

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

**PROPRIEDADES FOTOTÉRMICAS DE NANOFLUIDOS PLASMÔNICOS
OBTIDOS POR SÍNTESE FOTOQUÍMICA**

PONTA GROSSA

2023

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

**PROPRIEDADES FOTOTÉRMICAS DE NANOFUIDOS PLASMÔNICOS
OBTIDOS POR SÍNTESE FOTOQUÍMICA**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências – Área de concentração: Física – da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciências/Física.

Orientador: Dr. Sergio Leonardo Gómez.

PONTA GROSSA

2023

R484 Ribeiro, Karen Cristiane
Propriedades fototérmicas de nanofluidos plasmônicos obtidos por síntese
fotoquímica / Karen Cristiane Ribeiro. Ponta Grossa, 2023.
123 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Sergio Leandro Gómez.

1. Nanofluidos plasmônicos. 2. Ressonância de plasmon - superfície
localizado. 3. Automodulação espacial - fase. 4. Índice de refração não linear. I.
Gómez, Sergio Leandro. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

TERMO DE APROVAÇÃO

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

PROPRIEDADES FOTOTÉRMICAS DE NANOFUIDOS PLASMÔNICOS OBTIDOS POR SÍNTESE FOTOQUÍMICA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor 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 GÓMEZ**
Data: 16/12/2023 18:26:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Orientador _____


Dr. Sergio Leonardo Gómez– UEPG– Presidente

Documento assinado digitalmente
 **JEAN JACQUES BONVENT**
Data: 18/12/2023 09:44:57-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Jean-Jacques Bonvent– UFABC- Titular

Documento assinado digitalmente
 **MARTIN EDUARDO POLETTI**
Data: 18/12/2023 12:52:24-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Martin Eduardo Poletti– FFCLRP-USP – Titular

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANA ANDRADE PESSOA**
Data: 18/12/2023 17:51:39-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dra. Christiana Andrade Pessoa– UEPG–Titular

Documento assinado digitalmente
 **GELSON BISCAIA DE SOUZA**
Data: 18/12/2023 16:01:00-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG– Titular

Ponta Grossa, 15 de dezembro de 2023.

*Ao meu gato Bisteca que partiu
em 2023 após quatro anos de muito
companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio durante todos estes anos da minha formação acadêmica e por não desistirem de estar comigo mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao professor Dr. Sergio Leonardo Gómez pela orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho e a todos do Grupo de Propriedades Fototérmicas de Fluidos Complexos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Agradeço à professora Dra. Rozane de Fátima Turchiello Gómez e aos professores Dr. Luciano Fernandes e Dr. Marcos A. Bechlin pelas contribuições no trabalho.

Agradeço ao Complexo de Laboratórios Multiusuários – C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disponibilidade de equipamentos e a todos os técnicos que tiveram cuidado e atenção na realização das análises.

Agradeço ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná pelas análises realizadas no aparelho de microscopia eletrônica de transmissão, um equipamento essencial na caracterização de nanopartículas.

Agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela minha formação e oportunidade de desenvolvimento do trabalho em uma universidade pública, gratuita e com qualidade.

Agradeço à Capes pelo fornecimento da bolsa de estudos a qual ajudou a desenvolver meu projeto com dedicação exclusiva.

Agradeço aos meus amigos e colegas de trabalho do Laboratório Multiusuário de Fotônica – Multifoton da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, que com muitos cafés, me deram força para finalizar a escrita do meu trabalho.

Agradeço a todos aqueles que mesmo enfrentando dificuldades não desistiram, pois diante de cada pequena luta diária servem de exemplo para que possam inspirar outras pessoas a perseguirem seus sonhos.

