

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS**

MARLON SCHMIDT RIBEIRO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO FOTOQUÍMICO:
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CITRATO DE SÓDIO E ADIÇÃO DE PVP NAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS**

**PONTA GROSSA
2023**

MARLON SCHMIDT RIBEIRO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO FOTOQUÍMICO:
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CITRATO DE SÓDIO E ADIÇÃO DE PVP NAS
PROPRIEDADES TERMO-ÓPTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências/Física

Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez

**Ponta Grossa
2023**

R484 Ribeiro, Marlon Schmidt
 Síntese de nanopartículas de Prata por método fotoquímico: efeito da
concentração de Citrato de Sódio e adição de PVP nas propriedades termo-
ópticas / Marlon Schmidt Ribeiro. Ponta Grossa, 2023.
 94 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez.

 1. Nanopartículas de prata. 2. Síntese fotoquímica. 3. Automodulação de
fase. I. Gómez, Sergio Leonardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Física. III.T.


CDD: 530.1

TERMO DE APROVAÇÃO

MARLON SCHMIDT RIBEIRO


SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR MÉTODO FOTOQUÍMICO: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CITRATO DE SÓDIO E ADIÇÃO DE PVP NAS PROPRIEDADES TERMO-OPTICAS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:


Documento assinado digitalmente
 **SERGIO LEONARDO GOMEZ**
Data: 22/09/2023 08:32:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador

Dr. Sergio Leonardo Gómez – UEPG– Presidente

Documento assinado digitalmente
 **ANDRESSA NOVATSKI**
Data: 21/09/2023 15:57:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Andressa Novatski– UEPG- Titular

Documento assinado digitalmente
 **ROMEU MIQUEIAS SZMOSKI**
Data: 20/09/2023 22:38:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Romeu Miquéias Szmoski– UTFPR-PG – Titular

Ponta Grossa, 6 de setembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente meu orientador, Prof. Dr. Sergio Gómez, pela imensa paciência que teve comigo ao longo de todo o caminho. Desde o primeiro ano de graduação até hoje me ajudando, dando apoio e ensinando com toda a paciência do mundo.

Quero agradecer também aos meus amigos e colegas de profissão pela parceria todos esses anos.

Quero agradecer imensamente à minha família e amigos próximos, meu pai, minha mãe e irmãos, que estiveram comigo e me deram todo o apoio do mundo para encontrar de novo a paixão em fazer o que eu tanto gosto.

Gostaria de agradecer todo o apoio financeiro do CNPq e a Fundação Araucária, também o INCT-FCx, a SETI e o ClabMu da UEPG.

Um agradecimento especial ao Felipe, que me ajudou na parte visual desse trabalho, e a Karen por todas as discussões e ajuda sobre o tema.

RESUMO

O estudo de nanopartículas (NPs) metálicas é de grande interesse tanto científico quanto tecnológico devido às suas propriedades únicas relacionadas ao Plasmon de Superfície Localizado (LSP, da sigla em inglês), assim uma atenção especial é dada à síntese pois é necessário ter controle sobre a forma e o tamanho das NPs. Neste trabalho, foi estudado a síntese de nanopartículas de prata (NPAs) através do método fotoquímico. Este método consiste na absorção de fótons em um composto fotoquimicamente ativo que induz a redução dos íons metálicos. Para a obtenção de NPAs, foi utilizada uma solução de 1mMol de AgNO_3 como precursor, citrato de sódio como agente redutor, Polivinilpirrolidona (PVP) como agente surfactante e exposta sob a luz de um LED de alta potência. Alguns parâmetros foram alterados para diferentes sínteses, sendo eles o comprimento de onda da luz incidente do LED, a quantidade e concentração de citrato de sódio e PVP e o tempo de exposição à luz LED. Após a síntese, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis para verificar a formação das NPs, medidas de Espalhamento da Luz Dinâmica (DLS, da sigla em inglês) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, da sigla em inglês) para verificar o tamanho das NPs e medidas de Potencial Zeta para verificar a estabilidade das NPs. Foi observado que com o aumento da quantidade de citrato de sódio, o pico de absorção referente à ressonância de Plasmon na região do UV-Vis aumentou e o tamanho médio das NPs diminuiu. Com a adição de PVP, o pico de absorção referente à ressonância de Plasmon diminuiu assim como o tamanho médio. Com as mudanças nos comprimentos de onda da luz incidente dos LEDs, as amostras feitas com o LED Ultravioleta (UV) mostraram um pico de absorção muito maior do que as amostras feitas com comprimentos de onda maiores. Além disso, foram realizados também medidas de Automodulação Espacial de Fase (SSPM, da sigla em inglês), para as diferentes sínteses para estudar as propriedades não lineares das NPs. Sínteses com maiores quantidades de citrato e PVP, apresentando um comportamento óptico não linear menor.

Palavras-chave: nanopartículas de prata; síntese fotoquímica; automodulação espacial de fase.

ABSTRACT

The study of metallic nanoparticles (NPs) is of significant scientific and technological interest due to their unique properties associated with Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). Therefore, special attention is given to synthesis as it is necessary to have control over the shape and size of the NPs. In this work, the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) through the photochemical method was investigated. This method involves the absorption of photons in a photochemically active compound that induces the reduction of metal ions. To obtain AgNPs, a solution of 1mMol of $AgNO_3$ was used as a precursor, sodium citrate as a reducing agent, Polyvinylpyrrolidone (PVP) as a surfactant, and exposed to the light of an LED. Several parameters were altered for different syntheses, including the incident LED wavelength, the quantity and concentration of sodium citrate and PVP, and the LED light exposure time. After synthesis, UV-Vis spectroscopy measurements were conducted to verify NP formation, Dynamic Light Scattering (DLS) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were employed to assess NP size, and Zeta Potential measurements were performed to examine NP stability. It was observed that with an increase in the quantity of sodium citrate, the absorption peak corresponding to the Plasmon resonance in the UV-Vis region increased, and the average NP size decreased. Conversely, the addition of PVP resulted in a decrease in the Plasmon resonance absorption peak. When altering the incident LED wavelengths, samples prepared with Ultraviolet (UV) LED exhibited a significantly higher absorption peak than samples prepared with other wavelengths. Additionally, Spatial Self-Phase Modulation (SSPM) measurements were carried out for the different syntheses to study the nonlinear properties of the NPs. Syntheses with higher amounts of citrate and PVP exhibited reduced nonlinear optical behavior.

Keywords: Silver Nanoparticles; Photochemical synthesis; Spatial Self-Phase Modulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ilustração de uma síntese fotoquímica na formação de NPs nos diferentes métodos <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i>	18
Figura 2.2 – Diagrama de energia livre para a nucleação. ΔG_V e ΔG_S representam o primeiro e o segundo termo da equação 2.1, respectivamente. O gráfico apresenta um máximo de energia livre ΔG no raio crítico, r_c	20
Figura 2.3 – Representação do ângulo de contato ϑ de um núcleo heterogêneo se formando em uma superfície.	21
Figura 2.4 – Esquema da mudança morfológica das sementes de NPAg utilizando diferentes comprimentos de onda.....	25
Figura 2.5 – Onda Gaussiana de amplitude ω e altura E_0	34
Figura 2.6 – Representação de um feixe gaussiano após passar por uma lente convergente. As linhas mais finas representam a frente de onda. No centro está a cintura do feixe, localizado no foco ($z = 0$), com a curvatura $R \rightarrow \infty$	35
Figura 2.7 – Propagação de uma onda esférica de raio de curvatura $R(z)$	36
Figura 2.8 – Propagação de uma onda Gaussiana, de origem na cintura do feixe, até o campo distante.....	38
Figura 2.9 – Partícula esférica homogênea de raio d , imersa em um campo eletromagnético E_0	45
Figura 3.1 – Arranjo experimental utilizado para a síntese das nanopartículas de prata. As legendas indicam os itens no aparato.	60
Figura 3.2 – Arranjo experimental utilizado para a caracterização das nanopartículas através do método de Automodulação Espacial de Fase. O arranjo consiste em um Laser gaussiano de 532 nm, uma cubeta de quartzo de 10 mm (S), uma lente convergente com distância focal, f , de 10 cm (L) e um anteparo (Σ).	61
Figura 4.1 – Valores de absorção referente à ressonância de Plasmon para as medidas de espectroscopia de UV-Vis da solução de NPAs para diferentes concentrações. As porcentagens representam a concentração das soluções.....	63
Figura 4.2 – Valores referentes ao pico de absorção da ressonância de Plasmon em função da concentração das amostras de NPAs. Um ajuste linear foi realizado para encontrar os valores de concentração para diferentes valores de absorção para essa mesma amostra.	64
Figura 4.3 – Valores referentes à absorção da ressonância de Plasmon na região UV-Vis das NPAs em função do tempo de exposição sob fonte de luz LED UV. As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas para as sínteses de 10, 30 e 80 minutos.....	65

Figura 4.4 – Valores referentes ao pico de absorção da ressonância de Plasmon das NPAGs em função do tempo de exposição sob fonte de luz LED UV. As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas para os tempos de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos.....	66
Figura 4.5 – Tamanho médio das NPAGs, obtidos através da medida de DLS, <i>versus</i> o tempo de exposição à luz LED UV	68
Figura 4.6 – Absorção <i>versus</i> a cor (comprimento de onda) do LED utilizado. Como o pico de absorção para o LED UV foi muito maior que os demais, a figura foi separada em duas escalas para melhor visualização. A escala da direita é referente à absorção do LED UV, e a escala da esquerda é referente as demais. Todas as sínteses foram realizadas com a mesma quantidade de citrato de sódio e o mesmo tempo de exposição.....	69
Figura 4.7 – Absorção das amostras de AgNP mudando a quantidade de citrato de sódio.	71
Figura 4.8 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,15 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV	72
Figura 4.9 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,3 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV	73
Figura 4.10–Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,7 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV	73
Figura 4.11–Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 1 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.	73
Figura 4.12–Absorção das amostras de AgNP mudando a concentração da solução de citrato de sódio, com exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.....	74
Figura 4.13–Absorção das amostras de AgNP com diferentes concentrações de citrato de sódio, com tempo de síntese de 1 hora sob a luz LED UV	75
Figura 4.14–Valores referentes à absorção da ressonância de Plasmon na região UV-Vis das NPAGs com diferentes valores de PVP. A síntese realizada sem a adição de PVP apresentou o maior pico de absorção. O pico de absorção das medidas de espectroscopia de UV-Vis diminuem conforme a quantidade de PVP é aumentada.	76
Figura 4.15–Ajuste da Intensidade (mA) x Potência (mW) do Laser utilizado. Os dados da potência foram obtidos utilizando um Wattímetro. O ajuste linear foi utilizado para obter diretamente os valores de potência para as medidas subsequentes.	77
Figura 4.16–Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 0,75% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.....	78

Figura 4.17–Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,25% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.....	79
Figura 4.18–Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,5% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.....	79
Figura 4.19–Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,75% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.....	80
Figura 4.20–Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 2% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.....	80
Figura 4.21–Valores obtidos para a síntese sem a utilização de PVP, com tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV. Ajuste linear realizado para a obtenção do índice de refração não linear	82
Figura 4.22–Valores obtidos para a síntese contendo 0,165g de PVP, com tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV. Ajuste linear realizado para a obtenção do índice de refração não linear	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores do tamanho médio das NPAGs, obtidas através da medida de DLS, e Potencial Zeta em função do tempo de exposição à luz LED UV.....	67
Tabela 2 – Tabela do tamanho médio e potencial Zeta em função do comprimento de onda do LED utilizado na síntese.....	70
Tabela 3 – Razão entre a quantidade de massa de citrato de sódio e $AgNO_3$ utilizada em cada síntese.....	72
Tabela 4 – Valores do índice de refração linear obtidos através do refratômetro de Abbe da amostra em temperatura ambiente. Valores do Ajuste Linear realizado nas amostras, e do índice de refração não linear, n_2 , obtido através da equação 2.150.	81
Tabela 5 – Valores do índice de refração linear obtidos através do refratômetro de Abbe da amostra em temperatura ambiente. Valores do Ajuste Linear realizado nas amostras, e do índice de refração não linear, n_2 , obtido através da equação 2.150.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LSP	Localized Surface Plasmon (Plasmon de Superfície Localizado)
LED	Light Emitting Diode
UV	Ultravioleta
PVP	Polivinilpirrolidona
DLS	Dynamic Light Scattering (Espalhamento da Luz Dinâmica)
ELS	Electrophoretic Light Scattering (Espalhamento de luz eletroforético)
UV-Vis	Espectroscopia de UV-Vis
TEM	Transmission Electronic Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
AgNO ₃	Nitrato de Prata
NaBH ₄	Borohidreto de Sódio
mMol	Milimol
NPAg	Nanopartículas de Prata
NPs	Nanopartículas
TCN	Teoria Clássica da Nucleação
PLD	Pulsed Laser Deposition (Deposição por Laser Pulsado)
TEM ₀₀	Transverse Mode (Modo Transveral)
LSW	Teoria de Lifshitz-Slyozov-Wagner
MLSW	Teoria de Ardell
BW	Teoria de Brailsford-Wynblatt
LSEM	Teoria de Davies-Nash-Stevens
TM	Teoria de Tsumaraya-Miyata
ETK	Teoria de Enomoto-Tokuyama-Kawasaki
VG	Teoria de Voorhees-Glicksman
CA	Efeito Kerr de Absorção
MKS	Sistema de unidades Metro, Kilômetro, Segundo
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
C-Labmu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
UFPR	Universidade Federal do Paraná
ml	mililitro

g	grama
m	metro
nm	nanometro
μm	micrometro
W	Watts
mW	miliwatts
mA	miliamperes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivos Específicos	16
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
2.1	SÍNTESE DAS NPs.....	17
2.1.1	Nucleação.....	18
2.1.2	Crescimento	22
2.1.3	Método Fotoquímico.....	24
2.1.4	Citrato de Sódio e PVP na Redução	25
2.2	FEIXE GAUSSIANO	28
2.3	PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS	41
2.3.1	Teoria de mie para partículas esféricas.....	41
2.3.1.1	Partículas não esféricas.....	44
2.3.2	Plasmon Localizado De Superfície.....	44
2.4	ÓPTICA NÃO LINEAR	48
2.4.1	Efeito Kerr.....	49
2.5	FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS	52
2.5.1	Automodulação Espacial De Fase	53
2.6	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	56
2.6.1	Espectroscopia De Absorção De Uv-Vis.....	56
2.6.2	Despalhamento Da Luz Dinâmica E Potencial Zeta.....	56
2.6.3	Microscopia Eletrônica De Transmissão.....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	59
3.1.1	Materiais Utilizados.....	59
3.1.2	Síntese Das Nanopartículas De Prata Através Do Mé- Todo Fotoquímico.....	59
3.1.3	Medidas De Caracterização	60
3.2	MEDIDAS DE AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE	61
3.2.1	Materiais Utilizados.....	61
3.2.2	Procedimento Experimental Para As Medidas De Au- Tomodulação Espacial De Fase	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	SÍNTESE FOTOQUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	63
4.1.1	Lei De Beer-Lambert	63

4.1.2	Influência Dos Parâmetros Na Síntese Fotoquímica Das Nanopartículas De Prata	65
4.1.2.1	Tempo De Exposição À Fonte De Luz Led	65
4.1.2.2	Comprimento De Onda Da Fonte De Luz Led.....	69
4.1.2.3	Quantidade De Citrato De Sódio Utilizada.....	71
4.1.2.4	Quantidade De Pvp Utilizada	76
4.1.3	Influência Dos Parâmetros Nas Medidas De Automo- Dulação Espacial De Fase	77
4.1.3.1	Quantidade De Citrato De Sódio Utilizada.....	78
4.1.3.2	Quantidade De Pvp Utilizada	82
5	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS.....	87
	APÊNDICE A LEI DE BEER-LAMBERT	94
	APÊNDICE B TRABALHOS PUBLICADOS.....	95

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas metálicas são partículas de tamanho nanométrico ($10^{-9}m$), compostas por metais ou ligas metálicas. Elas apresentam propriedades únicas, devido ao tamanho reduzido de suas dimensões, como alta absorção e espalhamento da luz com espectro visível e o Plasmon de Superfície Localizado, que as diferem dos materiais metálicos convencionais.

Há um grande interesse pelo estudo dessas nanopartículas, devido a suas aplicações em vários campos, incluindo a biosensores [1], eletrônica, catalisador, dispositivos de imagens e terapias fotodinâmicas [2, 3]. Por exemplo, as nanopartículas de ouro são amplamente utilizadas na medicina devido a sua biocompatibilidade, enquanto que as nanopartículas de prata têm aplicações como agentes antimicrobianos [4].

Nanopartículas de prata podem ser usadas como agentes antimicrobianos em várias aplicações como em curativos para tratar feridas e prevenir infecções [5]. Além disso, elas também podem ser usadas em embalagens de alimentos para prolongar a vida útil dos alimentos, reduzir a contaminação bacteriana e melhorar a segurança alimentar [6].

De acordo com um estudo de Maynard *et. al.* [7], a toxicidade das nanopartículas de prata depende de sua forma, tamanho, superfície, concentração e interação com o meio ambiente. Por esta razão, é importante avaliar cuidadosamente o uso de nanopartículas de prata para minimizar seus impactos negativos e maximizar seus benefícios. A síntese controlada de nanopartículas permite a produção de partículas com tamanhos, formas e propriedades específicas, o que é essencial para sua aplicação em vários campos [4]. A pesquisa na área da síntese de nanopartículas também é importante para a compreensão dos processos envolvidos na formação de partículas e para o desenvolvimento de novos métodos de síntese mais eficientes e ambientalmente amigáveis.

Existem vários métodos para sintetizar nanopartículas de prata, cada um com suas próprias vantagens e desvantagens. Uma das técnicas de síntese mais comuns é o método químico. Nesse método, a síntese ocorre através da redução química de compostos de metal em solução, levando à formação de nanopartículas do metal correspondente [8].

Uma das principais vantagens da síntese química é a sua capacidade de controlar o tamanho, a forma e as propriedades das nanopartículas através da variação dos parâmetros de síntese, como a concentração dos reagentes, a temperatura, o tempo de reação e a presença de agentes de estabilização [8].

Existem vários métodos diferentes de síntese química de nanopartículas, incluindo a redução química simples, a redução química assistida por micro-ondas, a redução química assistida por ultrassom, a síntese em microemulsão, a síntese em fase gasosa, entre outros [3].

Outra técnica comum é a síntese fotoquímica, que utiliza radiação UV-visível para gerar nanopartículas de prata a partir de precursores de prata. O processo de síntese fotoquímica geralmente começa com a adição de um precursor de prata em uma solução contendo um agente redutor, como o trietanolamina, e um agente estabilizador, como PVP [9]. A síntese fotoquímica pode ser realizada de diversas formas, como por exemplo, utilizando a radiação solar, lâmpadas UV ou LED, além de ser possível realizar o processo tanto em meio aquoso quanto orgânico [10, 11].

Os parâmetros de síntese, como a concentração de reagentes, o tempo de irradiação e a temperatura, têm um papel fundamental na determinação das propriedades das nanopartículas de prata sintetizadas, tais como tamanho, forma, dispersão e estabilidade [10].

Em comparação com outros métodos de síntese, o método fotoquímico apresenta várias vantagens, como a produção de nanopartículas de prata com menor tamanho e distribuição mais homogênea de tamanho, além de ser mais fácil de controlar o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas de prata produzidas [12].

Os fenômenos fototérmicos ocorrem quando um feixe de luz interage com um meio que o absorva, causando um aumento local na temperatura. Nas nanopartículas, esses fenômenos são amplificados devido ao Plasmon de Superfície Localizado [13] o qual é uma oscilação coletiva dos elétrons na superfície de nanoestruturas metálicas [14]. A liberação de calor nas NPs ocorre quando a energia do campo elétrico do feixe de laser é transformada em calor e liberada para o meio, aumentando a temperatura local [15].

A interação de um feixe gaussiano com o meio absorvente causa um aumento específico da temperatura, resultando em um gradiente de índice de refração no material. Esse gradiente leva ao fenômeno da Automodulação Espacial de Fase, que gera anéis de interferência quando um feixe gaussiano incide no material [16].

A Automodulação Espacial de Fase (SSPM, da sigla em inglês), depende do índice de refração não linear do meio, n_2 , e pode ser usada para determiná-lo em nanofluidos. Embora outras técnicas, como a Z-scan, também possam medir o n_2 , a SSPM se destaca por sua simplicidade e precisão. Portanto, a SSPM é uma técnica valiosa para estudar e caracterizar materiais nanofluidos e suas propriedades ópticas não lineares [17, 16].

1.1 OBJETIVOS

Realizar um estudo sobre a síntese de nanopartículas de prata por meio do método fotoquímico, investigando suas propriedades termo-ópticas e o impacto de variáveis de síntese.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Analisar o processo de síntese de nanopartículas de prata pelo método fotoquímico, avaliando o tempo de síntese na quantidade e no tamanho das nanopartículas formadas;
- Examinar a influência do comprimento de onda do LED utilizado na síntese, explorando como diferentes comprimentos de onda afetam as propriedades ópticas e físicas das nanopartículas.
- Investigar os efeitos da adição de diferentes quantidades de citrato de sódio e PVP no tamanho e morfologia das nanopartículas;
- Medir e analisar as propriedades termo-ópticas das nanopartículas de prata, focando especialmente no índice de refração não linear (n_2), através do fenômeno de SSPM para diferentes sínteses.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 SÍNTESE DAS NPs

A fabricação de NPs metálicas pode ser dividida em duas categorias principais: *Bottom-up* e *Top-down* [10]. O método *Top-down* envolve a redução do tamanho de materiais macroscópicos em partículas menores através de técnicas mecânicas, como moagem, corte e trituração. Entre eles, o método de Deposição por Laser Pulsado (PLD, da sigla em inglês) em meio aquoso está entre os mais utilizados [18]. O método consiste em um feixe de laser pulsado de alta energia focalizado em um alvo sólido. A irradiação do laser no material leva a uma fragmentação no metal na forma de NPs, na qual permanece no líquido ao redor do alvo e produz uma solução coloidal. A duração do pulso de laser e a energia determinam a quantidade de partículas formadas [10]. Outra técnica comumente utilizada no método *Top-down* é a moagem de alta energia para produzir NPs. Nessa técnica, a fratura das partículas maiores é realizada através do impacto repetido de bolas de aço em um meio de moagem contendo os materiais a serem reduzidos. Essa técnica permite a produção de NPs com tamanhos precisos e distribuição de tamanho estreita [19].

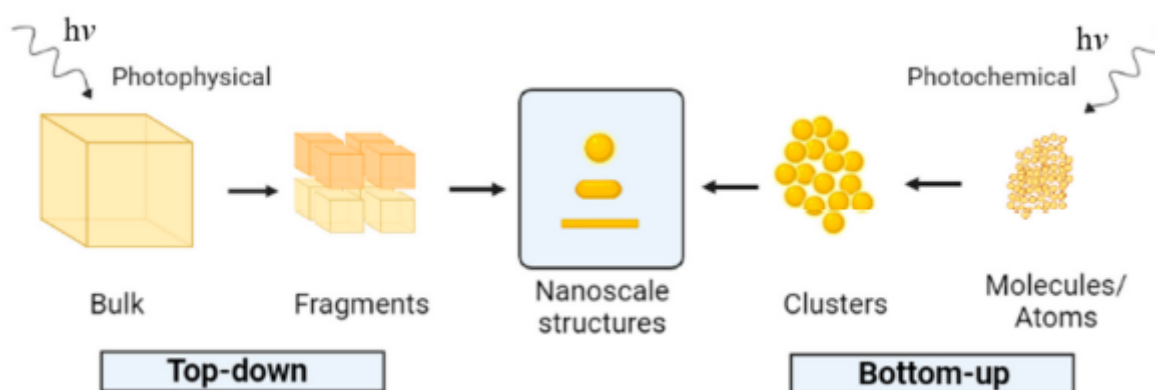
Os métodos *Top-down* de síntese de NPs geralmente envolvem a redução do tamanho de partículas macroscópicas através da quebra mecânica. Durante esse processo, as partículas podem ser submetidas a altas pressões, forças de cisalhamento, fricção e impacto, o que pode levar a deformações plásticas, fraturas e falhas mecânicas nas partículas [10].

