerados resíduos químicos. O uso de óleos vegetais se mostrou uma das grandes novidades do trabalho, uma vez que a partir disso foi possível a síntese de sistemas nanoparticulados totalmente biocompatíveis e limpos. O uso destes métodos de síntese não se limita somente aos metais usados, mas podem ser facilmente estendidos para a produção de NPs semicondutoras ou magnéticas, por exemplo, dependendo da aplicação desejada.

Assim, novas perspectivas são abertas ao término deste projeto, como por exemplo, a produção de NPs magnéticas visando aplicações tais como fluidos magnéticos e reações de Fischer-Tropsch e ainda na preparação de nanocarregadores para aplicações biomédicas. Ou ainda, a síntese de NPs semicondutoras para a eletrônica, etc. Como dito anteriormente, experimentos *in situ* devem ser planejados de forma que o conteúdo científico experimental aumente, e a partir daí, seja então possível o desenvolvimento de um modelo de crescimento de NPs por *sputtering* em líquidos.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Gelesky *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4588 (2005).
- [2] K. Richter, A. Birkner, and A.-V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2431 (2010).
- [3] H. Wender *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11764 (2010).
- [4] J. Blackman, *Metallic Nanoparticles* (Elsevier, London, 2008), Vol. 5.
- [5] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147** (1857).
- [6] J. Dupont, and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1780 (2010).
- [7] H. Wender *et al.*, *Chem. Commun.* **46**, 7019 (2010).
- [8] V. K. LaMer, and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
- [9] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [10] J. E. Millstone *et al.*, *Small* **5**, 646 (2009).
- [11] C. Burda *et al.*, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
- [12] J. D. Aiken, and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **145**, 1 (1999).
- [13] J. D. Aiken, Y. Lin, and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **114**, 29 (1996).
- [14] G. S. Fonseca, (Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005).
- [15] C. Pan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7584 (2001).
- [16] J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **102**, 3667 (2002).
- [17] K. R. J. Lovelock *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 5158 (2010).
- [18] T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- [19] C. E. Song, *Chem. Commun.*, 1033 (2004).
- [20] R. A. Reich *et al.*, *Lubr. Eng.* **59**, 16 (2003).
- [21] R. F. de Souza *et al.*, *Electrochem. Commun.* **5**, 728 (2003).
- [22] M. Gorlov, and L. Kloo, *Dalton Trans.*, 2655 (2008).
- [23] R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, and K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.*, 1544 (2001).

- [24] J. Dupont *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 4228 (2002).
- [25] F. Endres, and S. Z. El Abedin, Chem. Commun., 892 (2002).
- [26] P. M. Silva, (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009).
- [27] J. Dupont, J. Braz. Chem. Soc. **15**, 341 (2004).
- [28] B. A. D. Neto *et al.*, Angewandte Chemie (International ed. in English) **45**, 7251 (2006).
- [29] J. Dupont, and P. A. Z. Suarez, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2441 (2006).
- [30] J. Lopes, and A. A. H. Padua, J. Phys. Chem. B **110**, 3330 (2006).
- [31] R. F. Souza *et al.*, Journal of Physics Condensed Matter **20**, 155102 (2008).
- [32] C. Vollmer, and C. Janiak, Coord. Chem. Rev. doi:10.1016/j.ccr.2011.03.005 (2011).
- [33] C. W. Scheeren *et al.*, J. Phys. Chem. B **110**, 13011 (2006).
- [34] G. S. Fonseca *et al.*, J. Colloid Interface Sci. **301**, 193 (2006).
- [35] P. Migowski *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics **9**, 4814 (2007).
- [36] T. Gutel *et al.*, J. Mater. Chem. **17**, 3290 (2007).
- [37] E. Redel, R. Thomann, and C. Janiak, Inorg. Chem. **47**, 14 (2008).
- [38] E. Redel, R. Thomann, and C. Janiak, Chem. Commun., 1789 (2008).
- [39] T. Gutel *et al.*, J. Mater. Chem. **19**, 3624 (2009).
- [40] P. Migowski *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 6826 (2010).
- [41] L. S. Ott *et al.*, Inorg. Chem. **46**, 10335 (2007).
- [42] C. Aliaga, C. S. Santos, and S. Baldelli, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3683 (2007).
- [43] S. Rivera-Rubero, and S. Baldelli, J. Phys. Chem. B **110**, 4756 (2006).
- [44] C. S. Santos, and S. Baldelli, J. Phys. Chem. B **113**, 923 (2009).
- [45] C. S. Santos, and S. Baldelli, Chem. Soc. Rev. **39**, 2136 (2010).
- [46] V. Lockett *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1330 (2008).
- [47] K. R. J. Lovelock *et al.*, J. Phys. Chem. B **113**, 2854 (2009).
- [48] S. Caporali, U. Bardi, and A. Lavacchi, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **151**, 4 (2006).
- [49] S. Krischok *et al.*, J. Phys. Chem. B **111**, 4801 (2007).