*“Se você
não enfrenta
tuas sombras na escuridão
elas te assombram
na luz.”*

Sérgio Vaz

RESUMO

Os nanofluidos são coloides estáveis de nanopartículas que têm aplicações em muitos campos, indo desde a engenharia, como na melhoria de geração de energia solar, até na medicina, como agentes teranósticos ou marcadores ópticos para avaliação da presença de antígenos em amostras biológicas. Para tais aplicações, nanopartículas metálicas são as mais desejáveis, devido a uma propriedade óptica denominada ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), que é a excitação coletiva dos elétrons da banda de condução devido a interação com radiação eletromagnética incidente. Para metais nobres, essa ressonância ocorre na faixa do visível do espectro eletromagnético e propriedades como forma, tamanho e agregação das partículas afetam a largura e posição da banda de absorção de LSPR do nanofluidos plasmônicos. Com isso, o controle de tamanho e forma de nanopartículas durante a síntese se faz necessário na obtenção de nanofluidos plasmônicos. Na síntese de nanopartículas, duas abordagens podem ser utilizadas: *top down* e *bottom up*. Na abordagem *top down* podemos citar a ablação a laser como um exemplo de obtenção de nanopartículas, e na abordagem *bottom up* podemos citar a redução química. Mas nos últimos anos o interesse em sínteses empregando uma fonte de luz para excitar soluções com precursores tem se destacado pelo seu fácil arranjo e possibilidade de controle de tamanho e forma das partículas através da energia que é fornecida para a solução. Nesta tese, a influência do comprimento de onda de excitação da luz utilizada na produção de nanopartículas é explorada e a influência do tamanho e concentração das nanopartículas no índice de refração não-linear (n_2) que caracteriza propriedade óptica de terceira ordem das amostras obtidas. A técnica empregada neste trabalho para avaliar o índice de refração não-linear no nanofluidos obtidos pela síntese fotoquímica foi a automodulação espacial de fase (SSPM), um método simples e eficaz que mede n_2 com base na formação de anéis de difração em função de potência do laser contínuo utilizado para excitar os nanofluidos. Os resultados obtidos pela espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicam que o comprimento de onda de excitação exerce influência direta na forma e aglomeração das nanopartículas obtidas pelo método fotoquímico. As soluções obtidas por irradiação nos comprimentos de onda de 395 nm e 473 nm apresentaram partículas com formas mais bem definidas e tamanhos entre 10 e 25 nm e menor aglomeração em comparação as obtidas com os comprimentos de onda de 530 nm e 650 nm. A cinética de nucleação da AuNPs obtidas pelo método fotoquímico empregado neste trabalho apresentam uma curva sigmoideal quando observadas as absorbâncias dos picos de plasmon de superfície de cada solução obtida, estando de acordo com o modelo teórico de Finke-Watzky ou modelo de dois passos F-W. Na caracterização fototérmica através da técnica de SSPM, os nanofluidos obtidos pelos comprimentos de onda mais curtos apresentaram valores de n_2 em módulo do que os nanofluidos obtidos por exposição a comprimentos de onda maiores. Esse resultado indica a melhora na resposta ótica quando as soluções são obtidas através de irradiação com maior energia fornecida pela fonte de luz.

Palavras-chave: nanofluidos plasmônicos, ressonância de plasmon de superfície localizado, automodulação espacial de fase, índice de refração não-linear.

ABSTRACT

Nanofluids are stable colloids of nanoparticles that have applications in many fields, ranging from engineering, such as improving solar energy generation, to medicine, as theranostic agents or optical markers for evaluating the presence of antigens in biological samples. For such applications, metallic nanoparticles are the most desirable, due to an optical property called localized surface plasmon resonance (LSPR), which is the collective excitation of conduction band electrons due to interaction with incident electromagnetic radiation. For noble metals, this resonance occurs in the visible range of the electromagnetic spectrum and properties such as particle shape, size and aggregation affect the width and position of the LSPR absorption band of plasmonic nanofluids. Therefore, controlling the size and shape of nanoparticles during synthesis is necessary to obtain plasmonic nanoparticles. In the synthesis of nanoparticles, two approaches can be used: top down and bottom up. In the top down approach we can mention laser ablation as an example of obtaining nanoparticles, and in the bottom up approach we can mention chemical reduction. But in recent years, interest in syntheses using a light source to excite solutions with precursors has stood out due to their easy arrangement and possibility of controlling the size and shape of the particles through the energy that is supplied to the solution. In this thesis, the influence of the excitation wavelength of the light used in the production of nanoparticles is explored and the influence of the size and concentration of the nanoparticles on the nonlinear refractive index (n_2) that characterizes the third-order optical property of the obtained samples. The technique used in this work to evaluate the nonlinear refractive index in nanofluids obtained by photochemical synthesis was spatial self-phase modulation (SSPM), a simple and effective method that measures n_2 based on the formation of diffraction rings as a function of the power of the continuous laser used to excite nanofluids. The results obtained by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) indicate that the excitation wavelength has a direct influence on the shape and agglomeration of the nanoparticles obtained by the photochemical method. The solutions obtained by irradiation at wavelengths of 395 nm and 473 nm showed particles with better defined shapes and sizes between 10 and 25 nm and less agglomeration compared to those obtained at wavelengths of 530 nm and 650 nm. The nucleation kinetics of the AuNPs obtained by the photochemical method used in this work show a sigmoidal curve when observing the absorbances of the surface plasmon peaks of each solution obtained, which is in line with the theoretical Finke-Watzky model or two-step F-W model. In the photothermal characterization using the SSPM technique, the nanofluids obtained at the shorter wavelengths showed higher n_2 values than the nanofluids obtained by exposure to longer wavelengths. This result indicates an improvement in the non-linear optical response when the solutions are obtained through irradiation with greater energy provided by the light source.