Esses danos na superfície das partículas podem ter implicações importantes em suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Por exemplo, podem afetar a área superficial específica, a atividade catalítica, a estabilidade química, a adesão de células biológicas e a toxicidade. Além disso, a superfície das partículas pode se tornar mais reativa e propensa a reações químicas indesejadas, como oxidação, hidrólise ou adsorção de impurezas [20].

Métodos *Bottom-up*, como o utilizado nesse trabalho, partem de átomos ou moléculas para formar os nanomateriais. Dentre os métodos *Bottom-up*, o mais utilizado é o método de redução química, por sua facilidade e utilização de equipamentos simples [22]. Nessa síntese, a formação das NPs é geralmente obtida através da redução de um metal precursor, como o $AgNO_3$, por exemplo, em soluções aquosas ou não aquosas. Os agentes redutores como borohidreto de sódio ($NaBH_4$) ou citrato de sódio, reduzem os íons de prata (Ag^+) e levam à formação de prata metálica (Ag^0). Os átomos de prata posteriormente formam pequenos grupos e eventualmente levam à formação de colóides de partículas de prata [23].

Além disso, existem outros métodos de síntese de NP_{Ag}, como o método de redução

Figura 2.1 – Ilustração de uma síntese fotoquímica na formação de NPs nos diferentes métodos *Top-down* e *Bottom-up*



fonte: [21]

por hidrogênio, o método de eletrodeposição e o método de síntese por pulverização [24]. Cada método tem suas próprias vantagens e desvantagens em termos de eficiência, facilidade de uso e controle da morfologia das NPs produzidas.

Em geral, a escolha do método de síntese depende das características específicas requeridas das NPAg, como tamanho, forma e distribuição de tamanho. A combinação de diferentes técnicas de síntese também é possível para produzir NPAg com características únicas.

Dois processos importantes na formação das NPs na redução química, são a nucleação e o crescimento. Algumas teorias surgiram afim de explicar esses fenômenos, sendo algumas delas a teoria clássica da nucleação (TCN) [25], o mecanismo de LaMer [26], Amadurecimento de Ostwald para o crescimento [27], mecanismo de dois passos de Finke-Watzky, entre outros.

Abaixo estão separados em duas seções algumas das teorias sobre a nucleação e o crescimento das partículas.

2.1.1 Nucleação

A nucleação é o processo pelo qual pequenos núcleos (ou "sementes") são formados e crescem para formar NPs. Durante a síntese de NPAg, a nucleação é iniciada por um processo químico conhecido como reação de precipitação [28].

A teoria que primeiro descreveu a nucleação, foi desenvolvida por R. Becker e W. Döring em 1935 [29] e é amplamente utilizada para entender o processo de nucleação em uma ampla gama de sistemas, incluindo a formação de NPs. Também chamada de Teoria Clássica

da Nucleação (TCN), na teoria de Becker e Döring, a nucleação ocorre através de um processo de barreira de energia. A barreira de energia é a diferença de energia livre entre a fase líquida e uma nova fase sólida. Para que a nucleação ocorra, a energia livre na solução precisa superar a barreira de energia, permitindo que os núcleos se formem e cresçam [28].

A nucleação clássica pode ser dividida em duas partes: a nucleação homogênea, onde o núcleo se forma uniformemente e de maneira espontânea, e a nucleação heterogênea, na qual o núcleo se forma em estruturas heterogêneas como impurezas, grãos, superfícies do recipiente, etc [25].

A energia livre de Gibbs para a nucleação homogênea pode ser escrita da seguinte forma [28]:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma, \quad (2.1)$$

na qual o termo $|\Delta G_V|$ pode ser escrito em função da temperatura T , a constante de Boltzmann k_B , a supersaturação da solução S e o volume molar ν :

$$|\Delta G_V| = \frac{-K_B T \ln(S)}{\nu}. \quad (2.2)$$

A forma mais simples dessa equação tem simetria esférica, onde ΔG é a energia livre do aglomerado de raio r , $|\Delta G_V|$ é a diferença da energia livre por unidade de volume e γ a energia de superfície por unidade de área. O primeiro termo denota à uma energia favorável ao ligamento de um monômero e um aglomerado, e o segundo é o quão infavorável essa ligação é devido ao aumento da energia livre de superfície [28]. Como a energia livre de superfície é sempre positiva e a energia livre do cristal é sempre negativa, é possível encontrar um raio crítico no qual corresponde ao tamanho mínimo em que uma partícula pode sobreviver na solução sem se redissolver. O mesmo ocorre para a energia livre da partícula, onde uma energia livre crítica é necessária para obter partículas estáveis dentro da solução [25]. Para encontrar o raio crítico, basta resolver a equação 2.1, fazendo $dG/dr = 0$, levando a:

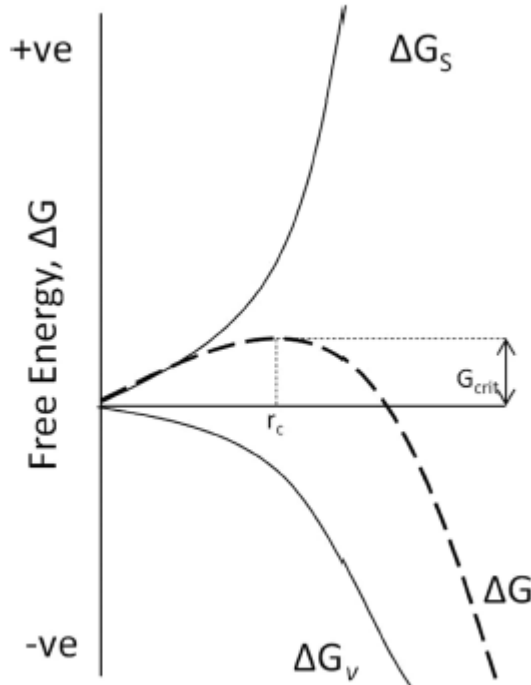
$$\frac{dG}{dr} = \frac{d}{dr} \left(-\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| \right) + \frac{d}{dr} (4\pi r^2 \gamma) = 0, \quad (2.3)$$

$$-4\pi r^2 |\Delta G_V| + 8\pi r \gamma = 0. \quad (2.4)$$

Multiplicando ambos os lados por $1/4\pi r$, e isolando r :

$$r_c = \frac{2\gamma}{|\Delta G_V|}. \quad (2.5)$$

Figura 2.2 – Diagrama de energia livre para a nucleação. ΔG_V e ΔG_S representam o primeiro e o segundo termo da equação 2.1, respectivamente. O gráfico apresenta um máximo de energia livre ΔG no raio crítico, r_c .



Fonte: [25]

Substituindo o r da equação 2.1 pelo r_c da equação 2.5, nos dá a expressão para a energia livre crítica:

$$\Delta G_c = -\frac{4}{3}\pi|\Delta G_V| \left(\frac{2\gamma}{|\Delta G_V|} \right)^3 + 4\pi\gamma \left(\frac{2\gamma}{|\Delta G_V|} \right)^2. \quad (2.6)$$

$$\Delta G_c = -\frac{32\pi\gamma^3}{3|\Delta G_V|^2} + \frac{16\pi\gamma^3}{|\Delta G_V|^2}. \quad (2.7)$$

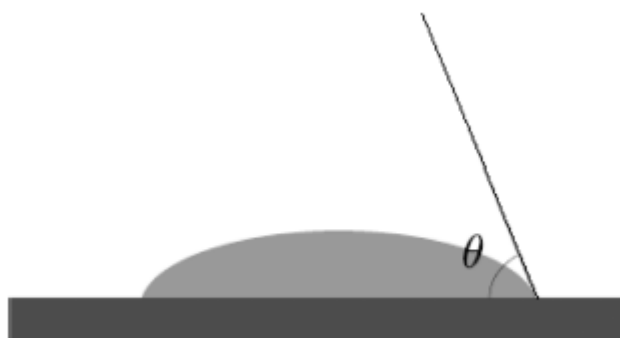
$$\Delta G_c = \frac{16\gamma^3}{3|\Delta G_V|^2}. \quad (2.8)$$

Utilizando a equação de Arrhenius, é possível escrever a taxa de nucleação N durante um tempo t :

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 \nu^2}{3k_B^3 T^3 (\ln(S))^2}\right). \quad (2.10)$$

Figura 2.3 – Representação do ângulo de contato θ de um núcleo heterogêneo se formando em uma superfície.



Fonte: [25]

Na equação 2.10 três parâmetros experimentais podem ser variados, sendo eles a temperatura, supersaturação e a energia livre de superfície.

Ao contrário da nucleação homogênea, na nucleação heterogênea, o núcleo é formado ao redor de corpos estranhos (impurezas, bolhas, gotas, paredes, grãos, etc) [25]. Nesse caso, a energia de superfície efetiva é diminuída, o que diminui a energia de ativação para a formação do núcleo. Por conta disso, a nucleação heterogênea ocorre de maneira mais frequente do que a homogênea [28]. Para levar esse fenômeno em conta, é introduzido um termo de correção na equação de nucleação homogênea, onde a energia livre requerida para a nucleação heterogênea é igual ao produto da energia livre da nucleação homogênea e uma função de um ângulo de contato (figura 2.3)[25]:

$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \Phi \Delta G_{crit}^{homo}, \quad (2.11)$$

sendo Φ um fator que depende do ângulo do núcleo em contato com a superfície onde está se formando, dado por [25]:

$$\Phi = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}. \quad (2.12)$$

Na síntese de NPs pelo modelo clássico, é assumido que os dois tipos de nucleação ocorrem de maneira consecutiva e paralela [28].

LaMer, na década de 50, utilizou o conceito da TCN para explicar a nucleação na síntese de NPs, propondo o conceito de nucleação explosiva [26]. No mecanismo de LaMer, a nucleação e o crescimento das partículas ocorrem de maneira separada. A nucleação pode ser dividida em três etapas. No caso de NPs metálicas, a primeira etapa envolve um acúmulo de monômeros devido à redução, atingindo gradualmente um nível crítico de supersaturação. Além desse ponto, a saturação intensifica, ultrapassando a energia de ativação necessária para a nucleação ocorrer. Isso desencadeia uma rápida auto-nucleação dos monômeros. Na etapa final, devido à nucleação

explosiva, o grau de supersaturação cai abaixo do limiar de ativação da nucleação, marcando o término da fase de nucleação. Essa transição inicia a fase de crescimento das partículas [28].

A teoria de LaMer fornece uma equação para calcular a taxa de nucleação, que é dada por:

$$J = k_1[S]^2[L]^{(1/2)}, \quad (2.13)$$

na qual J é a taxa de nucleação, k_1 é uma constante, $[S]$ é a concentração de moléculas ou íons na solução e $[L]$ é a concentração de moléculas ou íons livres na solução.

2.1.2 Crescimento

O crescimento das NPs durante a síntese pode ocorrer por diferentes mecanismos, como aglomeração, difusão, adsorção, entre outros. Esses mecanismos podem ser influenciados por vários fatores, como a concentração dos reagentes, o tempo de reação, a temperatura, o pH, a presença de agentes redutores e surfactantes, entre outros [28, 30, 31].

Após LaMer propor seu mecanismo de nucleação e crescimento, Reiss desenvolveu um modelo de crescimento conhecido como "Crescimento por difusão". A teoria de crescimento de dispersões coloidais uniformes de Reiss, descreve o crescimento de partículas coloidais uniformes a partir de uma dispersão inicial. Segundo essa teoria, as partículas crescem através da difusão de monômeros, e a taxa de crescimento é proporcional à concentração de monômeros e à probabilidade de colisão entre eles. A teoria considera que as partículas têm tamanho uniforme e que o crescimento diminui à medida que as partículas aumentam de tamanho. Embora seja uma simplificação, a teoria de Reiss permite prever a evolução da distribuição de tamanhos das partículas coloidais ao longo do tempo, mas não leva em conta outros fatores relevantes presentes em sistemas reais como agregação, coalescência e dissolução [32].

Em uma solução supersaturada, efeitos de difusão podem levar a processos de precipitação resultando em uma nucleação e crescimento de grãos em uma nova fase da solução [33]. Devido ao excesso de energia de superfície resultante do tamanho das partículas formadas após a etapa da nucleação, a nova fase não se encontra em equilíbrio termodinâmico. O sistema, portanto, continua a evoluir a um estado onde a energia de superfície é diminuída o tanto quanto é possível [34]. A energia total desse sistema de duas fases, pode ser diminuída com um aumento na escala de tamanho da segunda fase, e portanto, um decréscimo da área superficial total [27]. Esse processo é denominado *Amadurecimento de Ostwald*, ou *Engrossamento* [25, 27, 35].

A força motriz para o *amadurecimento de Ostwald* é a minimização da energia de

superfície do sistema [35]. Para que haja a minimização da energia de superfície, é preciso ocorrer um aumento no tamanho médio das partículas, o qual resulta no desaparecimento de partículas menores [27]. Durante qualquer estágio do engrossamento existe um *raio crítico da partícula*, R^* . Partículas com $R > R^*$ irão crescer enquanto que partículas com $R < R^*$ irão encolher, ou seja, os átomos de partículas menores que o raio crítico fluem para as partículas maiores, aumentando o tamanho médio do sistema [27, 34]. Portanto, o crescimento de uma nanopartícula pode ser descrita da seguinte forma: uma partícula de menor tamanho tende a se desfazer em átomos separados os quais fluem para partículas maiores aumentando ainda mais seu tamanho [35].

A teoria matemática que descreve o amadurecimento de Ostwald foi desenvolvida cerca de 50 anos após a descrição do fenômeno. Inicialmente desenvolvida por Lifshitz e Slyozov (teoria LS) [33], e posteriormente com contribuição de Wagner [36], passou a ser chamado de Teoria LSW. Inicialmente, a teoria LSW desenvolveu um método capaz de fazer previsões quantitativas do comportamento de sistemas de engrossamento sem recorrer à soluções numéricas [34]. Termodinamicamente, o crescimento das partículas se originam de um gradiente de concentração ao redor das partículas causada por uma demanda termodinâmica, *i.e.* a equação de Gibbs-Thomson. Essa equação diz que a concentração na superfície de partículas em equilíbrio é menor em partículas maiores em relação às partículas menores. Os átomos presentes no meio fluem através desse gradiente de concentração, tanto de partículas menores para o meio, quanto do meio para partículas maiores, aumentando o raio médio das partículas [34]. As demais equações que surgem da teoria são a equação cinética, na qual descreve a taxa de crescimento ou encolhimento de uma partícula individual em um dado tamanho; a equação da continuidade que descreve a evolução temporal da função de distribuição do tamanho da partícula; e por fim a equação de conservação da massa [27, 33, 34].

Logo após a publicação da teoria LSW, alguns problemas foram detectados, sendo o maior deles a suposição onde a taxa de engrossamento das partículas era independente do meio ao redor. Porém, foi reconhecido que a interação entre as partículas ocorrem a longas distâncias devido ao grande alcance da natureza Coulombiana do campo difusivo [34]. Essa falha ficou explícita devido a um desacordo entre as medidas teóricas e experimentais a respeito da distribuição de tamanho. Após isso, outras teorias foram desenvolvidas para resolverem esse problema, entre elas: Teoria de Ardell (MLSW) [37]; Teoria de Brailsford-Wynblatt (BW) [38]; Teoria de Davies-Nash-Stevens (LSEM) [39]; Teoria de Tsumaraya-Miyata (TM) [40]; Teoria de Enomoto-Tokuyama-Kawasaki (ETK) [41]; e Teoria de Voorhees-Glicksman (VG) [42, 43].

Os pontos onde essas teorias entram em acordo são: (a) a distribuição do estado estacionário das partículas se desenvolve independentemente da natureza da distribuição inicial das partículas assumida; (b) existe uma relação linear entre o cubo do tamanho médio das partículas e do tempo, onde a inclinação dessa linha é a constante da taxa de crescimento; (c) o aumento da

fração de volume do precipitado causa uma ampliação da distribuição do tamanho de partícula [34]. Essas teorias são as que mais se aproximam da realidade em relação ao problema de *Amadurecimento de Ostwald*, porém, entram em acordo qualitativo apenas quando se trata de fração de volume finito no comportamento de engrossamento de um sistema de duas fases [27].

Um outro processo que pode ocorrer em uma síntese, é o chamado *Amadurecimento de Ostwald Inverso* ou *Amadurecimento Digestivo*. Primeiramente proposto por Klabunde e Sorensen [44], trata-se de um processo pós síntese onde transforma partículas polidispersas em quase monodispersas sem recorrer à separação de tamanhos [45]. No *amadurecimento digestivo* há uma diminuição do tamanho médio das partículas ao longo do tempo. Rizza *et. al.* (2019) observou esse fenômeno na redução de ouro por irradiação de íons [46]. Precipitados maiores voltam a se tornar instáveis com a nucleação e crescimento de precipitados menores. Ocorre então uma reversão do gradiente do potencial químico favorecendo os conjuntos menores de partículas em relação aos maiores, diminuindo o tamanho médio das partículas [46].

Além dos processos citados acima, existem alguns outros mecanismos que descrevem a nucleação e o crescimento de partículas. Um deles é o mecanismo de dois passos de Finke-Watzky, onde a nucleação e o crescimento ocorrem simultaneamente [25].

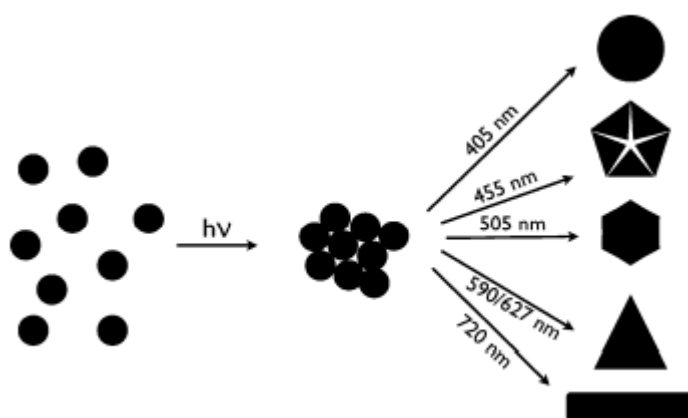
2.1.3 Método Fotoquímico

Um dos métodos químicos que está em grande uso atualmente é o método fotoquímico, devido à sua facilidade e a capacidade de ser aplicado em temperatura ambiente [21]. Além disso, a síntese fotoquímica possui um excelente controle espacial e temporal [47]. A síntese fotoquímica consiste na produção de NPs por reações foto-induzidas, *i. e.*, reações químicas geradas pela absorção de fótons que podem ser no espectro visível, UV, raios X, etc [21].

A síntese fotoquímica começa com a redução do metal precursor do seu estado de valência n^+ , (M^{n+}), até seu estado de zero-valência (M^0), por fotorredução direta ou redução dos íons usando intermediários foto-quimicamente ativos [48]. O átomo metálico forma um centro de nucleação que cresce e agrega com outros centros para dar origem à formação das NPs metálicas [21].

Na fotorredução direta, os íons metálicos M^0 , são obtidos através da excitação direta da fonte metálica (sal metálico ou complexo) [48]. A vantagem desse método em comparação a outros métodos, como o método químico por exemplo, é que não é preciso o uso de agentes redutores para ocorrer a síntese, o que é ambientalmente amigável, e também o excelente controle temporal e espacial, podendo também ser realizada à temperatura ambiente [47].

Figura 2.4 – Esquema da mudança morfológica das sementes de NPAg utilizando diferentes comprimentos de onda.



Fonte: [47]

O processo da síntese fotoquímica de NPAg, utilizando a radiação UV como mediador, é ambientalmente amigável pois pode ser realizado utilizando água como solvente, agentes redutores benignos para o meio ambiente e agentes de cobertura não tóxicos [21].

Huang e Yang (2008), através do método de fotorredução, sintetizaram uma solução de $AgNO_3$ em uma suspensão de argila inorgânica, na qual age como agente estabilizante. A síntese foi feita sob irradiação de um LED UV em função do tempo de exposição. O tamanho médio das NPs obtidas diminuiu com o aumento do tempo de irradiação e a distribuição de tamanho foi estreitada devido à fragmentação das NPs maiores até alcançar um tamanho e distribuição estáveis [49].

A síntese fotoquímica pode ser usada tanto para a formação de NPs esféricas quanto de outros formatos, como mostrado por Stamplecoskie e Scaiano [47]. Em seu trabalho, foi utilizado sementes de NPAg de aproximadamente 3 nm para gerar diferentes estruturas, incluindo esferas maiores assim como dodecaedros, discos e bastões. Essas estruturas foram modificadas utilizando diferentes comprimentos de onda como mostrado na figura 2.4.

Sato-Berrú *et. al.* (2008), estudou a síntese fotoquímica por foto-redução direta utilizando LEDs de diferentes cores. A síntese de $AgNO_3$ com Citrato de sódio foi realizada em temperatura ambiente com os LEDs UV, branco, azul, ciano, verde e laranja em função do tempo de irradiação. Os coloides foram analisados por medidas de UV-Vis. Foi observado que o pico de absorção das amostras de UV-Vis diminuiu com o aumento do comprimento de onda, e a síntese realizada com o LED laranja não apresentou pico de absorção, o que indica a não formação de NPAg [50].

2.1.4 Citrato de Sódio e PVP na Redução

Estabilizantes e agentes de cobertura são de máxima importância na síntese de NPs, pois são usados para controlar a formação das NPs metálicas homogêneas de tamanho e formato desejado, evitam sua aglomeração e aumentam a estabilidade do coloide [18, 51]. A presença de surfactantes em contato com a superfície das partículas, pode estabilizar seu crescimento, e proteger as partículas de sedimentação ou evitar a perda das propriedades de sua superfície [23]. Entre os agentes de cobertura, os polímeros são excelentes para prender e proteger as NPs contra oxidação e coalescência. Além disso, as diferentes estruturas químicas dos polímeros permitem interações específicas com a superfície metálica, causando variações significantes no tamanho e formato das NPs obtidas [21].

O mecanismo de formação das NPs metálicas depende do processo de redução e o tipo de estabilizante também afeta esse mecanismo [52]. Shin *et. al.* (2004), estudando o mecanismo de crescimento de NPAg usando PVP, mostraram que seu crescimento ocorre em três etapas: primeiramente os íons de prata interagem com o PVP; em seguida os átomos de prata próximos se agregam em um curto alcance (NPs primárias); e por fim, as NPs primárias se unem com outras NPs primárias ou interagem com as moléculas de PVP para formar agregados maiores [52].

Além de atuar como agente estabilizante, o citrato de sódio é também amplamente utilizado como agente redutor na síntese de NPAg devido à sua capacidade de reduzir a prata em solução aquosa. O citrato de sódio é um sal de ácido cítrico e tem a capacidade de fornecer íons de hidrogênio na solução, o que ajuda a reduzir a prata em prata metálica [52].

O citrato possui três grupos carboxílicos onde dois deles ligam na prata, deixando o terceiro na superfície da nanopartícula de prata para estabilizar o sistema por repulsão eletrostática. Ou seja, esse terceiro grupo forma uma camada ao redor da nanopartícula causando uma repulsão elétrica nas demais NPs, impedindo a aglomeração [50]. A estabilidade do coloide reduzido por citrato pode ser atribuído pela formação de tal camada durante o processo de redução [53], podendo tornar as NPs estáveis por longos períodos de tempo [54].

Além disso, o citrato é um agente redutor que pode ser foto-oxidado para acetona-1,3-dicarboxilato, assim como para dióxido de carbono induzindo uma transferência elétrica através da sua adsorção na superfície da nanopartícula [50].

A redução com citrato apresenta um crescimento lento do número de NPs formadas, e seu tempo de reação é influenciado pela sua concentração, como mostra um estudo utilizando síntese através do método de Turkevich [55].

O PVP é comumente empregado como um dispersante, capaz de inibir o crescimento

das NPs, pois ele cobre a superfície das NPs impedindo a sua aglomeração, formando então coloides estáveis [22]. A quantidade de PVP como dispersante tem influência sobre o tamanho das NPs, a utilização de uma pequena quantidade de PVP propicia a formação de aglomerados, resultando em uma cobertura parcial das partículas pelo composto. No entanto, o tamanho das NPs aumenta quando há excesso de PVP. Isso indica que o excesso de PVP não reduz o tamanho do coloide [22, 51].

Para obter NPs de menor tamanho, é necessário encontrar um equilíbrio entre a proporção de PVP e $AgNO_3$. Nesse caso, é imprescindível que toda a superfície seja revestida por PVP, afim de evitar a aglomeração das NPs. Nesse caso, toda a superfície da NP é revestida por PVP, evitando sua aglomeração, pois mantém as partículas separadas [22].