- [50] R. M. Lynden-Bell, and M. Del Popolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 949 (2006).
- [51] C. Kolbeck *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 8682 (2009).
- [52] S. Rivera-Rubero, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4756 (2006).
- [53] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, (William Andrew, Inc., United States, 2004).
- [54] L. V. Govor *et al.*, *PhRvE* **71**, 051603 (2005).
- [55] K. Richter, A. Birkner, and A. V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7105 (2011).
- [56] D. Perez, and L. J. Lewis, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255504 (2002).
- [57] B. Kumar, and R. K. Thareja, *J. Appl. Phys.* **108**, 064906 (2010).
- [58] F. Mafune *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9111 (2000).
- [59] A. V. Kabashin, and M. Meunier, *J. Appl. Phys.* **94**, 7941 (2003).
- [60] M. Sobhan *et al.*, *J. Nanopart. Res.* **12**, 2831 (2010).
- [61] K. Wasa, and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications* (Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1992).
- [62] K.-Y. Chan, and B.-S. Teo, *J. Mater. Sci.* **40**, 5971 (2005).
- [63] P. Gao *et al.*, *Thin Solid Films* **377-378**, 557 (2000).
- [64] G. X. Ye *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 14754 (1996).
- [65] H. L. Ge *et al.*, *J. Appl. Phys.* **82**, 5469 (1997).
- [66] M. Wagener, and B. Günther, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 41 (1999).
- [67] E. F. Borra *et al.*, *Nature* **447**, 979 (2007).
- [68] T. Torimoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243117 (2006).
- [69] K. I. Okazaki *et al.*, *Chem. Commun.*, 691 (2008).
- [70] T. Suzuki *et al.*, *Electrochemistry* **77**, 636 (2009).
- [71] Y. Hatakeyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3917 (2009).
- [72] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11098 (2010).
- [73] M. Bechelany *et al.*, *Crystal Growth & Design* **10**, 587 (2010).
- [74] E. Redel, R. Thomann, and C. Janiak, *Inorg. Chem.* **47**, 14 (2007).
- [75] T. Suzuki *et al.*, *Chem. Mater.* **22**, 5209 (2010).