Keywords: plasmonics nanofluids, localized surface plasmon resonance, spatial self-phase modulation, nonlinear refractive index.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS (EQUAÇÃO 1.1) EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA EM CRESCIMENTO. AUMENTO DA ENERGIA TOTAL DO SISTEMA É (A) INVERSAMENTE PROPORCIONAL A DIMINUIÇÃO DA DENSIDADE DE ENERGIA LIVRE VOLUMÉTRICA (AZUL) E (B) DIRETAMENTE PROPORCIONAL AO AUMENTO DA DENSIDADE DE ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE (LILÁS). O MÁXIMO DA CURVA DA DENSIDADE DE ENERGIA TOTAL DO SISTEMA CORRESPONDE AO RAIOS CRÍTICO (VERDE) AO QUAL A PARTÍCULA DEVE ATINGIR PARA PERMANECER EM SOLUÇÃO. 23
- FIGURA 2 - O PRINCÍPIO DA NUCLEAÇÃO DE NP DEVIDO AO MECANISMO DE LAMER DE NUCLEAÇÃO (ENXOFRE) DERIVADO DA TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO (CNT). A CURVA QUALITATIVA (TEÓRICA) DESCREVE A CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO EM FUNÇÃO DO TEMPO. 25
- FIGURA 3 - DEMONSTRAÇÃO DE QUE A NUCLEAÇÃO COM DCA SE ASSEMELHA A UMA REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM. NO EIXO Y: $\log [N(\infty) - N(t)]$; NO EIXO X: TEMPO (MIN.). 27
- FIGURA 4 – GRÁFICO DO DIÂMETRO RELATIVO EM FUNÇÃO DO TEMPO EM MINUTOS PARA O CRESCIMENTO NO SOL DE CITRATO. OS CÍRCULOS ABERTOS SÃO DE DADOS ÓPTICOS E OS X'S SÃO DE DADOS DE MICROSCÓPIO ELETRÔNICO. 28
- FIGURA 5 – MODELO PROPOSTO POR TURKEVICH DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS. 29
- FIGURA 6 – A) ESQUEMA DE BARREIRA DE AGREGAÇÃO VERSUS RAIOS DE PARTÍCULA PARA DOIS SISTEMAS DIFERENTES. E_{KT} CORRESPONDE À ENERGIA TÉRMICA DISPONÍVEL. NA ÁREA I, O CRESCIMENTO DAS PARTÍCULAS É INICIADO. NA ÁREA II, OBTÊM-SE COLOIDES ESTÁVEIS. (B) ESQUEMA DA INFLUÊNCIA DA MUDANÇA DE TEMPERATURA NA ESTABILIDADE COLOIDAL DE UMA SOLUÇÃO NP. 32
- FIGURA 7 – CURVA CINÉTICA DE CRESCIMENTO SEGUINDO MODELO F-W. O TEMPO DE ATRASO (“PERÍODO DE INDUÇÃO”, FREQUENTEMENTE ASSOCIADO A UM FENÔMENO DE NUCLEAÇÃO), DEPOIS A ATIVAÇÃO RÁPIDA (“PERÍODO DE EXPLOÇÃO”, FREQUENTEMENTE ASSOCIADO AO CRESCIMENTO) E A INCLINAÇÃO LINEAR MÁXIMA RESULTANTE, BEM COMO O PONTO DE INFLEXÃO PRÓXIMO AO MEIO DO CRESCIMENTO FASE. 34
- FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO DESLOCAMENTO DA NUVEM DE CARGA DE ELÉTRONS DE CONDUÇÃO EM RELAÇÃO AOS NÚCLEOS DEVIDO À INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO DA LUZ INCIDENTE. 39
- FIGURA 9 - SEÇÕES DE EXTINÇÃO, ABSORÇÃO E ESPALHAMENTO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO PARA UMA PARTÍCULA DE OURO DE 60 NM IMERSA EM (A) ÁGUA E (B) NO AR. JUSTAMENTE SÃO MOSTRADOS OS CAMPOS ELÉTRICOS EM TORNO DA NANOPARTÍCULA DEVIDO AO EFEITO DE SPR. 42