2.2 FEIXE GAUSSIANO

O feixe gaussiano é um feixe cujo o perfil de intensidade é representado por uma função gaussiana, e representa também o modo fundamental de um oscilador harmônico (TEM_{00}). No espaço livre, o comportamento espacial de uma onda é determinado pela equação de Helmholtz. Para encontrarmos as características de uma onda gaussiana, usamos a aproximação paraxial, ou seja, assumimos uma onda plana se propagando quase paralelamente na direção z . Isso nos permite escrever uma onda escalar da forma [56]:

$$E(\mathbf{r}) = \Psi(x,y,z)e^{-ikz}, \quad (2.14)$$

Substituímos a equação 2.14 na equação de Helmholtz:

$$\nabla^2 E(r) + k^2 E(r) = 0, \quad (2.15)$$

para obtermos:

$$\nabla^2 (\Psi(x,y,z)e^{-ikz}) + k^2 \Psi(x,y,z)e^{-ikz} = 0. \quad (2.16)$$

Aplicando o Laplaciano temos

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi e^{-ikz} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi e^{-ikz} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi e^{-ikz} + k^2 \Psi e^{-ikz} = 0. \quad (2.17)$$

A derivada parcial em relação à z é:

$$\frac{\partial}{\partial z}\Psi e^{-ikz} = -ik\Psi e^{-ikz} + \left(\frac{\partial}{\partial z}\Psi\right) e^{-ikz},$$

de forma que a segunda derivada é escrita como:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi e^{-ikz} = -ik\Psi(-ik)e^{-ikz} + -ik\left(\frac{\partial}{\partial z}\Psi\right) e^{-ikz} + (-ik)\left(\frac{\partial}{\partial z}\Psi\right) e^{-ikz} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi\right) e^{-ikz},$$

Arrumando os termos:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi e^{-ikz} = \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi\right) e^{-ikz} - 2ik\left(\frac{\partial}{\partial z}\Psi\right) e^{-ikz} - k^2\Psi e^{-ikz}.$$

Isolando a exponencial ficamos com:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi e^{-ikz} = \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi - 2ik\frac{\partial}{\partial z}\Psi - k^2\Psi\right) e^{-ikz}.$$

Dessa forma, podemos reescrever a equação 2.17 como:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi e^{-ikz} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi e^{-ikz} + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi - 2ik\frac{\partial}{\partial z}\Psi - k^2\Psi\right) e^{-ikz} + k^2\Psi e^{-ikz} = 0. \quad (2.18)$$

Como todos os termos estão sendo multiplicados pela exponencial, podemos tirá-la da equação:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi - 2ik\frac{\partial}{\partial z}\Psi - k^2\Psi\right) + k^2\Psi = 0. \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi - 2ik\frac{\partial}{\partial z}\Psi = 0. \quad (2.20)$$

Com a expressão e^{-ikz} fatorado para fora da amplitude de onda $\Psi(x,y,z)$, a dependência remanescente em z da amplitude de onda é causado apenas por efeitos de difração, e em geral, a dependência em z é lento se comparado às outras variações transversais, devido ao comprimento finito do feixe. Isso permite negligenciar o valor de $\partial^2\Psi/\partial z^2$. Assim, a equação de onda escalar resultante vai ser da forma:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi - 2ik\frac{\partial}{\partial z}\Psi = 0, \quad (2.21)$$

e é chamada de *Equação de onda Paraxial*.

Assumimos que a solução da equação 2.21 tem a forma:

$$\Psi = e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} e^{-iP(z)}. \quad (2.22)$$

A princípio, a equação 2.22 não apresenta um comportamento gaussiano, porém, com determinadas especificações dos valores de $Q(z)$ e $P(z)$, a equação assumirá uma forma Gaussiana. Por escolhermos a equação 2.22 como solução da equação 2.21, assumimos implicitamente que a dependência transversal da onda é apenas uma função de $(x^2 + y^2)$, o que resulta na solução de uma onda gaussiana da forma mais simples, isto é, com geometria circular.

Determinamos então as derivadas da equação 2.22. Começando pela derivada em relação à x , temos a primeira derivada:

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} e^{-iP(z)} = -2iQ(z)e^{iP(z)} e^{-iQ(z)(x^2+y^2)}, \quad (2.23)$$

e a segunda derivada:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} e^{-iP(z)} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-2iQ(z)e^{iP(z)} e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} \right], \quad (2.24)$$

arrumando os valores:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = -2iQ(z)\Psi - iQ(z)2xe^{-iP(z)} [-iQ(z)2x\Psi], \quad (2.25)$$

chegamos no resultado:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi = -2iQ(z)\Psi - 4x^2Q(z)^2\Psi. \quad (2.26)$$

De maneira análoga, encontramos que a segunda derivada em relação à y é:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi = -2iQ(z)\Psi - 4y^2Q(z)^2\Psi. \quad (2.27)$$

Agora encontramos a derivada em relação à z :

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = -i \frac{\partial}{\partial z} P(z) e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} e^{-iP(z)} + e^{-iP(z)} \left(-i(x^2 + y^2) \frac{\partial}{\partial z} Q(z) e^{-iQ(z)(x^2+y^2)} \right), \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = -i \frac{\partial P(z)}{\partial z} \Psi - i(x^2 + y^2) \frac{\partial Q(z)}{\partial z} \Psi. \quad (2.29)$$

Com os valores das derivadas, substituímos na equação 2.22:

$$\begin{aligned} & (-2iQ(z)\Psi - 4x^2Q(z)^2\Psi) + (-2iQ(z)\Psi - 4y^2Q(z)^2\Psi) - \\ & - 2ik \left(-i \frac{\partial P(z)}{\partial z} \Psi - i(x^2 + y^2) \frac{\partial Q(z)}{\partial z} \Psi \right) = 0. \quad (2.30) \end{aligned}$$

Rearranjando os valores, a equação 2.30 fica:

$$-4(x^2 + y^2)Q^2\Psi - 4iQ\Psi - 2k\frac{\partial P}{\partial z}\Psi - 2k(x^2 + y^2)\frac{\partial Q}{\partial z}\Psi = 0. \quad (2.31)$$

Multiplicando a equação por $1/2\Psi$, ficamos com:

$$-2(x^2 + y^2)Q^2 - 2iQ - k\frac{\partial P}{\partial z} - k(x^2 + y^2)\frac{\partial Q}{\partial z} = 0. \quad (2.32)$$

Uma outra forma de separar essa equação, é reescrevendo ela da seguinte forma:

$$(x^2 + y^2) \left(-2Q^2 - k\frac{\partial Q}{\partial z} \right) - 2iQ - k\frac{\partial P}{\partial z} = 0. \quad (2.33)$$

Como a onda é contínua, a equação 2.33 deve ser válida para todos os valores de x e y . Dessa forma, podemos igualar os coeficientes das diferentes potências de x e y a zero:

$$2Q^2 + k\frac{\partial Q}{\partial z} = 0. \quad (2.34)$$

$$2iQ - k\frac{\partial P}{\partial z} = 0. \quad (2.35)$$

Fazemos uma mudança de variável:

$$q = \frac{k}{2Q}, \quad (2.36)$$

de forma que podemos escrever:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = \frac{k}{2} \frac{\partial}{\partial z} Q^{-1}. \quad (2.37)$$

Fazemos novamente uma mudança de variável, $u = Q$, e aplicamos a regra da cadeia:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = \frac{k}{2} \frac{\partial}{\partial u} u^{-1} \frac{\partial}{\partial z} u. \quad (2.38)$$

Recuperando a variável, temos:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = -\frac{-k}{2Q^2} \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (2.39)$$

Da equação 2.34, tiramos que $\frac{\partial Q}{\partial z} = -\frac{2Q^2}{k}$, de forma que podemos reescrever a equação 2.39 como:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = -\frac{-k}{2Q^2} \left(-\frac{2Q^2}{k} \right), \quad (2.40)$$

e finalmente:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = 1. \quad (2.41)$$

Da equação 2.35 temos:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{2iQ}{k}. \quad (2.42)$$

Da equação 2.36, temos que $Q = \frac{k}{2q}$. Substituindo na equação acima, ficamos com:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{-i}{q}, \quad (2.43)$$

De forma que quando integramos, obtemos o seguinte resultado:

$$q = q_0 + z. \quad (2.44)$$

Porém, o q_0 tem um valor real, surge com isso uma singularidade em $\frac{\partial Q}{\partial z}$, quando $q_0 = -z_0$, pois da equação 2.39:

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = -\frac{\partial q}{\partial z} 2Q^2, \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = -\frac{\partial q}{\partial z} \frac{2k^2}{4q^2}, \quad (2.46)$$

Quando q_0 assume o valor de $-z_0$, temos:

$$q = -z_0 + z,$$

e:

$$\frac{\partial q}{\partial z} = -z_0,$$

da forma que a equação 2.46 se torna:

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = z_0 \frac{k^2}{z(z - z_0)^2}. \quad (2.47)$$

A singularidade surge quando $z \rightarrow z_0$, implicando em $\frac{\partial Q}{\partial z} \rightarrow \infty$. Para evitar isso, escolhemos a constante de integração q_0 , como sendo puramente imaginária. Exigindo q ser complexo também torna possível interpretar a equação 2.22 como uma onda com distribuição de amplitude Gaussiana.

Com isso, podemos então encontrar as novas propriedades da onda, usando as propriedades antigas.

Começamos substituindo o valor encontrado de q , na equação 2.36 em 2.43:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{-i}{q_0 + z}. \quad (2.48)$$

Integrando essa função, obtemos o resultado:

$$P(z) = -i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right). \quad (2.49)$$

Os resultados encontrados de $P(z)$ e $Q(z)$, podem ser substituídos na equação 2.22, que é a solução encontrada para equação de Helmholtz, produzindo então a solução de onda da equação paraxial de Helmholtz:

$$\Psi = \exp \left\{ -i \left[\frac{k}{2(q_0 + z)} (x^2 + y^2) - i \ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) \right] \right\}, \quad (2.50)$$

como q_0 é imaginário, podemos fazer a seguinte substituição:

$$\ln \left(1 + \frac{z}{q_0} \right) = \ln \left(1 + \frac{-iz}{q'_0} \right),$$

na qual q'_0 é uma quantidade real. Dessa forma, podemos usar a seguinte identidade:

$$\ln(x \pm iy) = \ln \left(\sqrt{x^2 + y^2} \right) \pm i \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right), \quad (2.51)$$

de forma que, fazendo $x = 1$ e $y = \frac{z}{q'_0}$, temos:

$$\ln \left(1 - \frac{iz}{q'_0} \right) = \ln \left(\sqrt{1 + \frac{z^2}{q_0'^2}} \right) - i \tan^{-1} \left(\frac{z}{q'_0} \right), \quad (2.52)$$

o que nos permite reescrever a equação 2.50, como:

$$\Psi = \exp \left\{ -i \left[\frac{k}{2(q_0 + z)} (x^2 + y^2) - i \ln \left(\sqrt{1 + \frac{z^2}{q_0'^2}} \right) - i \tan^{-1} \left(\frac{z}{q'_0} \right) \right] \right\}. \quad (2.53)$$

A parte do logaritmo podemos tirar para fora da exponencial:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{1 + (z/q'_0)^2}} \exp \left\{ -i \left[\frac{k}{2(q_0 + z)} (x^2 + y^2) - i \tan^{-1} \left(\frac{z}{q'_0} \right) \right] \right\}. \quad (2.54)$$

Vamos trabalhar com a quantidade $\frac{k}{2(q_0+z)}$, de forma que ela fique em função do valor positivo q'_0 . Portanto, multiplicamos essa quantidade por $\frac{(z-q_0)}{(z-q_0)}$:

$$\frac{k(z-q_0)}{2(q_0+z)(z-q_0)} = \frac{k(z-q_0)}{2(z^2-q_0^2)},$$

$$\frac{k(z-q_0)}{2(z^2-q_0^2)} = \frac{kz}{2(z^2-q_0^2)} - \frac{kq_0}{2(z^2-q_0^2)}.$$

Como $q_0 = iq'_0$, temos $q_0^2 = -q_0'^2$. De forma que a equação acima fica:

$$\frac{kz}{2(z^2-q_0^2)} - \frac{kq_0}{2(z^2-q_0^2)} = \frac{kz}{2(z^2+q_0'^2)} - \frac{ikq_0'}{2(z^2+q_0'^2)}.$$

Com isso, a equação 2.54 fica:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{1+(z/q'_0)^2}} \exp\left[-\frac{kq'_0(x^2+y^2)}{2(z^2+q_0'^2)}\right] \exp\left[i \tan^{-1} \frac{z}{q'_0} - \frac{ikz(x^2+y^2)}{2(z^2+q_0'^2)}\right]. \quad (2.55)$$

Avaliando a equação 2.55 em $z = 0$, nos permite identificar o significado físico da amplitude de Ψ . Em $z = 0$, a equação se reduz a:

$$\Psi_0 = \exp\left[-\frac{k(x^2+y^2)}{2q_0'}\right]. \quad (2.56)$$

Se compararmos com uma distribuição espacial de amplitude gaussiana, dada por:

$$E = E_0 \exp\left[-\frac{(x^2+y^2)}{\omega^2}\right],$$

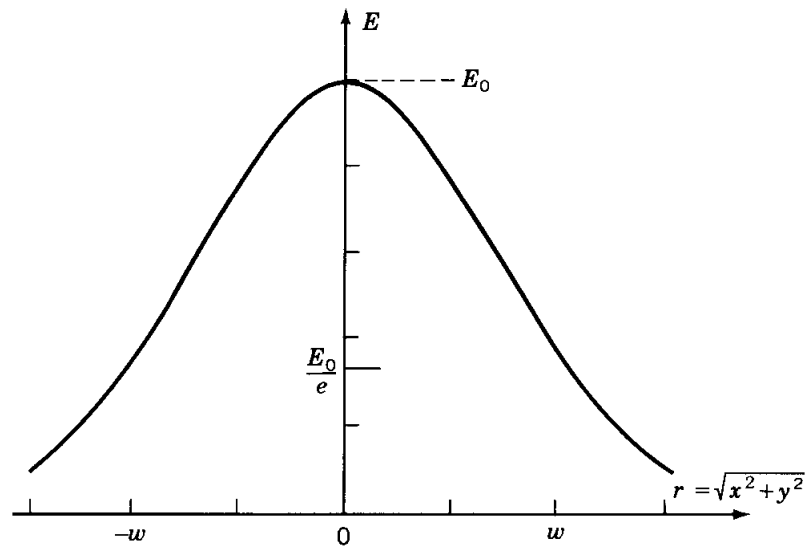
vemos que a equação 2.56 é uma função Gaussiana. Essa comparação demonstra que Ψ pode ser interpretado como uma onda, cuja distribuição de amplitude transversal é uma Gaussiana. O parâmetro ω da distribuição gaussiana é definido como a meia altura da função Gaussiana no ponto onde a amplitude é $1/e$ do seu valor máximo. Definimos $\omega = \omega_0$ como a meia altura mínima da função Gaussiana. Se compararmos Ψ_0 com a função Gaussiana 2.2, vemos que podemos definir uma altura mínima para a onda Gaussiana, em termos de q'_0 , chamado de *cintura mínima do feixe*.

$$\omega_0^2 = \frac{2q_0'}{k}. \quad (2.57)$$

O valor de ω_0 , é definido quando $z = 0$, portanto, o sistema de coordenadas deve ter sua origem no diâmetro mínimo do feixe:

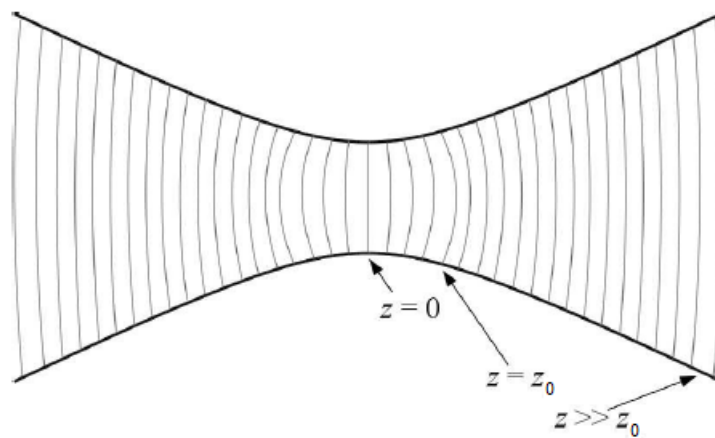
$$q_0' \equiv \frac{k\omega_0^2}{2} = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (2.58)$$

Figura 2.5 – Onda Gaussiana de amplitude ω e altura E_0 .



Fonte: [56]

Figura 2.6 – Representação de um feixe gaussiano após passar por uma lente convergente. As linhas mais finas representam a frente de onda. No centro está a cintura do feixe, localizado no foco ($z = 0$), com a curvatura $R \rightarrow \infty$



Fonte: [56]

A equação 2.58 é geralmente chamada de parâmetro confocal. A constante de integração complexa, $q_0 = iq'_0$, pode ser interpretada como o valor mínimo do parâmetro de tamanho complexo da onda Gaussiana:

$$q_0 = \frac{i\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (2.59)$$

Com essa análise, vemos que a função complexa q é associada com as variáveis do feixe, de forma que sua interpretação física é que, conforme o valor de z aumenta, as variáveis do feixe evoluem. A posição da cintura mínima do feixe, ω_0 , é definida na origem do sistema de coordenadas, e esse valor também é o valor mínimo dos parâmetros do feixe. Da equação 2.44, podemos encontrar o valor de q à uma distância z :

$$q = q_0 + z = q_0 + \frac{i\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (2.60)$$

Usando a definição de q'_0 dada em 2.58, podemos reescrever a equação 2.55 da forma:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{1 + (z\lambda/\pi\omega_0^2)^2}} \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{\omega_0^2 [1 + (\lambda z/\pi\omega_0^2)^2]}\right] \exp\left[i \tan^{-1}\left(\frac{z\lambda}{\pi\omega_0^2}\right) - \frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda z [1 + (\pi\omega_0^2/\lambda z)^2]}\right]. \quad (2.61)$$

A suposição da onda ter uma aproximação paraxial, dá um significado físico para as quantidades obtidas na equação 2.61. Estudamos agora a frente de onda, Figura 2.7, assumindo que tenha uma geometria esférica e se propaga para além da origem. A frente de onda possui um raio de curvatura $R(z)$ à uma distância z da origem. Na figura 2.7, assumimos que o ponto (x,y) não está tão longe do eixo z , de forma que a onda esférica pode ser aproximada para uma onda quase plana chamada de onda esférica paraxial cuja forma é:

$$\frac{1}{R} e^{-ikR} = \frac{1}{R} \exp\left[-ik\sqrt{z^2 + x^2 + y^2}\right], \quad (2.62)$$

sendo $R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

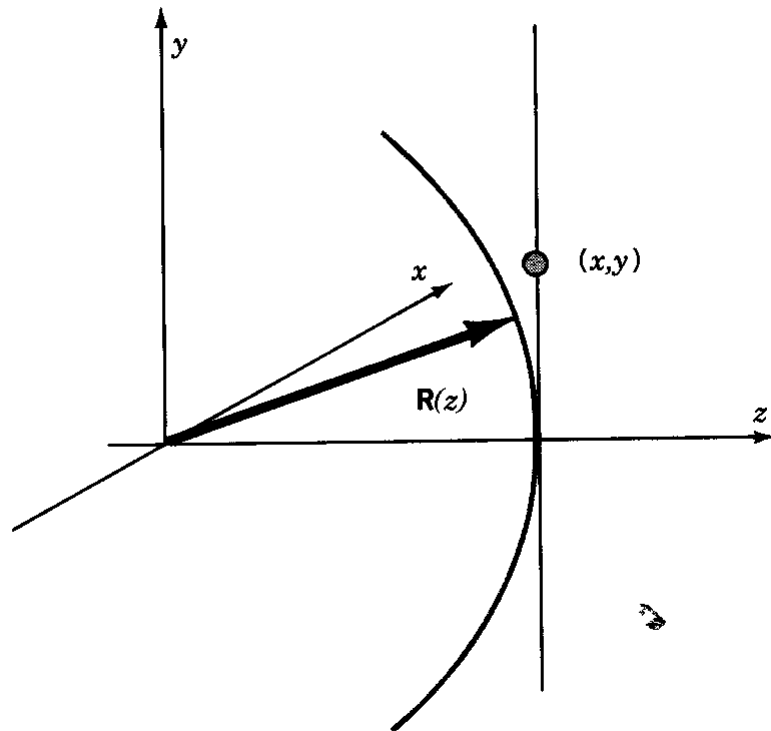
$$\frac{1}{R} \exp\left[-ik\sqrt{z^2 + x^2 + y^2}\right] \approx \frac{1}{R} e^{-ikz} \exp\left[-ik(x^2 + y^2)/2z\right], \quad (2.63)$$

na qual assumimos que $z^2 \gg x^2 + y^2$. A aproximação paraxial nos diz que $z \approx R$, portanto:

$$\frac{1}{R} e^{-ikR} \approx \frac{1}{z} e^{-ikz} \exp\left[-ik(x^2 + y^2)/2R\right]. \quad (2.64)$$

Dessa forma, podemos escrever a equação 2.61 na forma de uma onda esférica paraxial, se fizermos a seguinte associação:

Figura 2.7 – Propagação de uma onda esférica de raio de curvatura $R(z)$.



Fonte: [56].

$$\frac{k}{2R} \equiv \frac{\pi}{\lambda z [1 + (\pi\omega_0^2/\lambda z)^2]}, \quad (2.65)$$

A partir da equação 2.65, podemos definir o valor do raio de curvatura da frente de onda $R(z)$:

$$\frac{k}{2R} = \frac{2\pi}{2\lambda R}, \quad (2.66)$$

da equação 2.65:

$$\frac{\pi}{\lambda R} = \frac{\pi}{\lambda z [1 + (\pi\omega_0^2/\lambda z)^2]}. \quad (2.67)$$

Isolando o valor de $R(z)$, ficamos com:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]. \quad (2.68)$$

Por convenção, o sinal do raio de curvatura é positivo.

Examinando a equação 2.61, vemos que possui também um termo extra de fase, que definimos como:

$$\phi(z) = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right). \quad (2.69)$$

A equação 2.69, é a diferença de fase entre uma onda plana ideal, e a onda esférica "quase plana" dessa teoria.

A primeira exponencial da equação 2.61, descreve uma distribuição de amplitude ao longo da onda. Essa exponencial possui a mesma forma funcional de uma distribuição Gaussiana com uma largura do feixe escrita como:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]. \quad (2.70)$$

A curva descrita pela equação acima, é uma hipérbola ao longo do caminho de propagação da onda. Para um valor grande de z , a representação assintótica é uma linha reta, o raio geométrico originado na origem e propagando na direção positiva de z :

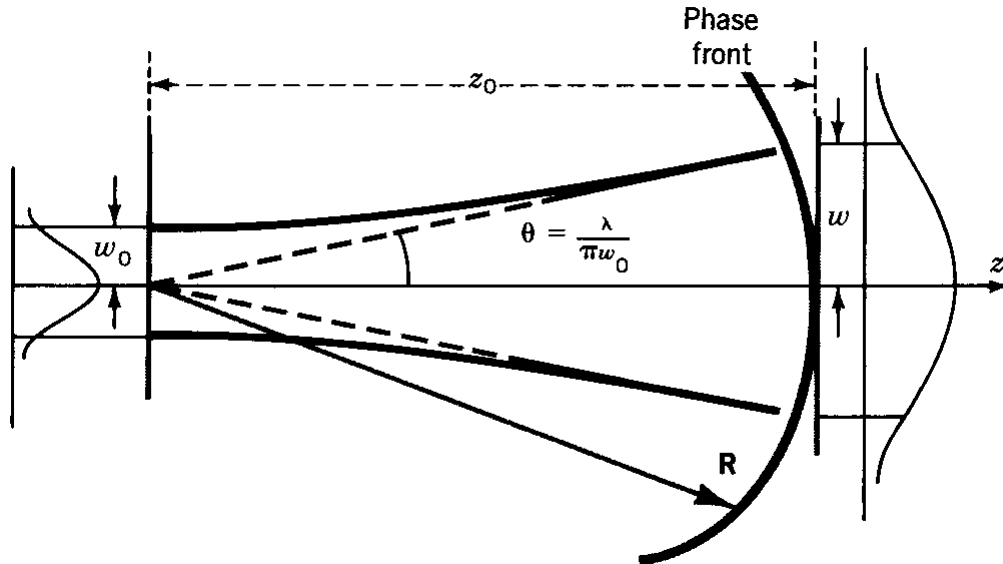
$$\omega(z) = \left(\frac{\lambda}{\pi \omega_0^2} \right) z. \quad (2.71)$$

O raio é inclinado, com respeito ao eixo z , no ângulo de difração:

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi \omega_0}. \quad (2.72)$$

Podemos interpretar a equação 2.72 da forma que a difração causada na onda de diâmetro $2\omega_0$, aumenta por uma quantia de $\frac{2Z\lambda}{\pi\omega_0}$ depois de se propagar à uma distância Z . Quanto maior a cintura do feixe, ω_0 , menor será o aumento do feixe devido à difração. As propriedades de propagação dos feixes de laser, são frequentemente caracterizados por seu ângulo de divergência, no qual é igual ao ângulo de difração, dessa forma, as propriedades de divergência são proximamente modeladas pela equação 2.72.