- [76] E. C. da Silva *et al.*, *J. Nanopart. Res.* **10**, 201 (2008).
- [77] H. Wender *et al.*, Patente, Processo de Síntese de Nanopartículas por Deposição Física de Vapor em Óleos e Derivados e Produto Obtido - Brasil, 2010).
- [78] H. Wender *et al.*, *Nanoscale* **3**, 1240 (2011).
- [79] P. A. Z. Suarez *et al.*, *Polyhedron* **15**, 1217 (1996).
- [80] C. C. Cassol *et al.*, *Adv. Synth. Catal.* **348**, 243 (2006).
- [81] D. Zhao *et al.*, *Inorg. Chem.* **43**, 2197 (2004).
- [82] L. P. Cavalcanti *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4541 (2004).
- [83] A. Guinier, and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays* (Wiley, New York, 1955).
- [84] O. Glatter, and O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering* (Academic Press, London, 1982).
- [85] J. Polte *et al.*, *ACS Nano* **4**, 1076 (2010).
- [86] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip* (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).
- [87] K. Okazaki *et al.*, *Chem. Lett.* **38**, 330 (2009).
- [88] T. Tsuda *et al.*, *Electrochemistry* **77**, 693 (2009).
- [89] C. Kolbeck *et al.*, *Langmuir* **24**, 9500 (2008).
- [90] C. Waring *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 429 (2010).
- [91] B. L. Bhargava, and S. Balasubramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10073 (2006).
- [92] P. Mulvaney, *Langmuir* **12**, 788 (1996).
- [93] G. B. Dutt, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8971 (2010).
- [94] Q. S. Liu *et al.*, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2586 (2010).
- [95] K. L. Kelly *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2002).
- [96] J. Fink *et al.*, *Chem. Mater.* **10**, 922 (1998).
- [97] T. Torimoto *et al.*, *Adv. Mater.* **22**, 1196 (2010).
- [98] J. K. Percus, and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [99] B. W. Goodfellow *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **115**, 6397 (2011).



- [100] S. J. Yu, and Y. J. Zhang, *Surf. Rev. Lett.* **15**, 525 (2008).
- [101] S. J. Yu *et al.*, *Surf. Rev. Lett.* **13**, 779 (2006).
- [102] S. J. Yu, Y. J. Zhang, and M. G. Chen, *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 997 (2010).
- [103] S. J. Yu *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 909 (2009).
- [104] Y. J. Zhang, and S. J. Yu, *Int. J. Mod. Phys. B* **23**, 3147 (2009).
- [105] R. V. Stuart, and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **35**, 1819 (1964).
- [106] Y. Kimura *et al.*, *Chem. Lett.* **36**, 1130 (2007).
- [107] J.-P. Sylvestre *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16864 (2004).
- [108] H. Itoh, K. Naka, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3026 (2004).
- [109] M. S. Bakshi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 10921 (2009).
- [110] A. K. Das, and C. R. Raj, *J. Electroanal. Chem.* **638**, 189 (2010).
- [111] P. V. Kamat, M. Flumiani, and G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3123 (1998).
- [112] F. Giammanco *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **114**, 3354 (2010).
- [113] G. Schmid, *Endvr* **14**, 172 (1990).
- [114] A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin, *Chem. Rev.* **102**, 3757 (2002).
- [115] N. L. Rosi, and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **105**, 1547 (2005).
- [116] M. Bardaji *et al.*, *Chem. Commun.*, 598 (2002).
- [117] P. Dash, and R. W. J. Scott, *Chem. Commun.*, 812 (2009).
- [118] E. Redel *et al.*, *Chem. Commun.* **46**, 1159.
- [119] D. B. Zhao *et al.*, *Small* **2**, 879 (2006).
- [120] R. G. Binder *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **39**, 513 (1962).
- [121] A. Kumar *et al.*, *Nature Materials* **7**, 236 (2008).
- [122] C. Burda *et al.*, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
- [123] G. X. Ye *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **13**, 772 (1996).
- [124] C. M. Feng *et al.*, *Thin Solid Films* **342**, 30 (1999).
- [125] J. S. Jin, A. G. Xia, and G. X. Ye, *AcPSn* **51**, 2144 (2002).
- [126] M. Wagener, and B. Gunther, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **111**, 78 (1998).
- [127] M. Wagener, and B. Gunther, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 41 (1999).

- [128] Q. L. Ye *et al.*, Chin. Phys. Lett. **20**, 1109 (2003).
- [129] G.-X. Ye *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 622 (1998).