- FIGURA 10 – (A) CÁLCULO DO ESPECTRO DE CALOR GERADO PARA QUATRO NANOPARTÍCULAS DE OURO COM O MESMO VOLUME E SUAS RESPECTIVAS LSPR; E (B) MAPA TRIDIMENSIONAL DA DENSIDADE DA EFICIÊNCIA DE CALOR COMPUTADA PARA AS QUATRO NANOPARTÍCULAS PRESENTES EM (A). 47
- FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DO FEIXE GAUSSIANO FUNDAMENTAL UTILIZADO PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA. AO LONGO DO EIXO DE PROPAGAÇÃO Z, É INDICADA A INTENSIDADE I DO FEIXE GAUSSIANO 51
- FIGURA 12 – MODOS TRANSVERSAIS DE INTENSIDADE PARA FEIXES GAUSSIANOS DE VÁRIAS ORDENS. 52
- FIGURA 13 – (A) PERFIL ESPACIAL DA MUDANÇA NA TEMPERATURA ΔT DE UMA AMOSTRA ILUMINADA POR UM FEIXE DE LASER GAUSSIANO DE INTENSIDADE I E A MUDANÇA DE FASE CORRESPONDENTE Ψ DO MESMO FEIXE NO PLANO DE SAÍDA DA AMOSTRA PARA (B) $\Delta n > 0$, $\Delta n < 0$ E $\Delta n = 0$. 58
- FIGURA 14 - PADRÃO DE ANÉIS OBTIDO PELO EFEITO DE AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE COM POTÊNCIA DO FEIXE DE 95 mW EM UMA AMOSTRA DE MOLHO SHOYU DILUÍDO. 62
- FIGURA 15 - ESQUEMA DO APARATO DE SÍNTESE UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DAS AuNPs: 1 – COOLER, 2 – LED, 3 – BECKER COM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÁURICO (1mMOL) E CITRATO DE SÓDIO (10mMOL), 4 – BARRA MAGNÉTICA, 5 – AGITADOR MAGNÉTICO E 6 – CAIXA REFLETORA. 63
- FIGURA 16 - AMOSTRAS DILUÍDAS OBTIDAS APÓS IRRADIAÇÃO COM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA: (A) 395 nm, (B) 473 nm, (C) 530 nm E (D) 650 nm. 65
- FIGURA 17 - REFRACTÔMETRO DE ABBE, ESCALA DE REFRAÇÃO 1,3000-1,7200($\pm 0,0002$)ND (MOD.2 WAJ). 67
- FIGURA 18 - BANHO TÉRMICO COM CIRCULAÇÃO DO LÍQUIDO ATRAVÉS DE BOMBA DE DEMANDA, COM VAZÃO DE 10L/MIN. SISTEMA DE AQUECIMENTO ATRAVÉS DE RESISTÊNCIA TUBULAR DE 1000 W E TERMOPAR PT 100. 68
- FIGURA 19 – A) ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE n_2 E B) FOTOGRAFIA DO APARATO EXPERIMENTAL DURANTE AS MEDIDAS PARA OBTENÇÃO DE n_2 ATRAVÉS DA TÉCNICA DE SSPM. 69
- FIGURA 20 - GRÁFICO DE AJUSTE DE INTENSIDADE DE CORRENTE (mA) *VERSUS* POTÊNCIA (mW) DO LASER CW 530 nm. 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. 69
- FIGURA 21 - COMPARAÇÃO VISUAL DE DUAS AMOSTRAS. A) AMOSTRA SEM EXPOSIÇÃO À LUZ E B) AMOSTRA EXPOSTA AO LED DE 395 nm. 70
- FIGURA 22 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS UTILIZANDO OS COMPRIMENTOS DE ONDA DE (A) 395 nm; (B) 473 nm; (C) 530 nm E (D) 650