Figura 2.8 – Propagação de uma onda Gaussiana, de origem na cintura do feixe, até o campo distante.



Fonte: [56]

Da figura 2.8, temos a representação da propagação de um feixe gaussiano, partindo da cintura do feixe e se propagando até uma distância z . As linhas escuras são as hipérbolas, dada pela equação 2.70, e as linhas trastejadas são os raios geométricos inclinado em um ângulo θ , encontrado na equação 2.72. Portanto, através da equação 2.72 podemos calcular o diâmetro do feixe à uma distância z da cintura do feixe:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 + \theta^2 z^2. \quad (2.73)$$

O parâmetro confocal, (equação 2.58), pode ser identificada quando examinamos a equação 2.70. A equação resultante quando substituimos a definição de parâmetro confocal na equação 2.70 é:

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{q_0} \right)^2 \right]. \quad (2.74)$$

Essa equação demonstra que o parâmetro confocal, conhecido também como Alcance de Rayleigh, é a distância de propagação z , na qual a largura da onda aumenta de $\omega_0 \rightarrow \sqrt{2}\omega_0$. As propriedades de convergência ou divergência de um feixe Gaussiano são caracterizada pelo parâmetro confocal, no qual pode ser visto quando reescrevemos o alcance de *Rayleigh* usando as equações 2.58 e 2.72:

$$q_0 = \frac{\omega_0}{\theta}. \quad (2.75)$$

Usando os novos parâmetros definidos, podemos finalmente reescrever a equação 2.61 da forma:

$$\Psi = \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right] \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{\omega(z)^2} \right] \exp \left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right] \exp [-i\phi(z)], \quad (2.76)$$

no qual reconhecemos os seguintes valores como:

$$\left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right] \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{\omega(z)^2} \right],$$

a amplitude da onda. Vemos que quando $z = 0$, esse valor se torna:

$$\exp \frac{-x^2 + y^2}{\omega_0},$$

que é justamente uma distribuição de amplitude Gaussiana, com largura de feixe ω_0 . O valor:

$$\exp \left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right],$$

é a aproximação paraxial. Por fim, o valor:

$$\exp [-i\phi(z)],$$

é a fase adicional do feixe.

Se dividirmos a curvatura da frente de onda $R(z)$, pela largura do feixe $\omega(z)$, podemos obter expressões para ω_0 e z em termos de R e ω :

$$\omega_0^2 = \frac{\omega^2}{[1 + (\pi\omega^2/\lambda R)^2]}. \quad (2.77)$$

$$z = \frac{R}{[1 + (\lambda R/\pi\omega^2)^2]}. \quad (2.78)$$

Da equação 2.77, na cintura mínima do feixe, a frente de fase da onda Gaussiana é uma onda plana. Essas equações podem ser usadas para localizar a cintura do feixe de qualquer onda Gaussiana.

A equação da intensidade de um laser gaussiano pode ser obtida através do conceito de distribuição gaussiana ou normal.

O campo elétrico de um feixe gaussiano propagando-se ao longo do eixo z pode ser expresso como:

$$E(x, y, z) = E_0 \exp \frac{-(x^2 + y^2)}{\omega^2} \exp(ikz - i\omega t). \quad (2.79)$$

A intensidade do feixe é descrita como o módulo do campo elétrico ao quadrado:

$$I(x, y, z) = |E(x, y, z)|^2 = E(x, y, z)E^*(x, y, z), \quad (2.80)$$

sendo $E^*(x, y, z)$ é o complexo conjugado do campo elétrico.

Substituindo a equação 2.79 na equação 2.80, obtemos:

$$I(x, y, z) = \left(E_0 \exp \frac{-(x^2+y^2)}{\omega^2} \exp(ikz-i\omega t) \right) \left(E_0 \exp \frac{-(x^2+y^2)}{\omega^2} \exp(-ikz+i\omega t) \right). \quad (2.81)$$

Os termos $\exp(-ikz+i\omega t)$ e $\exp(ikz-i\omega t)$ se cancelam:

$$I(x, y, z) = |E_0|^2 \exp \frac{-2(x^2+y^2)}{\omega^2}. \quad (2.82)$$

Nesta equação, $|E_0|^2$ é uma constante relacionada com a amplitude do campo elétrico. Definimos a intensidade máxima do feixe no ponto de cintura, I_0 , como sendo $I_0 = |E_0|^2$.

A intensidade de um feixe gaussiano é então dada por:

$$I(x, y) = I_0 \exp \frac{-2(x^2+y^2)}{\omega^2}. \quad (2.83)$$

Da equação acima, podemos ver que a intensidade depende das coordenadas transversais (x, y) e do parâmetro ω , que caracteriza o raio do feixe no ponto de menor diâmetro, ou ponto de cintura. A intensidade máxima, I_0 , ocorre no centro do feixe, onde $x = y = 0$, e conforme se afasta do centro, a intensidade diminui.

2.3 PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS

As NPs metálicas possuem diferentes propriedades em relação às suas contrapartes em macroescala devido ao seu tamanho extremamente pequeno e alta relação superfície-volume. Abaixo serão discutidos algumas dessas propriedades.

2.3.1 Teoria de Mie Para Partículas Esféricas

A Teoria de Mie é uma teoria eletromagnética que descreve a interação de uma onda eletromagnética com uma partícula esférica. Ela foi desenvolvida por Gustav Mie em 1908 [57], e é amplamente utilizada para modelar a dispersão de luz por partículas esféricas, incluindo partículas atmosféricas, gotículas de nuvens, partículas de poeira e partículas biológicas.

A teoria de Mie é uma solução exata das equações de Maxwell para partículas esféricas, e fornece uma descrição completa da dispersão e absorção de luz pela partícula. A solução de Mie descreve como a luz incidente é espalhada em todas as direções, incluindo a direção para a frente (espalhamento coerente) e em todas as outras direções (espalhamento incoerente). Além disso, a teoria de Mie permite calcular a seção transversal de espalhamento e a seção transversal de absorção da partícula em uma determinada frequência [58].

Para chegar à solução das equações de Maxwell para a dispersão por partículas esféricas, Mie aplicou o método da separação de variáveis, que permite reduzir as equações de Maxwell a um conjunto de equações diferenciais mais simples que podem ser resolvidas analiticamente. Ele também usou a técnica de expansão multipolar para representar a onda espalhada pela partícula em termos de um conjunto de funções harmônicas esféricas [59].

Com a simplificação utilizada de que uma partícula é muito menor que o comprimento de onda incidente, podemos considerar um campo elétrico E_0 homogêneo, o qual chamaremos de campo aplicado. O campo próprio da partícula, causado por sua polarização elétrica, modifica esse campo tanto dentro quanto próximo da partícula. O campo combinado será denotado por \mathbf{E} . Seja \mathbf{p} o momento de dipolo induzido; portanto, a fórmula eletrostática:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0, \quad (2.84)$$

é aplicável. É definida então, α como sendo a polarizabilidade da partícula. Como a dimensão de \mathbf{E} é carga por área e \mathbf{p} tem dimensão de carga vezes comprimento, a quantidade α tem dimensão de volume.

No geral, α é um tensor. Isso significa que a direção de \mathbf{p} e \mathbf{E}_0 coincidem apenas se o campo aplicado é uma das três direções mutualmente perpendiculares. Sejam essas direções denotadas pelos vetores unitários, \mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 e \mathbf{n}_3 . A partícula é então caracterizada pelos três componentes tensoriais α_1 , α_2 e α_3 , de modo que qualquer campo externo:

$$\mathbf{E}_0 = E_1 \mathbf{n}_1 + E_2 \mathbf{n}_2 + E_3 \mathbf{n}_3, \quad (2.85)$$

nos dá o momento de dipolo:

$$\mathbf{p} = \alpha_1 E_1 \mathbf{n}_1 + \alpha_2 E_2 \mathbf{n}_2 + \alpha_3 E_3 \mathbf{n}_3. \quad (2.86)$$

Se o campo aplicado por um campo periódico de uma onda plana polarizada incidente, a formulação continua a mesma:

$$\mathbf{E}_0 e^{i\omega t},$$

o momento de dipolo induzido é então:

$$\mathbf{p} e^{i\omega t},$$

os componentes do tensor de polarizabilidade, podem ser complexos e dependerem de ω . A oscilação do dipolo irradia em todas as direções, esse tipo de espalhamento é conhecido como Espalhamento de Rayleigh.

Esse tipo de espalhamento é causado por partículas pequenas em relação ao comprimento de onda da luz e é governado pela lei de Rayleigh. A lei de Rayleigh estabelece que a extinção óptica é proporcional à quarta potência do inverso do comprimento de onda:

$$C_{sca} = \frac{8}{3} \pi k^4 |\alpha|^2, \quad (2.87)$$

na qual $|\alpha|^2$ é definido como

$$|\alpha|^2 = l^2 |\alpha_1|^2 + m^2 |\alpha_2|^2 + n^2 |\alpha_3|^2, \quad (2.88)$$

e l , m e n são os cossenos de direção de \mathbf{E}_0 com respeito aos três eixos principais do tensor de polarizabilidade.

Partículas absorventes são caracterizadas por valores complexos da polarizabilidade. A seção transversal de absorção pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{abs} = 4\pi k \operatorname{Re}(i\alpha). \quad (2.89)$$

A seção de choque de extinção, é definida então como:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.90)$$

Para partículas esféricas homogêneas, o campo elétrico devido à polarização, e consequentemente, o campo total \mathbf{E} são constantes dentro da partícula.

Lorentz chegou ao resultado em que uma esfera de raio a , volume V , tem:

$$\alpha = \frac{3(m^2 - 1)}{4\pi(m^2 + 2)} V = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} a^3, \quad (2.91)$$

independente da direção.

Fazemos então uma substituição direta da equação 2.91, nas equações 2.87 e 2.89, temos então:

$$C_{sca} = \frac{8}{3}\pi k^4 |\alpha|^2 = \frac{8}{3}\pi k^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) a^3, \quad (2.92)$$

e

$$C_{abs} = 4\pi k \operatorname{Re}(i\alpha) = 4\pi k \operatorname{Re} \left(i \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) a^3. \quad (2.93)$$

Definimos então uma grandeza adimensional denominada de eficiência de extinção, dada por:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2}. \quad (2.94)$$

Seja também $x = ka$, o chamado fator de eficiência, temos as seguintes equações:

$$Q_{sca} = \frac{8}{3}x^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (2.95)$$

e

$$Q_{abs} = -4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\}. \quad (2.96)$$

Comparando a eficiência de espalhamento com a de absorção (equações 2.95 e 2.96, respectivamente). Podemos observar que para esferas de tamanho muito menor do que o comprimento de onda, temos:

$$Q_{sca} \propto x^4,$$

e

$$Q_{abs} \propto x.$$

Ou seja, a contribuição do espalhamento na seção de choque de extinção é muito pequena. Da forma que podemos aproximar:

$$Q_{ext} \approx Q_{abs},$$

e, conseqüentemente,

$$C_{ext} \approx C_{abs}.$$

Ou seja, para partículas esféricas muito menores que o comprimento de onda, podemos aproximar que toda a luz incidida sobre essa partícula é absorvida.

2.3.1.1 Partículas Não Esféricas

A teoria de Mie é baseada na solução das equações de Maxwell para a dispersão de luz por uma partícula esférica com um índice de refração arbitrário. No entanto, na realidade, muitas partículas não são esféricas e a teoria de Mie não pode ser diretamente aplicada a elas.

Depois de encontrado o problema, demorou ainda mais de 60 anos para resolver o problema do espalhamento em partículas esféricas de maneira numérica. Com o avanço da tecnologia e de computadores de ponta, os problemas de espalhamento e absorção das partículas de formato arbitrário, podem ser determinados usando técnicas como T-matrix, aproximação de dipolo discreto, domínio de tempo de diferença-finita, etc [60]. Existe também a teoria de esferoides que é uma extensão da teoria de Mie para partículas elipsoidais, que são mais próximas da forma real de muitas partículas em suspensão [59].

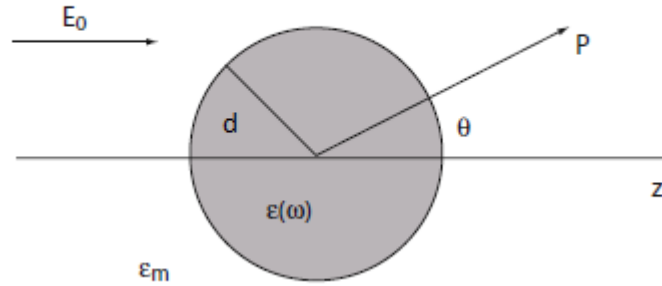
2.3.2 Plasmon Localizado de Superfície

O Plasmon Localizado de Superfície, constitui em excitações não propagantes dos elétrons de condução de nanoestruturas metálicas acopladas em um campo eletromagnético [61]. Esses modos surgem naturalmente do problema de espalhamento de uma nanopartícula condutora, cujo tamanho é muito menor que o comprimento de onda incidente, imerso em um campo eletromagnético oscilante.

Essa excitação eletrônica coletiva depende do tamanho e formato das NPs metálicas, também chamada de Plasmon de Mie [62], leva à um forte aumento do campo ao redor das partículas. Esse aumento é responsável por um largo aumento da absorção da luz vista em todos os efeitos fotoinduzidos.

A interação entre uma partícula de tamanho d , e um campo eletromagnético oscilante, de comprimento de onda λ , onde $\lambda \gg d$, pode ser analisado usando a aproximação quase-estática. Nesse caso, a fase do campo eletromagnético é praticamente constante sobre o volume da partícula, sendo assim, podemos calcular a distribuição espacial do campo assumindo o problema simplificado de uma partícula em um campo eletrostático.

Figura 2.9 – Partícula esférica homogênea de raio d , imersa em um campo eletromagnético E_0 .



Fonte: [61]

Consideramos então o sistema mais simples para um tratamento analítico, uma esfera homogênea e isotrópica de raio d , localizado na origem em um campo elétrico uniforme e estático:

$$\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}, \quad (2.97)$$

como mostrado na figura 2.9.

Para estudar esse sistema, estamos interessados em encontrar a Equação de Laplace para o potencial:

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad (2.98)$$

na qual, a partir disso, podemos encontrar o campo elétrico:

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (2.99)$$

Jackson (1999, p. 456), em seu livro *Classical Electrodynamics* [63], discute a solução da equação acima. Devido a simetria azimutal, a solução geral da equação 2.98 é da forma

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (2.100)$$

na qual $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem l , e θ é o ângulo entre a posição de um ponto P , de vetor posição \mathbf{r} , e o eixo z , como mostrado na figura 2.9.

O potencial deve permanecer finito na origem do sistema, por conta disso, as soluções para os potenciais dentro e fora da esfera, Φ_{in} e Φ_{out} , respectivamente, podem ser escritas como:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (2.101)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \quad (2.102)$$

Os coeficientes A , B e C , podem ser encontrados através das condições de contorno. Primeiro estudamos a equação quando $r \rightarrow \infty$.

Na equação 2.102, quando $r \rightarrow \infty$, a quantidade $C_l r^{-(l+1)} \rightarrow 0$, portanto, a equação assume a seguinte forma:

$$\Phi_{out}(r \rightarrow \infty, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^l P_l(\cos\theta). \quad (2.103)$$

A suposição que o campo elétrico é uniforme e estático implica em $-\nabla\Phi \rightarrow E_0 \hat{z}$ quando $r \rightarrow \infty$, dessa forma, o potencial fora da esfera se torna:

$$\Phi_{out} = -E_0 z, \quad (2.104)$$

como $z = r \cos\theta$, temos:

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos\theta, \quad (2.105)$$

Se compararmos a equação 2.103 com a 2.105, conseguimos encontrar o valor de B_l como sendo $B_l = -E_0$ e $B_l = 0$ para $l \neq 1$.

Para encontrar os coeficientes A_l e C_l é utilizado a condição de continuidade em que o potencial dentro e fora da esfera devem ser iguais quando $r = a$, onde a é o raio da esfera:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}, \quad (2.106)$$

e a igualdade das componentes normais ao campo de deslocamento:

$$-\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\epsilon_0 \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (2.107)$$

Essa condição de contorno implica em $A_l = C_l = 0$ para $l \neq 1$. Temos então os seguintes potenciais:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos\theta, \quad (2.108)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos\theta}{r^2}. \quad (2.109)$$

A quantidade Φ_{out} descreve a superposição de um campo aplicado e um dipolo localizado no centro da partícula. Definimos um momento de dipolo \mathbf{p} como:

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0. \quad (2.110)$$

Vemos portanto que, o campo aplicado induz um momento de dipolo de magnitude proporcional a $|\mathbf{E}_0|$ dentro da esfera. Introduzimos a polarizabilidade α , definida via $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$.

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (2.111)$$

A equação 2.111 representa a polarizabilidade de uma partícula esférica de diâmetro menor que o comprimento de onda na aproximação eletrostática.

2.4 ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica não linear é o ramo da física que estuda a resposta não linear de um material sob a radiação de um campo elétrico externo. A resposta do material à luz é expressa em termos de uma polarização induzida, na qual desempenha um papel importante nos processos ópticos, como propagação, amplificação, atenuação, modulação de fase, geração de novas componentes de frequência temporal e espacial, etc.

A equação de polarização descreve a relação entre a polarização de um material não linear e o campo elétrico incidente. A equação de polarização geralmente é expressa como [64]:

$$P = \epsilon_0\chi^1 E + \epsilon_0\chi^2 E^2 + \epsilon_0\chi^3 E^3 + \dots \quad (2.112)$$

Nesta equação, P é a polarização do material, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e χ^1 , χ^2 , χ^3 , etc., são coeficientes de susceptibilidade não linear de diferentes ordens. Cada termo dessa equação representa uma ordem de susceptibilidade não linear. Os coeficientes de susceptibilidade representam as contribuições das não linearidades de primeira, segunda, terceira ordem, respectivamente, e assim por diante.

Quando um campo elétrico é aplicado ao material, ele induz um momento de dipolo elétrico no material, que é responsável pela polarização do mesmo. Esse momento de dipolo elétrico é afetado pelas não linearidades do material e sua resposta ao campo elétrico incidente. A polarização \mathbf{P} é uma medida da resposta do material à aplicação de um campo elétrico externo. Ela pode ser interpretada como a soma vetorial de todas as respostas polarizadas induzidas pelos

diferentes termos da equação. Cada termo de ordem superior representa uma resposta não linear mais intensa do material à interação com o campo elétrico.

A não linearidade de primeira ordem, representada pelo termo $\chi^{(1)}E$, descreve a resposta linear do material ao campo elétrico incidente. Nesse caso, a polarização é proporcional ao campo elétrico.

As não linearidades de ordem superior, representadas pelos termos $\chi^{(2)}E^2$, $\chi^{(3)}E^3$, etc., descrevem as respostas não lineares do material, onde a polarização não é diretamente proporcional ao campo elétrico. Esses termos representam a interação entre diferentes componentes espectrais da luz ou a interação entre diferentes modos de propagação em um meio não linear.

Quando os termos de susceptibilidade não linear começam a ser relevantes, uma série de fenômenos ópticos não lineares podem surgir. Esses fenômenos são o resultado da interação intensa da luz com o material não linear e são distintos dos fenômenos observados na óptica linear. Alguns desses fenômenos são amplamente conhecidos, como o Efeito *Kerr*, Mistura de frequências, Geração de Terceira Harmônica e Efeito de quatro ondas.

2.4.1 Efeito Kerr

O efeito Kerr é um fenômeno óptico não linear que descreve a mudança do índice de refração de um material em resposta à intensidade do campo elétrico incidente. Esse efeito ocorre devido à resposta eletrônica não linear do material quando submetido a campos elétricos intensos [65].

A polarização do material está relacionada ao campo elétrico através da relação [64]:

$$P = \epsilon_0\chi^{(1)}E + \epsilon_0\chi^{(2)}E^2 + \epsilon_0\chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (2.113)$$

sendo $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc., são os coeficientes de susceptibilidade de diferentes ordens.

No caso do efeito Kerr, estamos interessados especificamente na contribuição de $\chi^{(3)}$, que descreve a não linearidade de terceira ordem. Podemos simplificar a equação de polarização considerando apenas o termo de terceira ordem:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3). \quad (2.114)$$

A equação de onda que se propaga em material pode escrita como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}, \quad (2.115)$$

na qual \mathbf{D} é a densidade de fluxo elétrico dada pela equação constitutiva $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$. Dessa forma, a equação de onda se torna:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}, \quad (2.116)$$

Substituindo a equação 2.114 em 2.116, temos:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3), \quad (2.117)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(1)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(3)} |E^2| \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}. \quad (2.118)$$

Deixando o termo $\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}$ em evidência:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = (\mu_0 \epsilon_0 + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(1)} + \mu_0 \epsilon_0 \chi^{(3)} |E^2|) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}, \quad (2.119)$$

Por fim, escrevemos a equação como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 (1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E^2|) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}, \quad (2.120)$$

Seja a relação:

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E^2|. \quad (2.121)$$

Sabendo que o índice de refração pode ser escrito da forma:

$$n = (1 + \chi)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.122)$$

Reescrevemos a equação acima como:

$$n = (1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E^2|)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.123)$$

Definimos a quantidade:

$$n_0^2 = (1 + \chi^{(1)} \frac{1}{2}), \quad (2.124)$$

como a parte linear do índice de refração.

A equação 2.123 se torna:

$$n = (n_0^2 + \chi^{(3)}|E^2|)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.125)$$

No caso em que $n_0^2 \gg \chi^{(3)}|E^2|$, podemos expandir a equação 2.125 em uma série de Taylor da forma:

$$(a + b)^n = a^n + \frac{na^{n-1}b}{1!} + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \dots$$

Fazendo então $a = n_0^2$ e $b = \chi^{(3)}|E^2|$, com $n = 1/2$, e considerando até o segundo termo, a série de Taylor toma a seguinte forma:

$$(n_0^2 + \chi^{(3)}|E^2|)^{\frac{1}{2}} \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)}|E^2|}{2n_0}. \quad (2.126)$$

Portanto:

$$n \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)}|E^2|}{2n_0}. \quad (2.127)$$

Definimos a quantidade $n_2 = \frac{1}{2n_0}\chi^{(3)}$, de forma que a equação 2.127 possa ser escrita como:

$$n = n_0 + n_2|E^2|. \quad (2.128)$$

O termo n_2 é chamado de índice de refração não linear. Como $|E^2|$ é relacionado com a intensidade óptica I_{op} da forma:

$$I_{op} = \frac{\epsilon_0 n_0 c}{2} |E^2|, \quad (2.129)$$

podemos escrever a equação 2.128 como:

$$n = n_0 + n_2' I_{op}, \quad (2.130)$$

na qual $n_2' = \frac{2n_2}{\epsilon_0 n_0 c}$

Para a maioria dos materiais, os valores de n_2 são relativamente pequenos, geralmente da ordem de $10^{20} m^2 W^{-1}$ para vidros comuns. Isso significa que intensidades de radiação

elevadas, da ordem de $1GW\text{cm}^{-2}$, são necessárias para causar variações significativas no índice de refração por meio do efeito Kerr de absorção (CA) [65].

O efeito óptico Kerr se manifesta de forma temporal como uma automodulação espacial de fase, resultando em um deslocamento de fase e frequência induzidos internamente em um pulso de luz à medida que ele atravessa um meio não linear.

Em termos espaciais, um feixe intenso de luz em um meio não linear causa uma modificação no índice de refração desse meio que reproduz o padrão de intensidade transversal do feixe. Por exemplo, um feixe gaussiano resultará em um perfil de índice gaussiano, semelhante ao de uma lente com gradiente de índice. Isso faz com que o feixe se focalize por si mesmo, em um fenômeno conhecido como automodulação.

2.5 FENÔMENOS FOTOTÉRMICOS

Os fenômenos fototérmicos são eventos físicos que envolvem a interação da luz com a matéria e a conversão da energia eletromagnética em energia térmica. Esses fenômenos têm aplicações em uma ampla variedade de campos, incluindo a física, a engenharia e a ciência dos materiais. Eles desempenham um papel fundamental em processos como a absorção de luz por um material, a geração de calor e a transferência de energia térmica.

Quando as nanopartículas metálicas são irradiadas com luz, parte da energia é absorvida pelos elétrons ou estruturas moleculares presentes nas nanopartículas. Essa energia absorvida pelo meio é convertida em energia cinética nos elétrons. As partículas excitadas colidem com outras partículas vizinhas, transferindo sua energia cinética e transformando em energia térmica, o que resulta em um aumento da temperatura média do material. Esse processo é conhecido como relaxação térmica [15, 66].

A eficiência do processo de espalhamento e absorção pode ser caracterizado por σ_{sca} e σ_{abs} , respectivamente. A soma desses dois processos é chamado de seção transversal de dispersão, σ_{ext} , como vimos na seção 2.3.1:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs}.$$

Nesse caso, focamos apenas no processo de absorção e a geração de calor subsequente. A expressão geral da seção transversal de absorção para a nanopartícula iluminada por uma onda plana na unidade MKS é [66]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0 |E_0|^2} \int_{NP} Im(\epsilon_\omega) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (2.131)$$

no qual $k = 2\pi n/\lambda_0 = n\omega/c$ é o vetor de onda, n é o índice de refração óptico do meio, ϵ_ω é a permissividade da nanopartícula, \mathbf{E}_0 é a amplitude do campo elétrico da luz incidente considerada como uma onda plana, e $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ é a amplitude total do campo elétrico. A integral é calculada em relação ao volume da nanopartícula, que nesse caso é considerado uma esfera de volume $v_0 = (4\pi/3)r_c^3$, onde r_c é o raio efetivo.

A geração de calor Q dentro da nanoestrutura é diretamente proporcional à σ_{abs} :

$$Q = \sigma_{abs} I = \sigma_{abs} \frac{nc\epsilon_0}{2} |E_0|^2. \quad (2.132)$$

Substituindo a equação 2.131 na equação 2.132, temos:

$$Q = \frac{n^2\omega}{2} Im(\epsilon_\omega) \int_{NP} |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_{NP} q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.133)$$

na qual $q(\mathbf{r}) = \frac{n^2\omega}{2} Im(\epsilon_\omega) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de potência volumétrica da geração de calor.

A distribuição de temperatura $T(\mathbf{r})$ gerada pela distribuição da densidade de potência volumétrica da geração de calor $q(\mathbf{r})$ é governada pela equação de Poisson:

$$\kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}) = -q(\mathbf{r}), \quad (2.134)$$

no qual κ é a condutividade térmica. Uma análise dimensional dessa equação permite estimular a variação espacial da temperatura esperada δT , através da estrutura:

$$\delta T \sim \frac{l^2 Q}{\kappa v_0}, \quad (2.135)$$

na qual l é a dimensão espacial típica da estrutura. Ao utilizar a equação 2.135, é possível prever uma variação espacial de temperatura de aproximadamente 0,1 °C ao longo da nanopartícula. Embora a geração de calor não seja uniforme, a temperatura da nanopartícula é considerada quase uniforme. Isso ocorre devido às dimensões muito pequenas do sistema, onde a difusão térmica é extremamente rápida. Mesmo que a densidade de potência de aquecimento varie significativamente em diferentes pontos, a temperatura se espalha rapidamente e permanece praticamente uniforme. O aumento da temperatura em um estado estável depende da eficiência da difusão térmica através do meio circundante. Além disso, a equação de Poisson 2.134 pode ser resolvida de forma analítica considerando a simetria esférica do sistema. Fora da partícula, a equação de Poisson pode ser representada por:

$$\hat{T}(\mathbf{r}) = \hat{T}_0 \frac{r_c}{r}, \quad (2.136)$$

na qual a notação \hat{T} define o aumento de temperatura acima da temperatura ambiente e \hat{T}_0 é o aumento da temperatura dentro da nanopartícula, considerada uniforme. Então é possível calcular o valor de \hat{T}_0 igualando a potência de calor Q à integral da densidade de corrente de energia j_{th} ao longo da fronteira da esfera. A densidade de corrente de energia é representada por $j_{th} = -k\nabla(T)$, onde k é uma constante relacionada à condutividade térmica do material e $\nabla(T)$ é o gradiente de temperatura. A integral é tomada sobre a superfície da esfera, e ao igualar essa integral à potência de calor Q , é possível determinar o valor de \hat{T}_0 :

$$\hat{T}_0 = \frac{1}{4\pi \kappa_0 r_c} Q \quad (2.137)$$

2.5.1 Automodulação Espacial de Fase

Considere um feixe com perfil gaussiano de comprimento de onda λ , se propagando por um meio não linear de espessura L , ao longo do eixo z . Ao atravessar o meio não linear, a frente de onda do feixe sofre uma mudança de fase que pode ser escrita como [13]:

$$\Delta\Phi(r) = k_0 \int_0^L \Delta n(r) dz, \quad (2.138)$$

na qual $\Delta n(r)$ é a distribuição do índice de refração no meio. A geometria da distribuição é proporcional à geometria do feixe. Um feixe de perfil gaussiano provoca uma distribuição no índice de refração que segue o mesmo perfil.

Como vimos na seção 2.4.1, é possível escrever $\Delta n = n_2 I(r)$. Sabendo também que o número de onda é escrito como $k_0 = 2\pi/\lambda$. A equação acima fica:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L n_2 I(r) dz. \quad (2.139)$$

Como foi visto no capítulo 2.2, a intensidade do feixe de perfil gaussiano é escrito da forma:

$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right).$$

Assumindo que a cintura do feixe é uniforme ao longo da amostra, o termo de fase não linear pode ser escrito como [67]:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{2\pi n_2}{\lambda} I_0 e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)} \int_0^L e^{-\ln 10 \alpha z} dz, \quad (2.140)$$

$$\Delta\Phi(r) = \frac{2\pi n_2}{\lambda \alpha \ln 10} I_0 [1 - e^{-\alpha \ln 10 L}] e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)}, \quad (2.141)$$

$$\Delta\Phi(r) = \frac{4n_2}{\omega_0^2 \lambda \alpha \ln 10} P [1 - e^{-\alpha \ln 10 L}] e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)}, \quad (2.142)$$

na qual, para um feixe gaussiano, a potência do feixe é dado por:

$$P = I_0 \frac{\pi \omega_0^2}{2}. \quad (2.143)$$

Finalmente a equação 2.141 se torna:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{4\pi}{\omega_0^2 \lambda} P L_{eff} e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)}, \quad (2.144)$$

na qual foi definido a constante $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha \ln 10 L)] / (\alpha \ln 10)$. Nessa equação, α é o coeficiente de absorção, L_{eff} é a distância efetiva de absorção da amostra.

No ponto de foco da lente convergente, a frente de onda não distorcida do feixe de laser atende às condições de uma onda plana. Isso significa que o vetor de onda k está alinhado à direção inicial de propagação z , e a uma distância r a partir do centro do feixe, a variação no índice de refração $\Delta n(r)$ resulta em uma componente transversal do vetor de onda, k_{\perp} , adicional à componente k_z . Quanto a essa componente transversal, podemos formular do seguinte modo [16]:

$$k_{\perp} \propto \nabla_r \Phi(r) \propto r \exp -\frac{r^2}{\omega^2}, \quad (2.145)$$

sendo $\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}$.

Portanto, haverão dois raios diferentes r_1 e r_2 que emergem ao longo da mesma direção do eixo radial e que se propaga na direção do vetor de onda $\mathbf{k} = k_z + k_{\perp}$. Esses dois raios se propagarão na mesma direção, mas com uma diferença de fase entre eles. A diferença de fase causa uma interferência entre esses dois raios que será totalmente construtiva ou destrutiva se:

$$\Delta\Phi(r_1) - \Delta\Phi(r_2) = m\pi, \quad (2.146)$$

sendo m um inteiro par ou ímpar, respectivamente.

A máxima mudança de fase, $\Delta\Phi_0$, ocorre para pares de valores de r tal que $r_1 = 0$ e $r_2 = \infty$. Seguindo isso, a equação 2.146, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta\Phi_0 = \Delta\Phi(0) - \Delta\Phi(\infty). \quad (2.147)$$

Notamos também que $\Delta\Phi(\infty) = 0$, portando, temos:

$$\Delta\Phi_0 = \Delta\Phi(0). \quad (2.148)$$

Se $\Delta\Phi_0 \geq 2\pi$, o número de anéis de automodulação espacial de fase pode ser estimado como:

$$N \simeq \frac{\Delta\Phi_0}{2\pi} \quad (2.149)$$

Dessa forma, substituindo a equação 2.144 na equação acima, podemos escrever:

$$N = \frac{2n_2}{\pi\omega_0^2\lambda} L_{eff} \mathcal{T}_{eff} P, \quad (2.150)$$

no qual \mathcal{T}_{eff} é o coeficiente de transmitância efetiva, definido a partir de uma equação de Fresnel:

$$\mathcal{T} = \frac{16n_s n_c^2}{(1 + n_c)^2 (n_c + n_s)^2}, \quad (2.151)$$

no qual foi incluído na equação para levar em conta a impedância óptica incompatível nas interfaces ar-cubeta e cubeta-fluido. Os valores n_c e n_s são os índices de refração da cubeta e da amostra, respectivamente.

2.6 Caracterização das Nanopartículas

Existem diversas técnicas para a caracterização de NPs, incluindo espectroscopia, microscopia, difração de raios X, análise térmica, entre outras. Cada técnica oferece informações específicas sobre a nanopartícula, como seu tamanho, morfologia, composição química, estabilidade e distribuição de tamanho.

2.6.1 Espectroscopia de Absorção de UV-Vis

A espectroscopia de absorção de UV-Vis é uma técnica analítica que é usada para identificar e quantificar substâncias com base em sua absorção de luz na região do espectro eletromagnético do ultravioleta (UV) e do visível (Vis).

Na espectroscopia de absorção de UV-Vis, uma amostra é irradiada com luz de um comprimento de onda específico na faixa do UV-Vis. A luz que passa através da amostra é detectada e a quantidade de luz absorvida é registrada como um espectro de absorção. O espectro

de absorção é expresso graficamente como uma função do comprimento de onda, e a posição e a intensidade dos picos no espectro podem fornecer informações valiosas sobre as propriedades ópticas da amostra [68].

Para NPs, a espectroscopia de absorção de UV-Vis pode ser usada para determinar o tamanho da partícula, distribuição de tamanho, forma, orientação e composição. A intensidade do pico de absorção em um determinado comprimento de onda está diretamente relacionada à concentração de NPs na amostra, e a posição do pico de absorção pode ser usada para calcular o tamanho da partícula com base em modelos matemáticos [69].

2.6.2 Espalhamento da Luz Dinâmica e Potencial Zeta

O DLS é uma técnica utilizada para medir o tamanho de partículas em solução. Ela se baseia na análise da difusão da luz que ocorre quando a solução é iluminada por um feixe de laser [70].

O princípio físico por trás da medida de DLS é a análise da difusão da luz em soluções contendo partículas em suspensão. Quando um feixe de luz colide com uma partícula, a luz é dispersa em todas as direções. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento de luz. As partículas em suspensão se movem de forma aleatória e esse movimento resulta em flutuações na intensidade da luz espalhada. A técnica de DLS mede essas flutuações na intensidade da luz espalhada para obter informações sobre o tamanho das partículas em suspensão. Isso é feito por meio da análise da autocorrelação da intensidade da luz espalhada ao longo do tempo. A autocorrelação é a medida da correlação entre a intensidade da luz espalhada em um determinado momento e em um momento posterior [71].

A partir da autocorrelação, é possível obter informações sobre o tempo de correlação da intensidade da luz espalhada. Esse tempo de correlação é proporcional ao tamanho das partículas presentes na solução, de acordo com a equação de Stokes-Einstein.

A equação de Stokes-Einstein estabelece uma relação direta entre o tamanho das partículas, a viscosidade da solução e a temperatura, e é dada pela fórmula [72]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2.152)$$

no qual D é o coeficiente de difusão, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade da solução e r é o raio da partícula.

A DLS é uma técnica não invasiva e não destrutiva, o que a torna especialmente útil

na análise de amostras biológicas. Ela também é capaz de medir o tamanho de partículas em soluções altamente concentradas, o que é uma limitação de outras técnicas de análise de tamanho de partículas [73].

As técnicas de DLS e Potencial Zeta são frequentemente usadas em conjunto para caracterizar partículas em suspensão. Enquanto o DLS mede o tamanho das partículas em suspensão, o Potencial Zeta mede a carga elétrica presente na superfície dessas partículas [74].

O Potencial Zeta é uma medida da carga elétrica presente na superfície das partículas em suspensão em relação ao solvente. Ele é um importante parâmetro físico para entender a estabilidade das suspensões e o comportamento de partículas em soluções eletrolíticas [75, 76]. Ele pode ser medido por meio da técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS, da sigla em inglês), que se baseia na análise da luz espalhada por partículas carregadas em uma solução sujeita a um campo elétrico externo. A ELS mede a velocidade com que as partículas se movem em resposta ao campo elétrico, e a partir dessa medida é possível calcular o Potencial Zeta [77].

O Potencial Zeta é influenciado por diversos fatores, como o pH da solução, a força iônica, a concentração de partículas e a temperatura. Ele pode ser usado para prever a estabilidade de suspensões e para otimizar a formulação de coloides em várias aplicações, como em cosméticos, alimentos, fármacos e materiais [78, 79].

Um alto valor positivo ou negativo do potencial zeta, geralmente acima de $-30mV$ ou $+30mV$, representa uma boa estabilidade física das nanoestruturas, devido à repulsão eletrostática de cada partícula. Por outro lado, valores pequenos do potencial zeta podem resultar em agregações e floculações das nanoestruturas devido às forças atrativas de Van Der Waals que agem sobre elas, gerando nanoestruturas mais instáveis [80].

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A TEM é uma técnica utilizada para visualizar uma imagem altamente ampliada de uma amostra em nível atômico. Essa técnica é empregada para determinar o tamanho, forma, estrutura, dispersão, uniformidade do material e fase cristalina [81].

Essa técnica utiliza um feixe de elétrons para interagir com uma amostra, formando uma imagem em uma placa fotográfica ou câmera especializada. A amostra, portanto, deve ser capaz de suportar o feixe de elétrons e a alta câmara de vácuo na qual ela é introduzida [82].

Durante a medida de TEM, um feixe de elétrons é emitido de um filamento de tungstênio e acelerado em direção a uma amostra ultrafina, que é colocada em um suporte chamado de "grade de suporte de carbono". À medida que os elétrons colidem com a amostra, eles podem

ser espalhados, absorvidos ou difratados, dependendo da densidade e espessura do material. A imagem final é formada pela combinação desses efeitos, permitindo a formação de uma imagem detalhada da amostra em uma escala muito pequena, da ordem de nanômetros (nm) [83].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão mostrados os materiais utilizados durante o processo, assim como os métodos realizados para a síntese de nanopartículas de prata e suas caracterizações.

3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

3.1.1 Materiais Utilizados

Para a preparação das NPAGs através do método fotoquímico foi utilizada a solução aquosa de $1mMol$ de $AgNO_3$ (Sigma-Aldrich, 99,9%), como agente precursor, citrato de sódio como agente redutor e PVP $K - 30$ como agente estabilizante, no qual o valor de K se relaciona com a viscosidade e o peso molecular do PVP. Foram utilizados LEDs de $50W$ de potência e de comprimentos de onda de $620nm$, $530nm$, $470nm$ e $395nm$ como fontes de energia para a síntese.

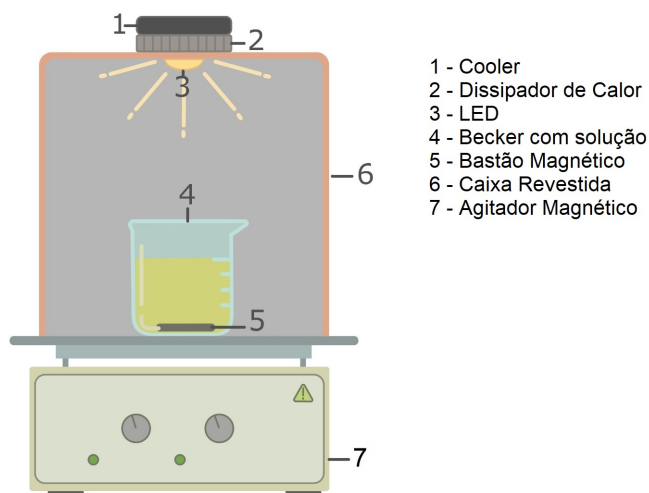
Antes de cada síntese as vidrarias foram limpas com água régia, preparadas utilizando uma proporção de 3:1 de Ácido Nítrico e Ácido Clorídrico, respectivamente, e enxaguadas com água ultra pura (UP).

3.1.2 Síntese das Nanopartículas de Prata Através do Método Fotoquímico

A solução aquosa de $1mMol$ de $AgNO_3$ foi preparada diluindo $0,04g$ do sal $AgNO_3$ em $250ml$ de água UP. A solução de citrato de sódio com 1% de concentração foi preparada diluindo $0,5g$ de citrato de sódio sólido em $250ml$ de água UP. De semelhante modo, foram preparadas as soluções aquosas com 0,75%, 1,25%, 1,5%, 1,75% e 2% de concentração.

A figura abaixo traz uma ilustração do arranjo montado para a síntese das AgNPs.

Figura 3.1 – Arranjo experimental utilizado para a síntese das nanopartículas de prata. As legendas indicam os itens no aparato.



Fonte: o autor

Para a síntese das NPAs, a solução aquosa de $AgNO_3$ foi depositada em um becker (4), juntamente com a solução de citrato de sódio, PVP e um bastão magnético (5). O becker foi transferido para uma caixa de papelão, com o interior revestido por papel alumínio (6), posicionada sobre um agitador magnético (7). O LED, integrado com um dissipador de calor e um cooler para não superaquecer (1, 2, 3), foi inserido através de um buraco na parte superior da caixa, que por fim, foi fechada para não receber luz externa. Os aparelhos foram ligados e assim se dava início a síntese.

3.1.3 Medidas de Caracterização

Para as medidas de caracterização das amostras, foram utilizados o espectrômetro de UV-Vis (*Varian, Cary 50*), Potencial Zeta e DLS (*Malvern, Zetasizer Nano-ZS90*) do Complexo Laboratórios de Multiusuários (C-labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As medidas de TEM foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) através do Microscópio Eletrônico de Transmissão (*JEOL JEM F200*).

Para as medidas de espectroscopia de UV-Vis, DLS e Potencial Zeta, as soluções foram colocadas no ultrassom durante 1 hora para separar as nanopartículas decantadas. Dessas soluções, 0,25ml foram transferidas para uma cubeta de quartzo e diluídas em uma concentração

de 1:3 de água UP, e a outra parte foi novamente guardada na geladeira. Após isso, as medidas foram realizadas e as soluções na cubeta foram descartadas propriamente.

Para as medidas de TEM, as soluções foram deixadas no ultrassom por 1 hora. Após isso, $200\mu l$ de solução de $AgNO_3$ foram diluídos em $1ml$ de água UP. Após diluídas, foram extraídos $2\mu l$ dessa solução e injetadas em uma grade de cobre. As grades de cobre com as soluções foram transferidas para o Centro de Microscopia da UFPR, onde foram realizadas as imagens.

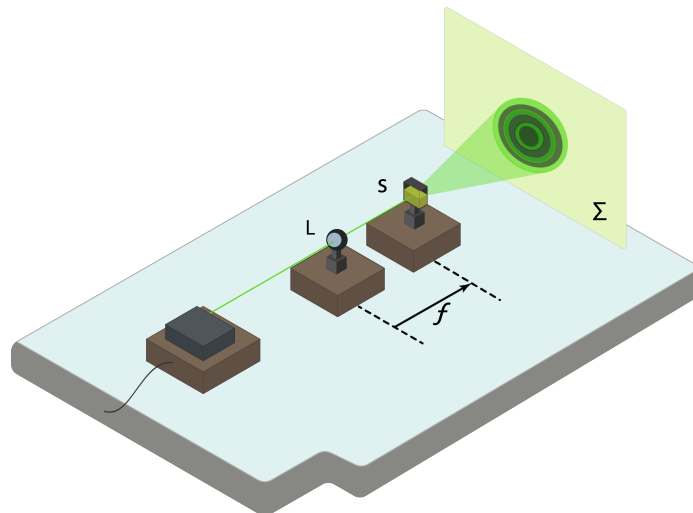
3.2 MEDIDAS DE AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE

3.2.1 Materiais Utilizados

Para as medidas de SSPM, foi utilizado um Laser gaussiano de feixe contínuo ($532nm$, Ventus, Laser Quantum), com cintura de feixe $\approx 33\mu m$. Uma lente convergente com distância focal de $f = 10cm$. Uma cubeta de quartzo de $10mm$ de caminho óptico, com índice de refração $n_{c,532nm} = 1,46075$.

A figura abaixo ilustra o arranjo experimental utilizado para a realização das medidas de SSPM.

Figura 3.2 – Arranjo experimental utilizado para a caracterização das nanopartículas através do método de Automodulação Espacial de Fase. O arranjo consiste em um Laser gaussiano de 532 nm , uma cubeta de quartzo de 10 mm (S), uma lente convergente com distância focal, f , de 10 cm (L) e um anteparo (Σ).



Fonte: o autor

3.2.2 Procedimento Experimental Para as Medidas de Automodulação Espacial de Fase

As medidas de SSPM foram realizadas utilizando o esquema ilustrado na figura 3.2. As soluções de NPAGs foram deixadas em ultrassom durante 1 hora. Após isso, as soluções foram transferidas para uma cubeta de quartzo posicionada na distância focal da lente convergente. O Laser foi ligado e sua potência aumentada para valores de $0,5W$ até $2,5W$. Conforme a potência aumentava, um padrão de anéis de difração se tornava aparentes no anteparo no qual também aumentavam em quantidade. Para cada novo anel formado, a potência respectiva que aparecia no *display* do Laser foi registrada. Com esses valores um gráfico do número de anéis *versus* a potência do Laser em Watts foi feito. Para cada nova amostra o mesmo procedimento foi realizado.

O índice de refração linear das NPAGs foram determinadas através do refratômetro de Abbe (2WAJ) em temperatura ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Abaixo serão apresentados e discutidos os resultados das sínteses de NPAGs através do método fotoquímico, assim como os resultados das medidas de SSPM.

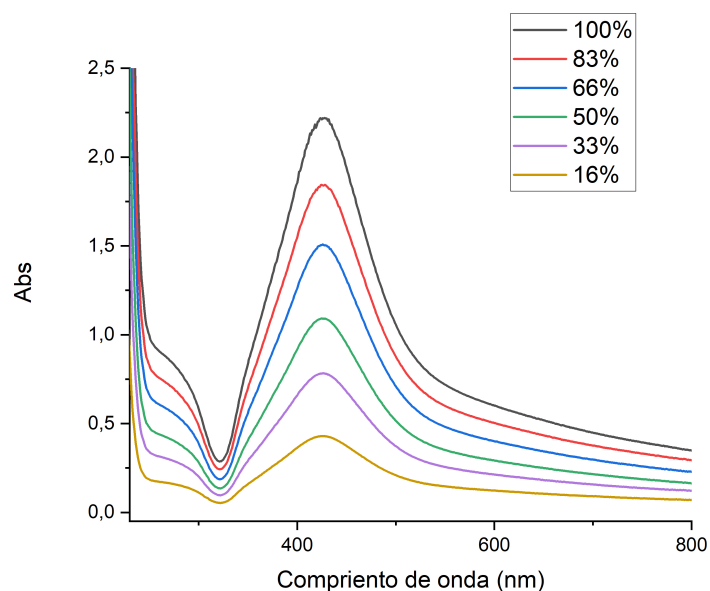
4.1 SÍNTESE FOTOQUÍMICA DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Nessa seção, serão discutidos os resultados referentes à síntese das NPAGs pelo método fotoquímico e como elas são afetadas pelas mudanças dos parâmetros como concentração, tempo de síntese, comprimento de onda do LED, quantidade de citrato de sódio e PVP.