NM. A LEGENDA APRESENTA A NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS CONFORME APRESENTADO NA TABELA 1.	71
FIGURA 23 - COMPARAÇÃO DO FWHM DAS AMOSTRAS EXCITADAS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE 395, 473, 530 E 650 NM, RESPECTIVAMENTE, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO.	74
FIGURA 24 - ABSORBÂNCIA NO PICO DO LSPR EM FUNÇÃO DA EXPOSIÇÃO TEMPO PARA AMOSTRAS ANALISADAS APÓS A SÍNTESE PARA CADA COMPRIMENTO DE ONDA DE EXPOSIÇÃO. AS LINHAS SÓLIDAS SÃO AJUSTE DO MODELO DE FINKE-WATZKY.	76
FIGURA 25 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA BANDA LSPR PARA AMOSTRAS EXPOSTAS AO LED DE 365 NM (A) LOGO APÓS A SÍNTESE E (B) APÓS 6 MESES EM ESTOQUE.	77
FIGURA 26 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA BANDA LSPR PARA AMOSTRAS EXPOSTAS AO LED DE 473 NM (A) LOGO APÓS A SÍNTESE E (B) APÓS 6 MESES EM ESTOQUE.	77
FIGURA 27 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA BANDA LSPR PARA AMOSTRAS EXPOSTAS AO LED DE 530 NM (A) LOGO APÓS A SÍNTESE E (B) APÓS 6 MESES EM ESTOQUE.	78
FIGURA 28 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA BANDA LSPR PARA AMOSTRAS EXPOSTAS AO LED DE 650 NM (A) LOGO APÓS A SÍNTESE E (B) APÓS 6 MESES EM ESTOQUE.	78
FIGURA 29 – MICROGRAFIA DE FEG-STEM DE AMOSTRA EXPOSTA AO LED 395 NM POR 120 MIN. O LIMITE DE RESOLUÇÃO DO APARELHO FOI ATINGIDO E NÃO FOI POSSÍVEL OBTER IMAGENS QUE PERMITISSEM FAZER A CONTAGEM DE PARTÍCULAS E TAMANHO.	81
FIGURA 30 – MICROGRAFIAS DE MET DAS AMOSTRAS EM ESTOQUE QUE FICARAM SOB IRRADIAÇÃO POR 10 MINUTOS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE (A) 395NM, (B) 473 NM, (C) 532 NM E (D) 650 NM.	82
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS DE MET DAS AMOSTRAS EM ESTOQUE QUE FICARAM SOB IRRADIAÇÃO POR 120 MINUTOS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE (A) 395NM, (B) 473 NM, (C) 532 NM E (D) 650 NM.	84
FIGURA 32 – CUBETA CONTENDO NANOFUÍDO SOB INCIDÊNCIA DE UM LASER CW DE 530 NM NA AQUISIÇÃO DE DADOS PARA CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA PELA TÉCNICA DE SSPM.	86
FIGURA 33 – PADRÕES DE ANÉIS PRODUZIDOS PELA TÉCNICA DE SSPM EM SOLUÇÕES DE AuNP OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA. AS AMOSTRAS FORAM OBTIDAS EXPOSIÇÃO EM 10 MINUTOS EM (A) 395 NM; (B) 473 NM; (C) 530 NM E (D) 650 NM. OS ANÉIS FORAM FORMADOS UTILIZANDO POTÊNCIA DE 1,5 W.	87
FIGURA 34 - DADOS OBTIDOS PELO EFEITO SSPM NAS AMOSTRAS QUE FORAM SINTETIZADAS EXPOSTAS POR A) 10 MINUTOS; B) 60 MINUTOS; C) 120 MINUTOS; D) 180 MINUTOS E, E) 240 MINUTOS. AS CORES DOS PONTOS SÃO REFERENTES A COR DO LED UTILIZADO PARA SÍNTESE DAS SOLUÇÕES	89