4.1.1 Lei de Beer-Lambert

Uma síntese foi realizada utilizando 11ml de $AgNO_3$ e 1,1ml de citrato de sódio, com tempo de síntese de 30 minutos sob o LED UV. Dessa síntese, 6 amostras foram preparadas com concentrações de 100%, 83%, 66%, 50%, 33% e 16%. Os valores obtidos através das medidas de espectroscopia de UV-Vis em função das concentrações estão mostradas no gráfico 4.1

Figura 4.1 – Valores de absorção referente à ressonância de Plasmon para as medidas de espectroscopia de UV-Vis da solução de NPAGs para diferentes concentrações. Síntese realizada utilizando 11 ml de $AgNO_3$ e 1,1 ml de citrato de sódio. As porcentagens representam a concentração das soluções.

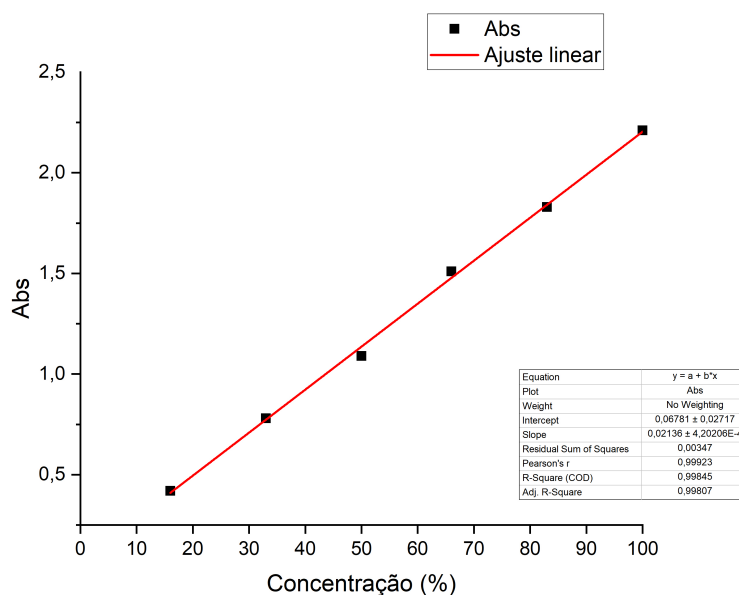


Fonte: O autor

O valor máximo de absorção se encontra na faixa de 425nm o qual é característico das NPAGs [84]. A figura 4.1 mostra que conforme a concentração das NPs aumenta, o pico de absorção referente à ressonância de Plasmon também aumenta.

Um gráfico dos valores de máxima absorção da amostra em função da concentração foi feito (figura 4.2), e um ajuste linear foi realizado nos valores para se obter o valor da concentração de uma amostra em função do seu valor de máxima absorção.

Figura 4.2 – Valores referentes ao pico de absorção da ressonância de Plasmon em função da concentração das amostras de NPAGs. Um ajuste linear foi realizado para encontrar os valores de concentração para diferentes valores de absorção para essa mesma amostra.



Fonte: O autor

Conforme a figura acima, é possível verificar que as NPAGs de prata obedecem a lei de Beer-Lambert, mostrando um comportamento linear entre a absorção e a concentração. É possível encontrar concentrações de nanofluidos de prata através desse método, utilizando a equação $y = 0,0214x + 0,07$, encontrada através do ajuste linear obtido com os valores da figura 4.2.

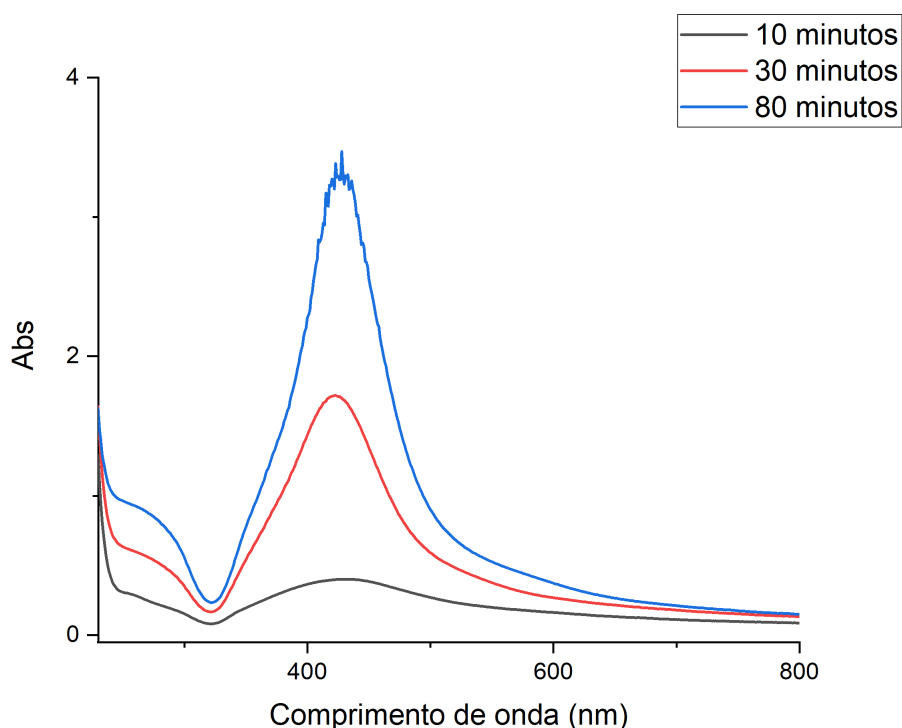
4.1.2 Influência dos Parâmetros na Síntese Fotoquímica das Nanopartículas de Prata

4.1.2.1 Tempo de Exposição à Fonte de Luz LED

Foram realizadas duas sínteses distintas utilizando 10ml de $AgNO_3$ e 0,5ml de citrato de sódio, mudando o tempo de exposição da amostra sob o LED UV. Medidas de espectroscopia de UV-Vis, DLS e Zeta foram realizadas para diferentes tempos de exposição. Os tempos de exposição das sínteses foram de 10, 30, 60, 80 e 180 minutos para a primeira síntese, e de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos para a segunda síntese.

Na figura abaixo, temos os valores de absorção da primeira amostra para os tempos de 10, 30 e 80 minutos. As concentrações das amostras foram de 1:3 de solução para água UP para as medidas de 10 e 30 minutos e 1:5 de solução para água UP para a medida de 80 minutos. As medidas de 60 e 180 minutos tiveram uma concentração muito alta o que fez com que os valores de absorção apresentassem muitos ruídos, impossibilitando a análise.

Figura 4.3 – Valores referentes à absorção da ressonância de Plasmon na região UV-Vis das NPAGs em função do tempo de exposição sob fonte de luz LED UV. As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas para as sínteses de 10, 30 e 80 minutos.

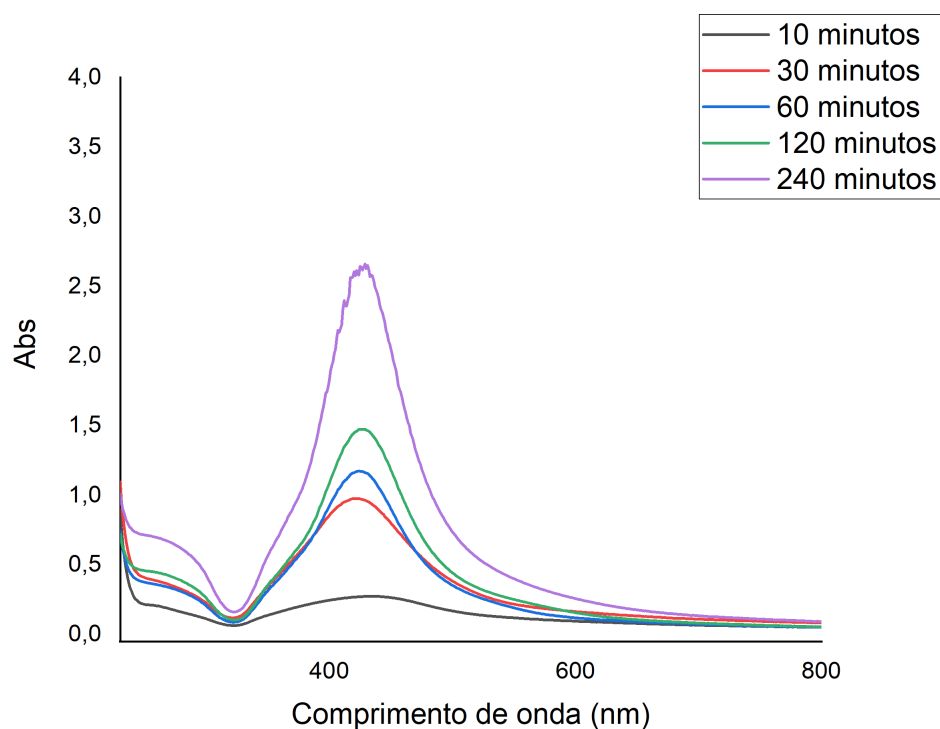


Fonte: O autor

Na figura acima é possível verificar o aumento do pico de absorção conforme o tempo de exposição à luz LED aumenta, mesmo estando em uma concentração menor, o pico de absorção com 80 minutos foi maior que os valores de 10 e 30 minutos.

Na segunda amostra, as medidas de 10 e 30 minutos tiveram uma concentração de 1:6 de solução de NPAGs para água UP, enquanto que as medidas de 120 e 240 minutos tiveram uma concentração de 1:30 de solução de NPAGs para água UP. Mesmo com uma concentração muito menor, os resultados ainda apresentaram um valor máximo de absorção maior. O aumento no pico de absorção referente à ressonância de Plasmon indica uma presença maior de NPAGs formadas como observado por Sato-Berrú *et. al.* (2008) [50].

Figura 4.4 – Valores referentes ao pico de absorção da ressonância de Plasmon das NPAs em função do tempo de exposição sob fonte de luz LED UV. As medidas de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas para os tempos de 10, 30, 60, 120 e 240 minutos.



Fonte: O autor

É possível verificar na Tabela 1 os valores do tamanho médio, obtidos pela técnica de DLS, e os valores do Potencial Zeta para todas as sínteses:

Tabela 1 – Valores do tamanho médio das NPAs, obtidas através da medida de DLS, e Potencial Zeta em função do tempo de exposição à luz LED UV.

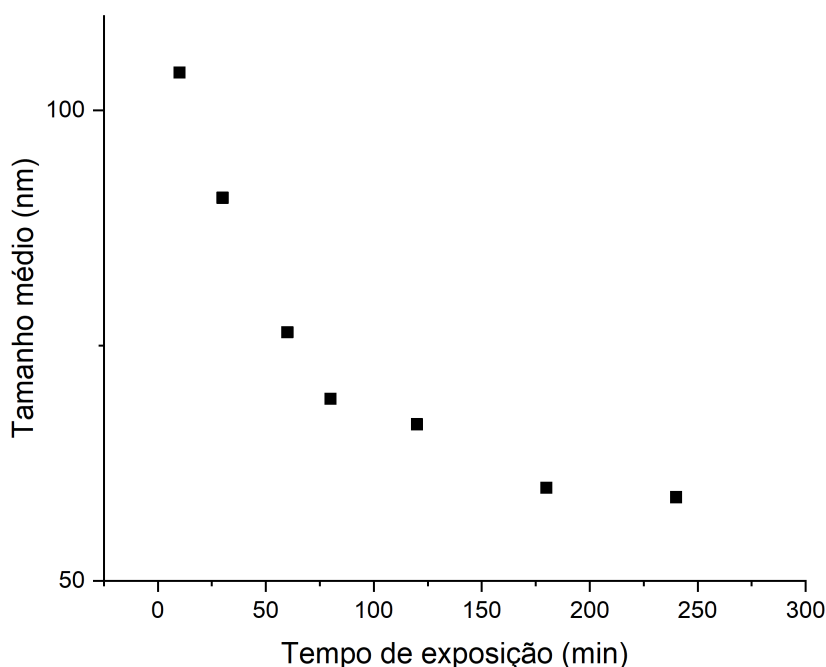
Tempo de exposição (min)	Tamanho médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
10	104	-45,5
30	86,77	-43,5
60	74,61	-46,5
80	69,34	-38,3
120	66,64	-47,6
180	59,9	-38,7
240	58,8	-41,6

Fonte: O autor

Os módulos dos valores obtidos para Potencial Zeta de todas as amostras sintetizadas estão acima de $|35mV|$ no qual é o valor de referência para estabilidade [80].

O tamanho médio das partículas foram encontrados através da medida de DLS. Vemos pela tabela acima que conforme o tempo de exposição aumenta, o tamanho médio das NPAs diminui. A figura abaixo traz uma melhor visualização do comportamento do tamanho das NPAs em função do tempo de exposição.

Figura 4.5 – Tamanho médio das NPAs, obtidos através da medida de DLS, *versus* o tempo de exposição à luz LED UV.



Fonte: O autor

Na figura 4.5 é possível observar uma rápida diminuição do tamanho médio das NPAs até o tempo de 120 minutos. Após esse tempo o tamanho médio das NPAs começa a se estabilizar.

Huang e Yang (2008) [30], estudando a síntese de NPAs pelo método fotoquímico utilizando LED UV em função do tempo de exposição, chegaram a um resultado semelhante, no qual, com o aumento do tempo de exposição, observaram uma diminuição na distribuição de tamanho médio das NPs. Após um tempo grande de síntese, observaram uma estabilidade no tamanho das NPs. Eles relacionaram essa diminuição do tamanho à instabilidade das NPs

maiores, no qual com a contínua radiação do LED, acabaram se fragmentando, e assim, reduzindo o tamanho médio.

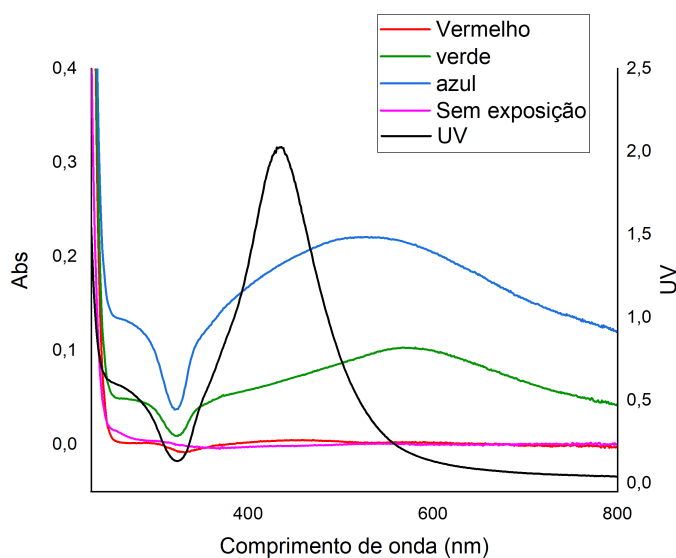
É possível também que a diminuição no tamanho médio das NPAGs esteja relacionado com o *amadurecimento de Ostwald Inverso* [45], no qual partículas maiores se tornam instáveis e é favorecido a formação de NPAGs menores. Porém, ainda não é possível encontrar na literatura o fenômenos de amadurecimento digestivo para sínteses mediadas por luz UV à temperatura ambiente.

4.1.2.2 Comprimento de Onda da Fonte de Luz LED

Foram realizadas cinco sínteses de NPAGs de prata mudando o comprimento de onda (cor) dos LEDs. As sínteses foram feitas utilizando 5ml de $AgNO_3$ e 0,5ml de citrato de sódio com concentração de 1%, deixando em exposição de 1 hora sob os LEDs vermelho (620-630nm), verde (530 nm), azul (470 nm) e UV (395 nm), e uma síntese de 1 hora sem a exposição de luz.

A formação de NPAGs, indicada pelo pico de absorção da análise de UV-Vis (ver figura 4.6), aumentou para maiores valores do comprimento de onda da luz incidente LED. A síntese realizada com a fonte de luz LED na região do UV apresentou o maior pico de absorção, e consequentemente a maior quantidade de NPAGs formadas [84].

Figura 4.6 – Absorção *versus* a cor (comprimento de onda) do LED utilizado. Como o pico de absorção para o LED UV foi muito maior que os demais, a figura foi separada em duas escalas para melhor visualização. A escala da direita é referente à absorção do LED UV, e a escala da esquerda é referente as demais. Todas as sínteses foram realizadas com a mesma quantidade de citrato de sódio e o mesmo tempo de exposição.



Fonte: O autor

Na figura 4.6, podemos verificar um deslocamento para a direita e um alargamento da curva de absorção para os comprimentos de onda mais baixos.

A síntese realizada sem a exposição de luz não apresentou pico de absorção na faixa entre 400 e 600 nm. Ou seja, não houve formação de NPAGs ou a quantidade formada foi muito pequena de modo que sua banda de absorção não foi detectada. Além disso, os valores máximos de absorção referentes à ressonância de Plasmon, para os LEDs vermelho, verde e azul, foram muito pequenos, indicando que para comprimentos de onda maior, a formação de NPAGs é menor.

Através das medidas de DLS e potencial Zeta foi possível determinar o tamanho médio das NPAGs e sua estabilidade.

Tabela 2 – Tabela do tamanho médio e potencial Zeta em função do comprimento de onda do LED utilizado na síntese.

Comprimento de onda (nm)	Tamanho médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
Vermelho - 620-630	191,1	43,1
Verde - 530	86,12	36,9
Azul - 470	92,87	45,2
UV - 395	58,5	43,5

Fonte: O autor

Além da menor formação de NPAGs, a síntese realizada com comprimento de onda maiores apresentou um tamanho médio maior de NPAGs formadas.

A diminuição do pico de absorção na análise de UV-Vis ocorre pois, o aumento do tamanho da partícula induz um aumento na eficiência de absorção, e, conseqüentemente, uma diminuição na largura à meia altura da banda de ressonância de plasmon.

4.1.2.3 Quantidade de Citrato de Sódio Utilizada

Para visualizar o efeito do citrato de sódio na síntese, primeiramente foi realizado uma síntese mudando a quantidade de citrato de sódio utilizada. A Figura 4.7 mostra o valor de absorção referente à ressonância de Plasmon na região de UV-Vis para essas medidas. Foram utilizadas uma quantidade fixa de solução de $AgNO_3$, de 7,5ml e deixado em exposição sob uma fonte de luz LED UV por 30 minutos. A solução de citrato de sódio utilizada na síntese tem concentração de 1%, e as quantidades utilizado para as sínteses foram de 0,15, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 0,8, e 1ml.

Pela Figura 4.7, é possível observar o aumento do valor máximo de absorção para maiores quantidades de citrato de sódio. Além disso, a posição do pico de absorção é igual para todos os valores de citrato de sódio.

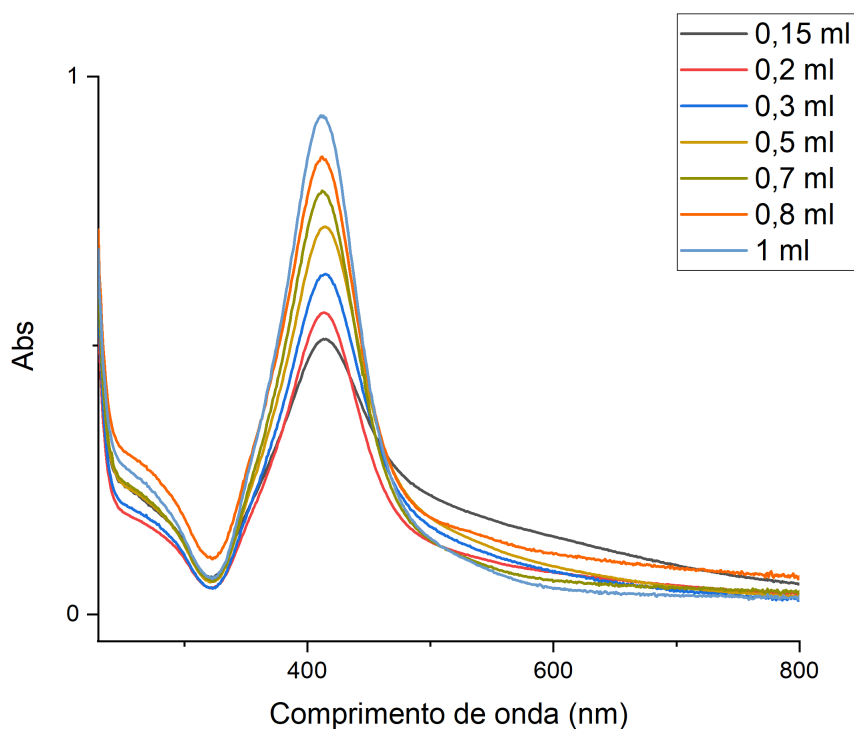
A razão entre as quantidades de citrato de sódio e a solução de $AgNO_3$, foi determinada através de um cálculo simples da concentração:

A massa molar do $AgNO_3$ é de 169,87g/mol e a concentração do citrato de sódio é de 1%, ou seja, 0,01g/ml.

Primeiro encontramos a massa da solução de 1mMol de $AgNO_3$ utilizada:

$$(10^{-3}mol).(169,87g/mol).(0,001ml) = 1,699.10^{-4}g/ml \quad (4.1)$$

Figura 4.7 – Absorção das amostras de AgNP mudando a quantidade de citrato de sódio.



Fonte: O autor

A quantidade em massa de $AgNO_3$ em 7,5ml de solução é

$$1,699 \cdot 10^{-4} g/ml \cdot (7,5ml) = 1,274g \quad (4.2)$$

Para encontrarmos a quantidade de massa de citrato de sódio utilizada, multiplicamos a concentração pela quantidade em ml de citrato de sódio. A tabela abaixo mostra as quantidades de citrato de sódio e a razão entre a massa e citrato e a massa de $AgNO_3$.

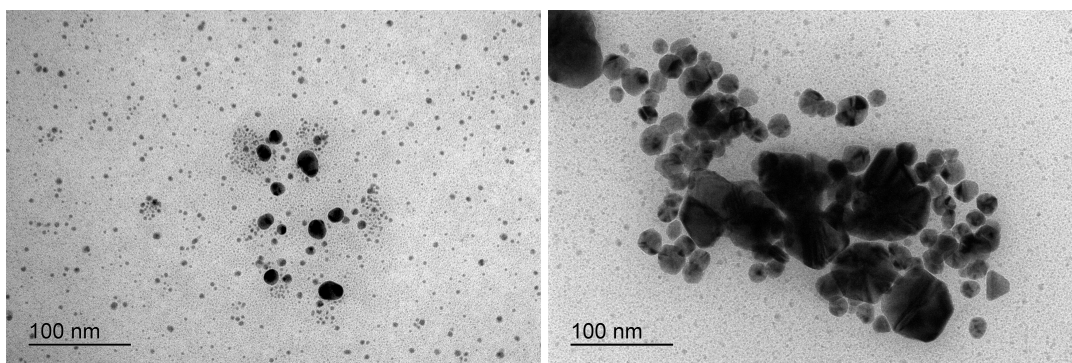
Tabela 3 – Razão entre a quantidade de massa de citrato de sódio e $AgNO_3$ utilizada em cada síntese.

Quantidade de citrato (ml)	Massa do citrato (g)	Razão entre a massa de citrato por Nitrato
0,15	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,18
0,20	$2 \cdot 10^{-3}$	1,57
0,30	$3 \cdot 10^{-3}$	2,35
0,50	$5 \cdot 10^{-3}$	3,92
0,70	$7 \cdot 10^{-3}$	5,49
0,80	$8 \cdot 10^{-3}$	6,27
1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	7,84

Fonte: O autor

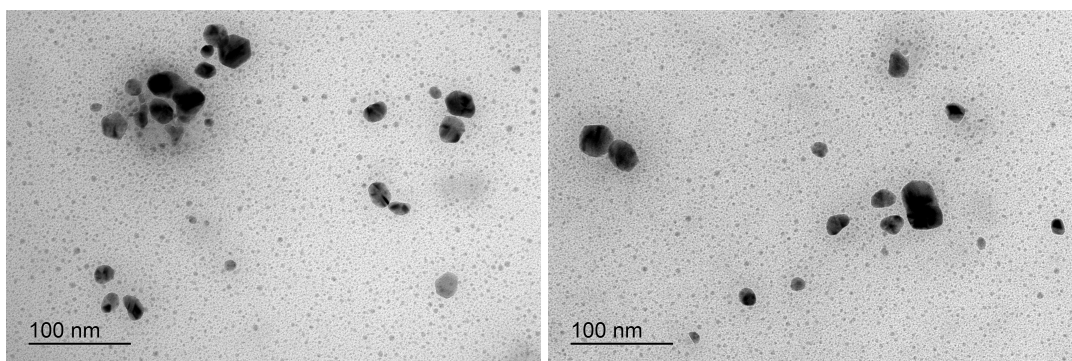
Foram realizadas medidas de TEM para as amostras contendo 0,15, 0,3, 0,7 e 1 ml de citrato.

Figura 4.8 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,15 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.



As duas imagens da Figura 4.8 são da mesma solução. É possível observar a presença de inúmeras partículas pequenas presentes na micrografia entre alguns aglomerados, como mostra a figura a esquerda. Mas em alguns pontos da mesma grade, foram observados aglomerados maiores, como visto na figura a direita.

Figura 4.9 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,3 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.



Assim como na solução de 0,15 ml, a solução com 0,3 ml de citrato apresentava uma quantidade menor de NPAGs, sendo mais difícil de encontrar durante a medida de TEM. Porém, com essa quantidade de citrato, a solução já não apresentava tantos aglomerados como na imagem anterior.

Na solução com 0,7 ml de citrato, foi possível encontrar aglomerados com tamanhos mais estáveis e em maior quantidade em relação às soluções com 0,15 e 0,3 ml.

Por fim, as amostras contendo 1 ml de citrato apresentaram uma quantidade grande de NPAGs. As NPAGs não estavam aglomeradas em comparação às amostras anteriores. Também, para essa quantidade de citrato, as NPAGs começaram a apresentar diferentes formas, como

Figura 4.10 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 0,7 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.

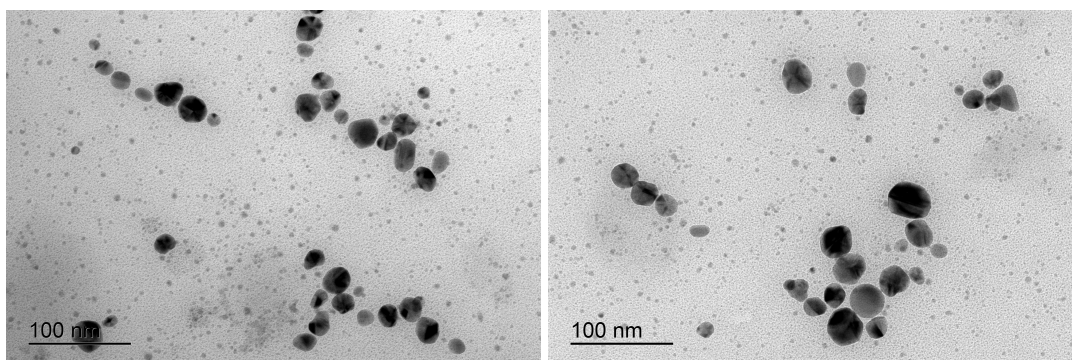
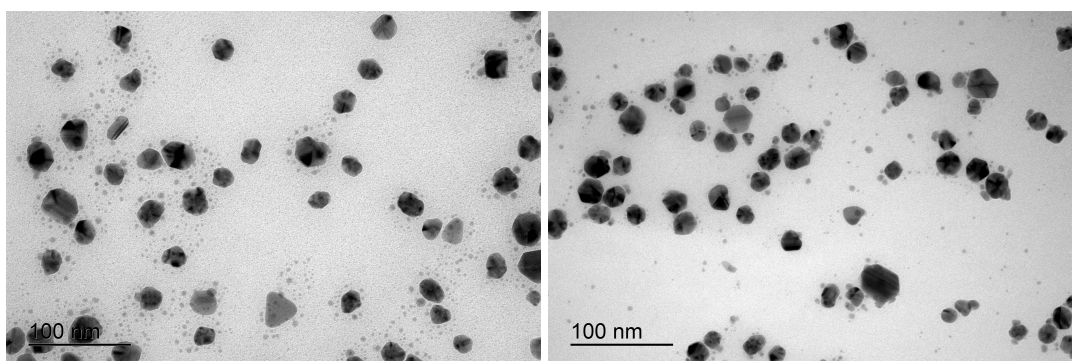


Figura 4.11 – Imagens por TEM das NPAGs obtidas a partir da síntese de $AgNO_3$ contendo 1 ml de citrato de sódio e tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.

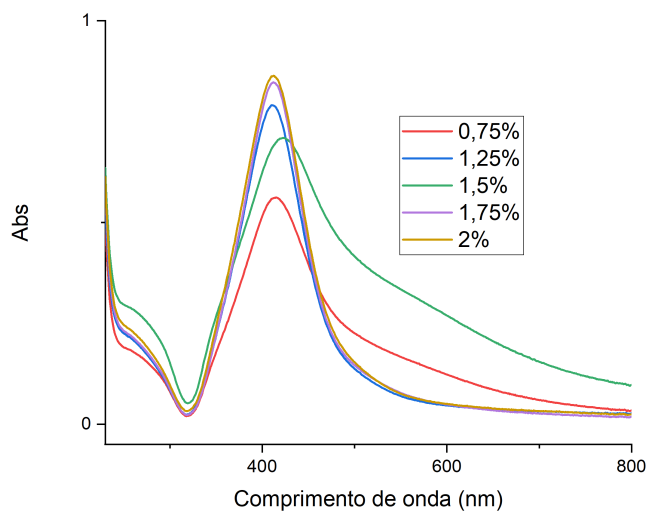


prismas, trapézios e pentágonos, como pode ser visto na figura 4.11, porém apareciam em pequenas quantidades, sendo em sua grande maioria partículas esferóides.

É possível observar pelas micrografias que com o aumento da concentração de citrato houve um aumento na quantidade de NPAGs formadas. Houve também uma diminuição na presença de aglomerados vistos na figura 4.8 que eram observados em concentrações menores

Uma segunda série de medidas foi realizada mantendo o mesmo volume da solução de citrato de sódio e mudando sua concentração. Foram preparadas soluções de 0,5%, 0,75%, 1,25%, 1,5%, 1,75% e 2%. Para essas sínteses, foi utilizado 0,5ml de citrato e 7ml de $AgNO_3$, e deixado em exposição da luz LED UV durante 30 minutos.

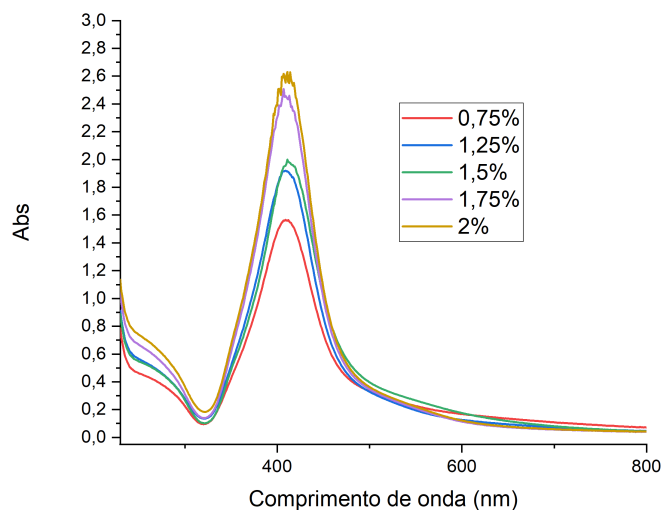
Figura 4.12 – Absorção das amostras de AgNP mudando a concentração da solução de citrato de sódio, com exposição de 30 minutos sob a luz LED UV.



Fonte: O autor

Para as sínteses de 30 minutos, os valores de absorção referentes à ressonância de Plasmon no espectro de UV-Vis não ficaram tão claros, como pode ser visto para o valor de 1,5% de concentração, onde a curva aparece mais alargada e com um valor de pico de absorção menor que a amostra de 1,25%. Dessa forma, foram realizadas uma outra série de medidas, utilizando os mesmos valores da medida anterior, mas com um tempo de síntese de 1 hora sob a luz LED UV.

Figura 4.13 – Absorção das amostras de AgNP com diferentes concentrações de citrato de sódio, com tempo de síntese de 1 hora sob a luz LED UV.



Fonte: O autor

Na Figura 4.13, as curvas de absorção estão mais uniformes e sem alargamento, indicando partículas menos polidispersas. É possível ver também o aumento do pico de absorção com o aumento da concentração de citrato de sódio.

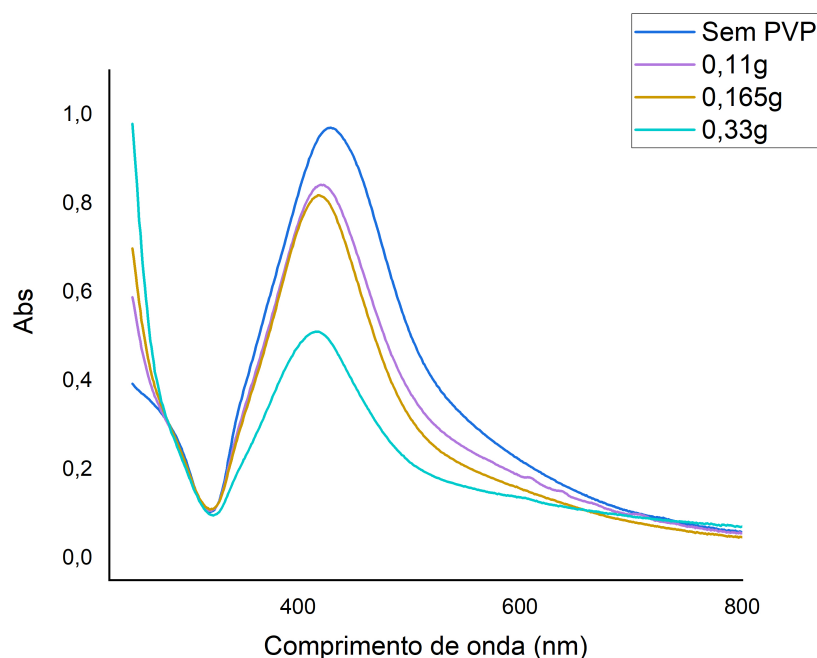
De maneira análoga à primeira medida, encontramos também a razão entre a quantidade de citrato de sódio e nitrato de prata para as amostras de diferentes concentrações.

O aumento da formação das NPAs, pode ser atribuído ao fato de que, como o citrato de sódio age como agente redutor, uma quantidade maior de citrato reduz mais NPAs, o que pode ser visto nos gráficos das análises de espectroscopia de UV-Vis, onde um maior valor máximo de absorção indica uma maior quantidade de NPAs formadas.

4.1.2.4 Quantidade de PVP Utilizada

As sínteses realizadas para o estudo do PVP, foram feitas utilizando 5ml de $AgNO_3$ e 0,5ml de citrato de sódio e 30 minutos de exposição à luz LED UV. Foram realizadas 4 sínteses, na primeira não foi utilizado PVP, nas demais sínteses, foram utilizados 0,11g, 0,165g e 0,33g de PVP, respectivamente.

Figura 4.14 – Valores referentes à absorção da ressonância de Plasmon na região UV-Vis das NPAGs com diferentes valores de PVP. A síntese realizada sem a adição de PVP apresentou o maior pico de absorção. O pico de absorção das medidas de espectroscopia de UV-Vis diminuem conforme a quantidade de PVP é aumentada.



Fonte: O autor

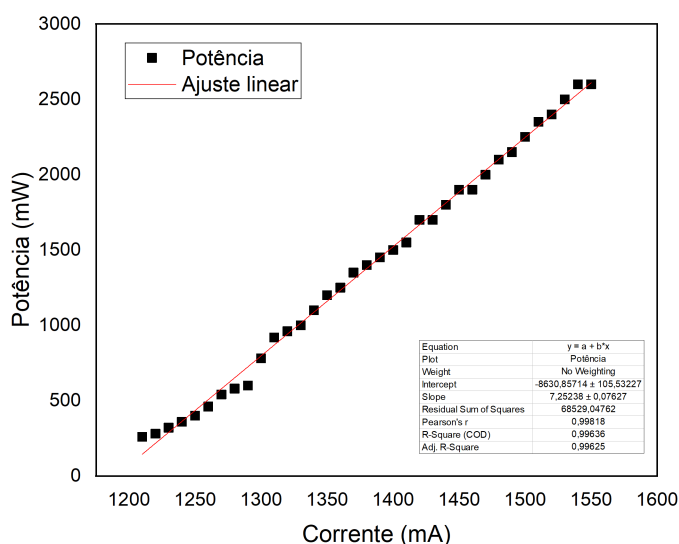
É possível verificar na Figura 4.14, que a adição de maiores quantidades de PVP diminuiu o pico de absorção referente à ressonância de Plasmon, isto é, diminuiu a formação de NPAGs. O PVP inibe o crescimento de NPAGs, criando uma camada protetora ao redor das NPs, impedindo a agregação e aumentando a estabilidade do colóide [22]. O deslocamento da banda para o espectro azul (*blue-shift*), indica uma menor distribuição tamanho médio das NPs.

4.1.3 Influência dos Parâmetros nas Medidas de Automodulação Espacial de Fase

Abaixo serão apresentados os resultados referente às medidas de SSPM. A explicação para a obtenção dos resultados foi descrita na seção 3.2.2, e o arranjo experimental utilizado foi mostrado na Figura 3.2.

Para a conversão dos valores de intensidade (mA) para Potência (mW), foi utilizado um Wattímetro, onde os valores da intensidade eram retirados do display do Laser e o valor da potência era mostrado no Wattímetro.

Figura 4.15 – Ajuste da Intensidade (mA) \times Potência (mW) do Laser utilizado. Os dados da potência foram obtidos utilizando um Wattímetro. O ajuste linear foi utilizado para obter diretamente os valores de potência para as medidas subsequentes.



Fonte: O Autor

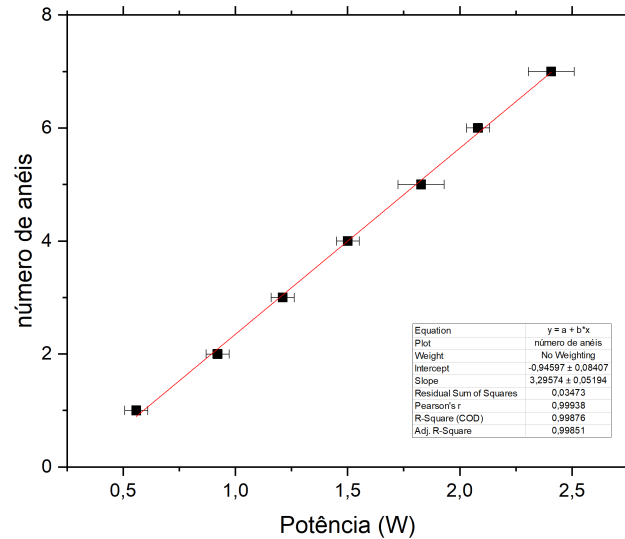
A Figura 4.15 mostra os valores de conversão de mA para mW. Um ajuste linear foi realizado para os valores obtidos. Esse ajuste foi utilizado para obter diretamente os valores de potência utilizadas nos gráficos abaixo.

Para as sínteses mudando o comprimento de onda da fonte de luz, só foi possível observar a formação de anéis de automodulação na síntese realizada com o LED UV. Para as demais medidas, não houve nenhum padrão de automodulação de fase dentro do alcance de potência do Laser.

4.1.3.1 Quantidade de Citrato de Sódio Utilizada

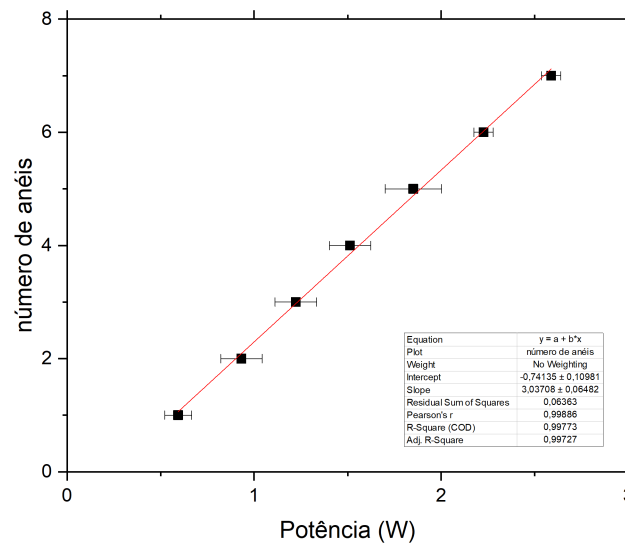
Para as medidas de SSPM alterando a quantidade de citrato de sódio, foram utilizadas as amostras descritas na Figura 4.13. As figuras abaixo são referentes às sínteses com concentrações de 0,75%, 1,25%, 1,5%, 1,75% e 2% de citrato de sódio.

Figura 4.16 – Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 0,75% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.



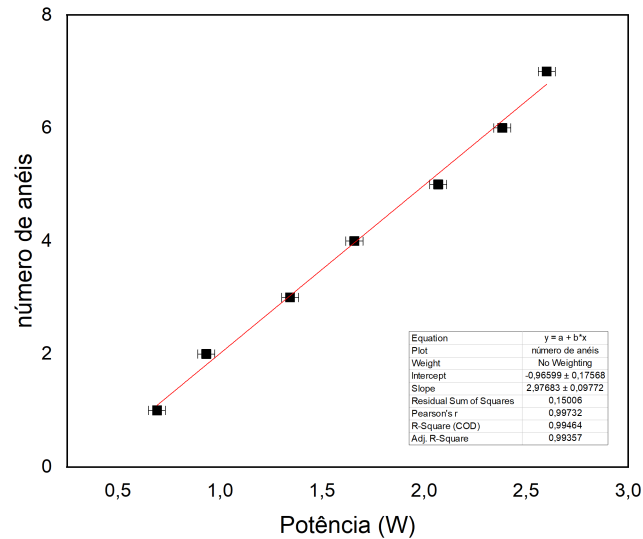
Fonte: O Autor

Figura 4.17 – Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,25% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.



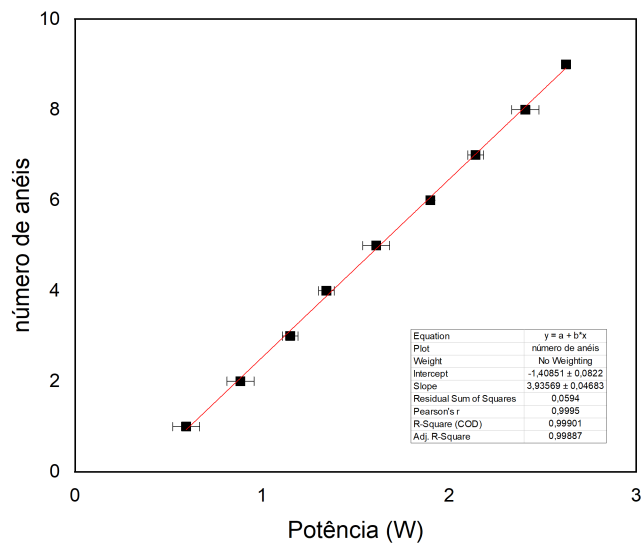
Fonte: O Autor

Figura 4.18 – Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,5% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.



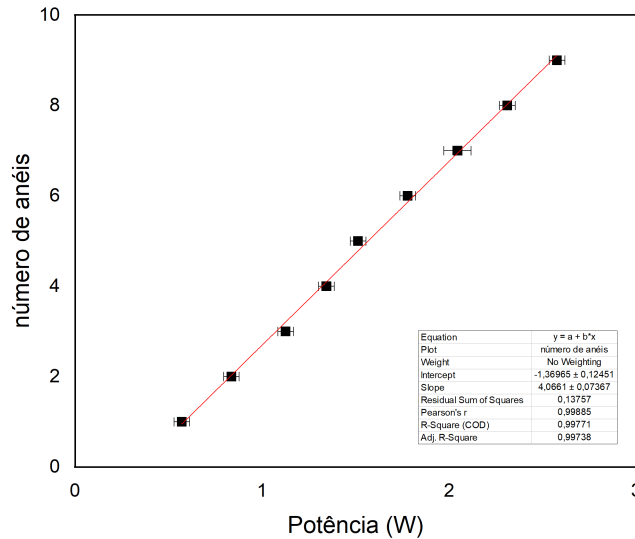
Fonte: O Autor

Figura 4.19 – Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 1,75% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.



Fonte: O Autor

Figura 4.20 – Número de anéis em função da potência referentes à síntese com citrato de sódio com 2% de concentração. Ajuste linear realizado para a obtenção do valor do índice de refração não linear.



Fonte: O Autor

Para valores de potência menores do que $0,5W$ os anéis de automodulação não são aparentes, pois não há energia suficiente para produzir os anéis. Com o aumento da potência, o ponto luminoso dá lugar a um círculo luminoso com o centro escuro, formando então o primeiro anel. Conforme aumenta a potência, surgem mais anéis de maneira concêntrica. O número de anéis é contado quando o centro da figura se torna completamente escuro.

Zamiri *et. al.* (2011), chegou a um resultado parecido ao estudar a SSPM em meio orgânico [85]. Ao aumentar a concentração de NPAs, houve também um aumento na formação de anéis, indicando um aumento nas propriedades ópticas não lineares da suspensão.

A relação linear entre o número de anéis e a potência também está de acordo com a literatura [86]. Essa relação linear é verificada pela equação 2.150. A partir dessa equação, é possível determinar o índice de refração não linear através da curva de ajuste do gráfico do número de anéis pela potência. Através desse ajuste, podemos estimar a constante de proporcionalidade entre o número de anéis e a potência, escrita como:

$$C = \frac{2n_2 L_{eff} \mathcal{T}_{eff}}{\pi \omega_0^2 \lambda}. \quad (4.3)$$

Ao isolarmos n_2 , obtemos:

$$n_2 = \frac{\pi \omega_0^2 \lambda}{2n_2 L_{eff} \mathcal{T}_{eff}} C, \quad (4.4)$$

na qual C é a inclinação da reta obtida no ajuste linear.

Através da equação acima, foi possível montar a tabela abaixo

Tabela 4 – Valores do índice de refração linear obtidos através do refratômetro de Abbe da amostra em temperatura ambiente. Valores do Ajuste Linear realizado nas amostras, e do índice de refração não linear, n_2 , obtido através da equação 2.150.

Concentração	n_0	Ajuste Linear (W^{-1})	$n_2(\times 10^{-14}m^2W^{-1})$
0,75%	1,331	3,29	-3,16
1,25%	1,330	3,03	-1,57
1,5%	1,329	2,29	-1
1,75%	1,330	3,93	-0,68
2%	1,330	4,05	-0,54

Fonte: O autor

A tabela acima mostra os valores de n_2 para as sínteses com diferentes concentrações de citrato de sódio. O módulo de n_2 diminui conforme o aumento da concentração de citrato de sódio. Isso pode ocorrer devido ao fato de que o citrato de sódio forma uma camada ao redor das NPAs, podendo diminuir a absorção da NPAs, conseqüentemente, diminuindo sua resposta óptica não linear. O citrato de sódio também pode impactar o tamanho e a distribuição das NPAs formadas [51]. Mudanças nas características das partículas, como tamanho, forma e agregação, podem alterar suas propriedades ópticas e, por sua vez, afetar o índice de refração não linear.

4.1.3.2 Quantidade de PVP Utilizada

Para as medidas alterando a quantidade de PVP, foram utilizados os dados apresentados na Figura 4.14. As quantidades utilizadas para essas medidas foram da síntese sem PVP, e a síntese contendo 0,165g de PVP. A medida realizada com 0,33g de PVP apresentou apenas 2 anéis de automodulação, tornando o ajuste linear pouco preciso.