FIGURA 35 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C1 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	91
FIGURA 36 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C3 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	92
FIGURA 37 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C6 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	93
FIGURA 38 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C8 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	94
FIGURA 39 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C11 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	95
FIGURA 40 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C13 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	96
FIGURA 41 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C16 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	97
FIGURA 42 - PADRÕES DE ANÉIS COM AUMENTO DA POTÊNCIA DO LASER OBTIDOS PARA AMOSTRA C18 COM CONCENTRAÇÃO DE (A) 100% E (B) 60%.	98
FIGURA 43 – GRÁFICOS DOS NÚMEROS DE ANÉIS FORMADOS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA COM LED 395 NM. AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 100% SÃO REPRESENTADAS PELOS CÍRCULOS VAZADOS E AS AMOSTRAS COM 60% DE CONCENTRAÇÃO SÃO REPRESENTADAS PELOS CÍRCULOS CHEIOS.	100
FIGURA 44 – GRÁFICOS DOS NÚMEROS DE ANÉIS FORMADOS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA COM LED 473 NM. AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 100% SÃO REPRESENTADAS PELOS TRIÂNGULOS VAZADOS E AS AMOSTRAS COM 60% DE CONCENTRAÇÃO SÃO REPRESENTADAS PELOS TRIÂNGULOS CHEIOS.	101
FIGURA 45 – GRÁFICOS DOS NÚMEROS DE ANÉIS FORMADOS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA COM LED 530 NM. AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 100% SÃO REPRESENTADAS PELOS LOSANGOS VAZADOS E AS AMOSTRAS COM 60% DE CONCENTRAÇÃO SÃO REPRESENTADAS PELOS LOSANGOS CHEIOS.	102
FIGURA 46 – GRÁFICOS DOS NÚMEROS DE ANÉIS FORMADOS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER DE EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA COM LED 650 NM. AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 100% SÃO REPRESENTADAS PELAS ESTRELAS VAZADAS E AS AMOSTRAS COM 60% DE CONCENTRAÇÃO SÃO REPRESENTADAS POR ESTRELAS CHEIAS.	103
FIGURA 47 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR DE AMOSTRAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE SSPM COM CONCENTRAÇÃO DE 100% ATRAVÉS DA TÉCNICA DE SSPM NAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA POR (A)	

ILUMINAÇÃO LED 395 NM; (B) ILUMINAÇÃO LED 473 NM; (C) ILUMINAÇÃO LED 530 NM E (A) ILUMINAÇÃO LED 650 NM.

109

FIGURA 48 – ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SSPM COM LASER CW 530 NM DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 60% OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA POR (A) ILUMINAÇÃO LED 395 NM; (B) ILUMINAÇÃO LED 473 NM; (C) ILUMINAÇÃO LED 530 NM E (A) ILUMINAÇÃO LED 650 NM

110

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NOMENCLATURA DADA ÀS AMOSTRAS DE ACORDO COM O TEMPO DE EXPOSIÇÃO QUE FORAM EXPOSTAS E O COMPRIMENTO DE ONDA UTILIZADO.	65
TABELA 2 – RESUMO DOS RESULTADOS PARA DADOS DLS. SÃO APRESENTADOS OS DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS EM SOLUÇÃO E A INTENSIDADE EM PORCENTAGEM DE PARTÍCULAS PRESENTES COM DETERMINADO TAMANHO.	79
TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES DE AUNPs NAS SOLUÇÕES OBTIDAS PELA IRRADIAÇÃO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA DURANTE 10 E 120 MINUTOS DE EXPOSIÇÃO.	85
TABELA 4 - VALORES DE ABSORÇÃO LINEAR, L_{EF} , T_{EF} E DO COEFICIENTE TERMO-ÓPTICO DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELA SÍNTESE FOTOQUÍMICA.	105
TABELA 5 - VALORES DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 100%.	106
TABELA 6 - VALORES DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE 60%.	108

LISTA DE ABREVIACÕES

NPs – Nanopartículas

AuNPs – Nanopartículas de ouro

LSPR – Ressonância de plasmon localizado de superfície (*localized superficial plasmon resonance*)

LED – Diodo emissor de luz

SSPM – Automodulação espacial de fase (*spatial self-phase modulation*)

UV-Vis – Espectroscopia ultravioleta visível

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

FEG – Microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

CW - Laser de feixe contínuo (*Continuous Wave*)

DCA – Acetona dicarboxilato

EDL – Dupla camada elétrica (*electrical double layer*)

SAXS – Espalhamento de raios-X à baixo ângulo (*Small Angle X-Ray Scattering*)

FDTD – Diferenças finitas no domínio do tempo (*finite-difference time domain*)

DDA – Aproximação dipolar discreta (*discrete dipole approximation*)

BEM – Método de elementos de contorno (*boundary element method*)

FWHM – Largura completa a meia altura (*full width-half maximum*)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	20
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS	22
2.2 TEORIAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO.....	24
2.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	35
2.3.1 Métodos Químicos	35
2.3.2 Síntese fotoquímica.....	36
2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	38
2.4.1 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado	38
2.4.2 Teoria de Mie	40
2.4.3 Aproximação dipolar.....	43
2.5 GERAÇÃO DE CALOR EM NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS.....	44
2.6 FEIXES GAUSSIANOS E A EQUAÇÃO DE ONDA PARAXIAL.....	47
2.7 MEIOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES	54
2.7.1 Equação de onda não-linear	54
2.7.2 Polarização e Susceptibilidade não-lineares	55
2.7.3 Efeito Kerr e índice de refração não-linear	56
2.8 AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE.....	58
2.8.1 Coeficiente termo-óptico(dn/dT)	62
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1 SÍNTESE FOTOQUÍMICA.....	63
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	64
3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta Visível – UV-Vis	64
3.2.2 Espalhamento de luz dinâmico – DLS.....	66
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo – FEG/STEM.....	66
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....	67
3.2.5 Gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico (dn/dT).....	67
3.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA.....	68
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 SÍNTESE PELO MÉTODO FOTOQUÍMICO	70
4.2 AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE.....	86
4.2.1 Influência de tamanho e forma das AuNPs	87
4.2.2 Influência da concentração das soluções.....	90

<i>4.2.3 Cálculo do índice de refração não-linear</i>	104
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	112
CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
REFERÊNCIAS	116
ANEXO A – DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO PARA CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE NPS	122
ANEXO B – PUBLICAÇÕES	123

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O estudo de materiais cujo tamanho encontra-se na ordem de 10^{-9} m (ou 1 bilionésimo de metro) ganhou importância no século XX, o que possibilitou o nascimento da Nanotecnologia como área de conhecimento. Porém, o uso da nanotecnologia já foi identificado em períodos remotos da história da humanidade. Na literatura, a síntese de nanomateriais está presente desde 1857 quando Michael Faraday reportou a síntese de ouro coloidal pela primeira vez (FARADAY, 1857). Desde então, a busca por novas rotas de sínteses, aplicações e melhoria dos nanomateriais têm tido grande destaque em várias áreas da ciência como a Física, Química, Biologia e Engenharias.

Existem muitas razões pelas quais os nanomateriais são colocados como promissores. Dentre elas, a de maior destaque é que materiais em escala nano possuem propriedades diferentes da dos mesmos materiais em escala macroscópica. Propriedades ópticas e térmicas, cor, resistência, entre outras, podem ser modificadas quando um material se encontra em nanoescala, o que demonstra que as propriedades dos materiais possuem dependência das dimensões do mesmo (FILIPPONI; SUTHERLAND, 2012). Por estes motivos, as aplicações para nanomateriais são diversas. Na medicina, os nanomateriais têm aplicação teranóstica, como carregadores de fármacos ou drogas, projetos de novos biomateriais, bioimagem e implantes ativos (JAIN et al., 2012) e no tratamento e diagnóstico de doenças oculares (WENG et al., 2016). A aplicação de nanopartículas para aplicações médicas vêm da funcionalização de nanopartículas, como por exemplo com biopolímeros, na construção de biossensores (LIMA et al., 2019). A aplicação de nanomateriais também é muito explorada em processos de catálise (NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020), em revestimentos anticorrosivos (SHI et al., 2008) e em coletores solares volumétricos (AMJAD et al., 2017).

Dentre as técnicas disponíveis para síntese de nanopartículas, as sínteses fotoquímicas têm atraído muita atenção em comparação com rotas tradicionais de síntese como a de Turkevich (TURKEVICH; STEVENSON; HILLIER; 1951), a síntese fotoquímica é um processo que permite um grande controle no resultado de síntese. Shiraishi e colaboradores (2017) utilizaram luz UV (285 nm) para excitar o ácido cloráurico como precursor do ouro e ácido cítrico como agente redutor e estabilizante produzindo nanopartículas de ouro - AuNPs) monodispersas com controle no tamanho final das nanopartículas (NPs).

No caso das propriedades ópticas das nanopartículas de metálicas, sua origem se dá pela ressonância de plasmon localizado de superfície (no inglês, *localized surface plasmon resonance* – LSPR), uma excitação coletiva dos elétrons na banda de condução próxima a

superfície das nanopartículas e para metais nobres essa excitação ocorre na região visível do espectro eletromagnético (COURROL et al., 2007). Devido a essa propriedade óptica das nanopartículas metálicas, a espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) é uma ferramenta poderosa. Fatores como forma, tamanho e agregação alteram a posição e largura da banda de LSPR. Esta característica permite a construção de dispositivos de sensoriamento altamente sensíveis (GRASSESCHI e DOS SANTOS, 2020), uma vez que o campo óptico aprimorado é altamente localizado na NP, ele possui apenas uma pequena profundidade de penetração no meio circundante, o que torna os AuNPs um sensor extremamente localizado (JEONG et al., 2019). Moitra et al. (2020) utilizaram AuNPs recobertas com oligonucleotídeos modificados por tiol específicos para se ligarem ao gene N (fosfoproteína do nucleocapsídeo) de SARS-COV-2. As AuNPs revestidas aglomeram-se seletivamente na presença da sequência do RNA alvo do vírus e então apresentam uma mudança na banda de LSPR, permitindo a detecção a olho nu do vírus devido a mudança de cor na solução.