Figura 4.21 – Valores obtidos para a síntese sem a utilização de PVP, com tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV. Ajuste linear realizado para a obtenção do índice de refração não linear.

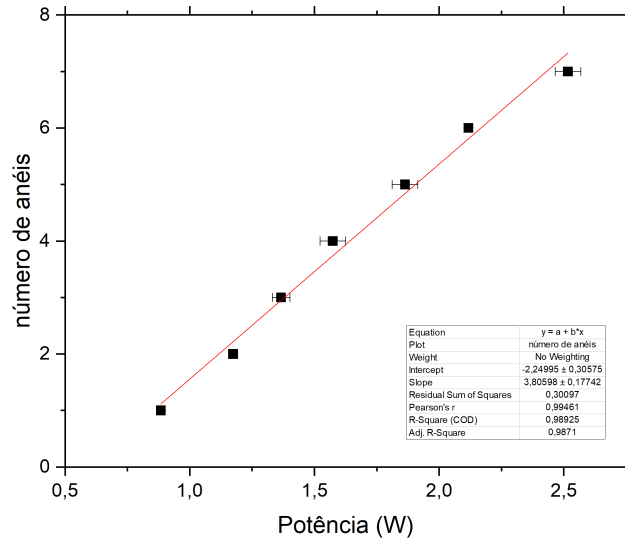
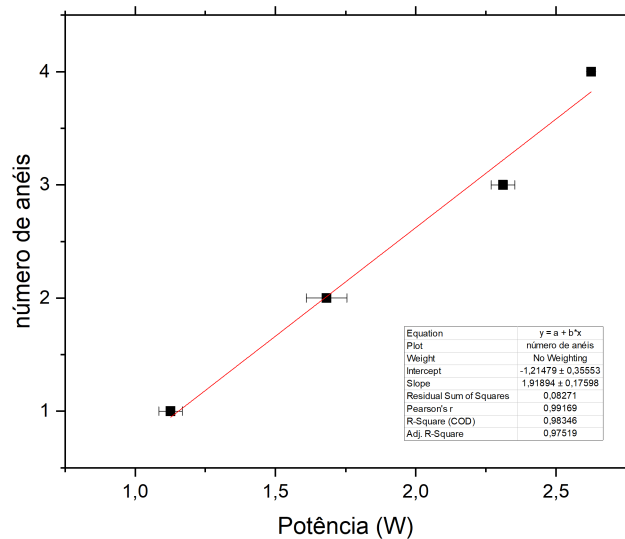


Figura 4.22 – Valores obtidos para a síntese contendo 0,165g de PVP, com tempo de exposição de 30 minutos sob a luz LED UV. Ajuste linear realizado para a obtenção do índice de refração não linear.



Como mostrado nas Figuras 4.21 e 4.22, a adição de PVP na síntese causou uma diminuição na formação de anéis para uma mesma potência do Laser.

Tabela 5 – Valores do índice de refração linear obtidos através do refratômetro de Abbe da amostra em temperatura ambiente. Valores do Ajuste Linear realizado nas amostras, e do índice de refração não linear, n_2 , obtido através da equação 2.150.

Concentração	n_0	Ajuste Linear (W^{-1})	$n_2(\times 10^{-14}m^2W^{-1})$
Sem PVP	1,331	3,81	-9,65
0,165g	1,330	1,91	-6,17

Fonte: O autor

O módulo de n_2 para a amostra com PVP diminuiu. Assim como o citrato de sódio, o PVP também forma uma camada ao redor das NPs, podendo ser a responsável pela diminuição da resposta óptica não linear e, conseqüentemente, do índice de refração não linear.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, propôs-se o estudo da síntese de NPAGs através do método fotoquímico, variando os parâmetros como a concentração de citrato de sódio, o tempo de exposição à luz LED, o comprimento de onda da fonte de luz LED, e a adição de PVP. Assim como o estudo das propriedades termo-ópticas para as diferentes sínteses. As sínteses foram estudadas através dos resultados das medidas de espectroscopia de UV-Vis, DLS, Potencial Zeta e TEM.

Sínteses com diferentes maiores de exposições à luz LED apresentaram valores maiores de absorção referente à ressonância de Plasmon na região de UV-Vis, indicando uma maior quantidade de NPs formadas. Os resultados das medidas de DLS, mostraram que houve uma diminuição do tamanho médio das NPAGs conforme o tempo de síntese aumentava. Após 10 minutos de síntese as NPs apresentaram um tamanho médio de $104nm$, e chegando à um tamanho de $58,8nm$ com 240 minutos de síntese. O tamanho médio das NPs começou a se estabilizar após 120 minutos de síntese.

As sínteses com diferentes comprimentos de onda da luz LED incidente apresentaram diferentes valores de absorção referente à ressonância de Plasmon na região UV-Vis, sendo o valor máximo de absorção menor para comprimentos de onda da luz LED maiores. Além disso, conforme o comprimento de onda da luz LED incidente diminuía, os valores da banda de absorção da ressonância de Plasmon afunilavam e se deslocavam para a esquerda, indicando uma distribuição de tamanho médio menor e NPs menos polidispersas.

A adição de quantidades maiores de citrato de sódio aumentaram os valores de absorção obtidos nas medidas de espectroscopia de UV-Vis. O aumento do pico de absorção é indício de uma maior quantidade de NPs formadas. Medidas de TEM realizadas para essas sínteses apresentaram NPs mais aglomeradas para menores valores de citrato de sódio.

A adição de PVP na síntese provocou uma diminuição do pico de absorção referente à ressonância de Plasmon, assim como um deslocamento para a esquerda e um afunilamento da banda de absorção. Esses dados indicam que com o aumento da quantidade de PVP, ocorre uma menor formação das NPs, além de apresentarem um tamanho médio menor e uma menor polidispersividade.

As medidas de SSPM apresentou um comportamento não linear menor para maiores quantidades de citrato de sódio e PVP. O número de anéis de automodulação aumentou para quantidades maiores de citrato, porém o módulo de n_2 diminuiu. As medidas com diferentes valores de PVP, apresentaram uma diminuição do número de anéis conforme a quantidade de PVP aumentava. Porém, a síntese sem PVP apresentou uma resposta óptica não linear maior em relação à síntese com $0,165g$ de PVP.

Os resultados do estudo foram satisfatórios, pois os objetivos propostos para o trabalho foram concluídos, uma vez que foi possível observar as diferenças de cada síntese através das medidas de caracterização realizadas. As técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho se mostraram suficientes para identificar as diferenças entre as sínteses

É possível também realizar o estudo das propriedades termo-ópticas para as diferentes sínteses, uma vez que o índice de refração não linear muda conforme os parâmetros da síntese são mudados.

REFERÊNCIAS

- [1] HAES, A. J.; VAN DUYN, R. P. A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 124, no. 35, pp. 10596–10604, 2002.
- [2] LIU, J.; HE, H.; XIAO, D.; YIN, S.; LI, W.; JIANG, S.; LUO, D.; WANG, B.; LIU, Y. Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications. **Materials**, vol. 11, no. 10, 2018.
- [3] VERMA, P.; MAHESHWARI, S. K.; Applications of silver nanoparticles in diverse sectors. **International Journal of Nano Dimension**, vol. 10, no. 1, pp. 18–36, 2019.
- [4] WEI, L.; LU, J.; XU, H.; PATEL, A.; CHEN, Z. S.; CHEN, G. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. **Drug discovery today**, vol. 20, no. 5, pp. 595–601, 2015.
- [5] LANSDOWN, A. B. Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use. **Biofunctional textiles and the skin**, vol. 33, pp. 17–34, 2006.
- [6] LIMA, R. de; SEABRA, A. B.; DURÁN, N. Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles. **Journal of Applied Toxicology**, vol. 32, no. 11, pp. 867–879, 2012.
- [7] BERGIN, I. L. et al. Effects of particle size and coating on toxicologic parameters, fecal elimination kinetics and tissue distribution of acutely ingested silver nanoparticles in a mouse model. **Nanotoxicology**, vol. 10, no. 3, pp. 352–360, 2016.
- [8] METZ, K. M.; SANDERS, S. E.; PENDER, J. P.; DIX, M. D.; HINDS, D. T.; QUINN, S. J.; WARD, A. D.; DUFFY, P.; CULLEN, R. J.; COLAVITA, P. E. Green synthesis of metal nanoparticles via natural extracts: the biogenic nanoparticle corona and its effects on reactivity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 3, no. 7, pp. 1610–1617, 2015.
- [9] WANG, C.; KIM, Y. J.; SINGH, P.; MATHIYALAGAN, R.; JIN, Y.; YANG, D. C. Green synthesis of silver nanoparticles by bacillus methylotrophicus, and their antimicrobial activity. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, vol. 44, no. 4, pp. 1127–1132, 2016.
- [10] JAMKHANDE, P. G.; GHULE, N. W.; BAMER, A. H.; KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, vol. 53, p. 101174, 2019.
- [11] PEIRIS, S.; MCMURTRIE, J.; ZHU, H.-Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. **Catal. Sci. Technol.**, vol. 6, pp. 320–338, 2016.
- [12] HUANG, X.; ZHOU, X.; WU, S.; WEI, Y.; QI, X.; ZHANG, J.; BOEY, F.; ZHANG, H. Reduced graphene oxide-templated photochemical synthesis and in situ assembly of Au nanodots to orderly patterned Au nanodot chains. **Small**, vol. 6, no. 4, pp. 513–516, 2010.

- [13] BOLAÑOS, A. B. **Automodulação de fase espacial em um metal colóide**. 2017. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2017.
- [14] HUANG, C. C.; CHEN, H. J.; LEONG, Q. L.; LAI, W. K.; HSU, C. Y.; CHEN, J. C.; HUANG, C. L. Synthesis of silver nanoplates with a narrow lspr band for chemical sensing through a plasmon-mediated process using photochemical seeds. **Materialia**, vol. 21, p. 101279, 2022.
- [15] LENART, V. M. **Estudo das propriedades ópticas e de transporte térmico do ouro coloidal em cristais líquidos liotrópicos**. 2015. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- [16] RIBEIRO, M. S.; CRUZ, G. K. da; GÓMEZ, S. L.; TURCHIELLO, R. F. Automodulação espacial de fase: uma segunda demonstração instrutiva e de baixo custo de um efeito óptico não linear. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 41, 00 2019.
- [17] ALVES, S.; BOURDON, A.; NETO, F. M. A. Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam z-scan experiment: determination of the soret coefficient. **Journal Opt. Soc. Am. B**, vol. 20, pp. 713–718, Apr 2003.
- [18] ZHANG, J.; CLAVERIE, J.; CHAKER, M.; MA, D. Colloidal metal nanoparticles prepared by laser ablation and their applications. **ChemPhysChem**, vol. 18, no. 9, pp. 986–1006, 2017.
- [19] SALAH, N. et al. High-energy ball milling technique for zno nanoparticles as antibacterial material. **International Journal of Nanomedicine**, vol. 6, pp. 863–869, 2011. PMID: 21720499.
- [20] FU, X.; CAI, J.; ZHANG, X.; LI, W. D.; GE, H.; HU, Y. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, vol. 132, pp. 169–187, 2018.
- [21] JARA, N.; MILÁN, N. S.; RAHMAN, A.; MOUHEB, L.; BOFFITO, D. C.; JEFFRYES, C.; DAHOU-MANE, S. A. Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles-a review. **Molecules**, 2021.
- [22] NATSUKI, Y. H. J.; NATSUKI, T. A review of silver nanoparticles: Synthesis methods, properties and applications. **International Journal of Materials Science and Applications**, vol. 4, pp. 325–332, 2015.
- [23] IRAVANI, M. S. Z. B.; KORBKANDI, S. H. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. **Research in Pharmaceutical Science**, pp. 385–406, 2014.
- [24] ASANITHI, P.; CHAIYAKUN, S.; LIMSUWAN, P. Growth of silver nanoparticles by dc magnetron sputtering. **J. Nanomaterials**, vol. 2012, jan 2012.
- [25] THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [26] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 72, no. 11, pp. 4847–4854, 1950.

- [27] VORHEES, P. W. **The theory of ostwald ripening**, *Journal of Statistical Physics*, pp. 231–253, 1985.
- [28] POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 6809–6830, 2015.
- [29] BECKER, R. DÖRING, W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Annalen der physik*, vol. 416, no. 8, pp. 719–752, 1935.
- [30] HUANG, L.; ZHAI, M. L.; LONG, D. W.; PENG, J.; XU, L. Uv-induced synthesis, characterization and formation mechanism of silver nanoparticles in alkaline carboxymethylated chitosan solution. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10, pp. 1193–1202, 2008.
- [31] HUSSAIN, J. I.; TALIB, A.; KUMAR, S.; AL-THABAITI, S. A.; HASHMI, A. A.; KHAN, Z. Time dependence of nucleation and growth of silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 381, no. 1, pp. 23–30, 2011.
- [32] REISS, H. **The Growth of Uniform Colloidal Dispersions**, vol. 19, pp. 482–487, Apr. 1951.
- [33] LIFSHITZ, I.; SLYOZOV, V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, no. 1, pp. 35–50, 1961.
- [34] BALDAN, A. Review progress in ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys part i: Ostwald ripening theories. *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 2171 – 2202, 2002.
- [35] ANDERSON, R.; BUSCALL R.; ELDRIDGE, R.; MULVANEY, P.; SCALES, P. J. Ostwald ripening of comb polymer stabilised ag salt nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 459, pp. 58–64, 2014.
- [36] WAGNER, C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 65, no. 7-8, pp. 581–591, 1961.
- [37] ARDELL, A. The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations. *Acta Metallurgica*, vol. 20, no. 1, pp. 61–71, 1972.
- [38] BRAILSFORD, A.; WYNBLATT, P. The dependence of ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta Metallurgica*, vol. 27, no. 3, pp. 489–497, 1979.
- [39] DAVIES, C. K. L.; NASH, P.; STEVENS, R. N. Precipitation in ni-co-al alloys. *Journal of Materials Science*, vol. 15, 1980.
- [40] TSUMURAYA, K.; MIYATA, Y. Coarsening models incorporating both diffusion geometry and volume fraction of particles. *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 3, pp. 437–452, 1983.
- [41] ENOMOTO, Y.; KAWASAKI, K.; TOKUYAMA, M. The time dependent behavior of the ostwald ripening for the finite volume fraction. *Acta Metallurgica*, vol. 35, no. 4, pp. 915–922, 1987.

- [42] VOORHEES, P.; GLICKSMAN, M. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to ostwald ripening—i. Theory. **Acta Metallurgica**, vol. 32, no. 11, pp. 2001–2011, 1984.
- [43] VOORHEES, P.; GLICKSMAN, M. Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to ostwald ripening—ii. computer simulations. **Acta Metallurgica**, vol. 32, no. 11, pp. 2013–2030, 1984.
- [44] LIN, X. M.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE, K. J. Digestive ripening, nanophase segregation and superlattice formation in gold nanocrystal colloids. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 2, pp. 157 – 164, 2000.
- [45] SHIMPI, J. R.; SIDHAYE, D. S.; PRASAD, B. L. V. Digestive ripening: A fine chemical machining process on the nanoscale. **Langmuir**, vol. 33, no. 38, pp. 9491–9507, 2017.
- [46] RIZZA, G.; STROBEL, M.; HEINIG, K.; BERNAS, H. Ion irradiation of gold inclusions in sio₂:Experimental evidence for inverse ostwald ripening. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, vol. 178, no. 1, pp. 78–83, 2001.
- [47] STAMPLECOSKIE, K. G.; SCAIANO, J. C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 132, no. 6, pp. 1825–1827, 2010.
- [48] SAKAMOTO, M.; FUJISTUKA, M.; MAJIMA, T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 10, no. 1, pp. 33–56, 2009.
- [49] HUANG, H.; YANG, Y. Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions. **Composites Science and Technology**, vol. 68, no. 14, pp. 2948–2953, 2008.
- [50] SATO-BERRÚ, R.; REDÓN, R. VÁSQUEZ-OLMOS, A.; SANIGER, J. M. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. application in surface-enhanced raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 40, no. 4, pp. 376–380, 2008.
- [51] YAQOOB, A. A.; UMAR, K.; IBRAHIM, M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. **Applied Nanoscience**, vol. 10, 03 2020.
- [52] SHIN, H. S.; YANG, H. J.; KIM, S. B.; LEE, M. S. Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in γ -irradiated silver nitrate solution. **Journal of colloid and interface science**, vol. 274, no. 1, pp. 89–94, 2004.
- [53] MUNRO, C. H.; SMITH, W. E.; GARNER, M.; CLARKSON, J.; WHITE, P. C.; Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance raman scattering. **Langmuir**, vol. 11, no. 10, pp. 3712–3720, 1995.
- [54] PASCU, B.; NEGREA, A.; CIOPEC, M.; DUTEANU, N.; NEGRA, P.; BUMM, L. A.; GRAD, O.; NEMES, N. S.; MIHALCEA, C.; DUDA-SEIMAN, D. M. Silver nanoparticle synthesis via photochemical reduction with sodium citrate. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 24, no. 1, 2023.

- [55] PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 108, no. 3, pp. 945–951, 2004.
- [56] GUENTHER, B.; GUENTHER, R. **Modern Optics**. Wiley international edition, Wiley, 1990.
- [57] MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. **Annalen der Physik**, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [58] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering by an Arbitrary Particle**, ch. 3, pp. 57–81. John Wiley Sons, Ltd, 1998.
- [59] HARTMANN, M. **Light scattering by small particles**, Doverpublications, inc. 1981. Acta Polymerica, vol. 35, no. 4, pp. 338–338, 1984.
- [60] HORVARTH, H. Gustav mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 11, pp. 787–799, 2009. Light Scattering: Mie and More Commemorating 100 years of Mie’s 1908 publication.
- [61] MAIER, S. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. Springer US, 2007.
- [62] WATANABE, K.; MENZEL, D.; NILIUS, N.; FREUND, H.-J. Photochemistry on metal nanoparticles. **Chemical Reviews**, vol. 106, no. 10, pp. 4301–4320, 2006.
- [63] JACKSON, J. **Classical Electrodynamics**, 3. ed. New York, Wiley, 1999.
- [64] KHOO, I. **Liquid Crystals**. Wiley Series in Pure and Applied Optics, Wiley, 2006.
- [65] GARCIA, G. H. M. **O efeito Kerr**. Ph.W. Courteille, 2020.
- [66] BAFFOU, G.; QUIDANT, R.; CHRISTIAN, G. Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. **Applied Physics Letters**, vol. 94, pp. 153109 – 153109, 05 2009.
- [67] RIBEIRO, M. S.; RIBEIRO, K. C.; LENART, V. M.; TURCHIELLO, R. F.; GÓMEZ, S. L. Pvp-capped gold nanoparticles: Thermal nonlinear refraction probed by spatial self-phase modulation. **Physica status solidi (a)**, vol. 219, no. 7, p. 2100600, 2022.
- [68] MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. **Bol. da Soc. Port. Química**, vol. 52, no. 3, pp. 44–46, 1994.
- [69] HAISS, W. Thanh ntk aveyard j. **Fernig DG Anal. Chem**, vol. 79, no. 11, pp. 4215–4221, 2007.
- [70] CARPENTER, D. K. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics. **Journal of Chemical Education**, vol. 54, no. 10, p. A430, 1977.
- [71] BROWN, W. **Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications**. **Monographs on the Physics and Chemistry of Materials**. 1 ed. Clarendon Press, 1993.

- [72] RAVAL, N.; MAHESHWARI, R.; KALYANE, D.; YOUNGREN-ORTIZ, S. R.; CHOUGULE, M. B.; TEKADE, R. K. Importance of physicochemical characterization of nanoparticles in pharmaceutical product development. **Basic Fundamentals of Drug Delivery, Advances in Pharmaceutical Product Development and Research**, pp. 369–400, Academic Press, 2019.
- [73] ALEXANDER, M.; DALGLEISH, D. Dynamic light scattering techniques and their applications in food science. **Food Biophysics**, vol. 1, pp. 2–13, 03 2006.
- [74] HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford University Press, 2001.
- [75] HIREMATH, P. G.; BINNAL, R. S, P.; THEODORE, T. Fluoride contamination in underground water and its treatment, Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment, **Elsevier**, pp. 249–280, 2021.
- [76] LIU, Z.; FU, R.; YUYING, Y. Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application. **Advances, Nanofluid Heat Transfer**, pp. 25–57, Elsevier, 2022.
- [77] UEMATSU, Y. Ion adsorption and zeta potential of hydrophobic interfaces, Reference Module in Chemistry. **Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, 2023.
- [78] KAMIYA, H. et al. Characteristics and behavior of nanoparticles and its dispersion systems. **Nanoparticle Technology Handbook** pp. 113–176, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [79] MERCADO-BORRAYO, B.; SCHOUWENAARS, R.; LITTER, M.; MONTOYA-BAUTISTA, C.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. Metallurgical slag as an efficient and economical adsorbent of arsenic. **Water Reclamation and Sustainability**, pp. 95–114, Boston: Elsevier, 2014.
- [80] JOSEPH, E.; SINGHVI, G. Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: a potential nanocarrier. **Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy**, pp. 91–116, William Andrew Publishing, 2019.
- [81] JAIN, S; KUMAR, N.; TAHIR, M.; GARG, S. Nanoparticle synthesis, characterization and applications, The Impact of Nanoparticles on Agriculture and Soil, Nanomaterial-Plant Interactions. **Academic Press**, pp. 13–40, 2023.
- [82] MISOF, B.; ROSCHGER, P.; FRATZL, P. Imaging mineralized tissues in vertebrates, Comprehensive Biomaterials, **Oxford: Elsevier**, pp. 407–426, 2011.
- [83] SONIA, T. A.; SHARMA, C. P. Experimental techniques involved in the development of oral insulin carriers, Oral Delivery of Insulin. **Woodhead Publishing Series in Biomedicine**, pp. 169–217, 2014.
- [84] BHUI, D. K.; BAR, H.; SARKAR, P.; SAHOO, G. P.; DE, S. P.; MISRA, A. Synthesis and uv–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous sds solution. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 145, no. 1, pp. 33–37, 2009.
- [85] ZAMIRI, R.; ZAKARIA, A.; AHMAD, M. B.; SADROLHOSSEINI, A. R.; SHAMELI, K.; DARROUDI, M.; MAHDI, M. A. Investigation of spatial self-phase modulation of silver nanoparticles in claysuspension. **Optik**, vol. 122, no. 9, pp. 836–838, 2011.

- [86] NASCIMENTO, C.; ALENCAR, M.; CHÁVEZ-CERDA, S.; SILVA, M.; MENEGHETTI, M.; HICKMANN, J. Experimental demonstration of novel effects on the far-field diffraction patterns of a gaussian beam in a kerr medium. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, vol. 8, p. 947, 09 2006.
- [87] BHANVASE, B.; BARAI, D. Stability of nanofluids, *Nanofluids for Heat and Mass Transfer*, **Academic Press**, pp. 69–97, 2021.
- [88] WYPYCH, G. **Photophysics, Handbook of UV Degradation and Stabilization**. ChemTec Publishing, 2. ed., pp. 9–35, 2015.

APÊNDICE A – LEI DE BEER-LAMBERT

A Lei de Beer-Lambert diz que a absorvância de um material é proporcional à concentração do material absorvente dentro do meio [87]. Essa lei implica que tanto o tipo quanto a concentração das moléculas são importantes no processo de absorção da radiação e pode ser escrita da seguinte forma [88]:

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl, \quad (\text{A.1})$$

sendo I_0 e I as intensidades do feixe incidente e transmitido, respectivamente, ϵ é o coeficiente de absorção molar, no qual é a medida do quão forte a substância absorve luz a um comprimento de onda específico, c é a concentração da solução e l é o caminho óptico.

Uma curva de calibração do pico de absorção da amostra em diferentes concentrações conhecidas é realizada. Após isso, um ajuste padrão é realizado nos valores de máxima absorção para encontrar concentrações desconhecidas dessa mesma amostra.

APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS

Um resumo sobre o trabalho foi apresentado no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física de 2022, com o título de "STUDY OF SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIS THROUGH PHOTOCHEMICAL METHOD". Além disso, outro resumo de mesmo nome foi submetido e aceito para ser apresentado no XXI SBPMAT Meeting.

Um artigo sobre o trabalho intitulado "Photochemical Synthesis of Silver Nanoparticles Using UV LEDs Under Different Citrate and PVP Concentrations", está em processo de publicação.