A LSPR também desempenha um papel importante na geração de calor em nanopartículas metálicas, já que esses materiais possuem alta mobilidade eletrônica e é de grande interesse em aplicações biomédicas, como agentes fototérmicos (JAIN et al., 2012). Quando uma nanopartícula metálica é irradiada, parte da luz é espalhada enquanto outra parte é absorvida e transformada em calor. A eficiência da quantidade de calor gerada pela absorção da luz incidente depende do tamanho e forma das nanopartículas, além do meio à qual estão inseridas (BAFFOU; QUIDANT; GIRARD, 2009; JIANG; SMITH; PINTCHIK, 2013).

Devido a interação da radiação incidente com as NPs em solução, fenômenos fototérmicos são observados em nanofluidos. O aquecimento da superfície da nanopartícula resulta em uma troca de calor com o meio circundante o que proporciona uma diminuição na densidade local e conseqüentemente no índice de refração desses fluidos. A variação do índice de refração com a temperatura é dada pelo coeficiente dn/dT – denominado coeficiente termo-óptico e é um parâmetro importante na geração do efeito de lente térmica. O efeito provocado pela variação do índice de refração com o aquecimento da amostra é conseqüentemente importante também para o efeito de automodulação espacial de fase, que consiste no aparecimento de padrões de difração quando um feixe de laser atravessa uma amostra absorvente. Ambos os efeitos ocorrem concomitantemente, mas são avaliados de forma separada.

Neste trabalho propomos a síntese de AuNPs por meio de um processo fotoquímico, utilizando diodos emissores de luz (LEDs) comerciais de 50 W com comprimentos de onda de 395, 473, 530 e 650 nm, para iniciar o processo de redução dos íons de ouro pelo citrato de

sódio. A caracterização das AuNPs foi realizada por espectroscopia UV-Vis onde se observou a evolução da banda de plasmon de superfície com o tempo, espalhamento dinâmico de luz (DLS) para estimativa do raio hidrodinâmico das AuNPs obtidas, microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo – FEG com acessório STEM e microscopia eletrônica de transmissão (MET) que possibilitam a obter imagens por transmissão das amostras a fim de caracterizar forma, tamanho e dispersão. Através dos diâmetros das partículas foi possível também calcular a concentração das AuNPs em solução.

A espectroscopia fototérmica compreende um grupo de métodos altamente sensitivos utilizados para medir características de absorção óptica e térmica de amostras. A amostra absorve a luz incidente e parte da energia é transformada em calor. Esse calor resulta em uma mudança na temperatura da amostra, bem como na densidade da mesma. Através desses parâmetros é possível aferir grandezas como condutividade e difusividade térmicas e índice de refração não-linear das amostras. Em geral, os métodos para aferir os parâmetros ópticos não-lineares incluem principalmente a técnica Z-Scan (SHEIK-BAHAE et al., 1990), lente térmica (BAESSO et al., 1998; SHEN, LOWE, SNOOK, 1992), interferometria (MORAN, SHE, CARMAN, 1975) e automodulação espacial de fase (*spatial self-phase modulation – SSPM*) (LIAO et al., 2020). Neste trabalho, a caracterização termo-óptica das amostras produzidas foi feita através da técnica de automodulação espacial de fase para aferir o índice de refração não-linear das amostras produzidas, uma vez que é uma técnica simples e de fácil operação em comparação com as anteriormente citadas.

A estrutura da tese é a seguinte: no Capítulo 2 serão apresentados os referenciais teóricos necessários para entender os fenômenos tratados neste projeto, bem como a física da técnica utilizada para caracterização fototérmica dos nanofluidos obtidos por síntese fotoquímica. O processo de nucleação e crescimento serão abordados tanto pela visão clássica quanto por outros modelos como de LaMer (PÖLTE, 2015) e modelo de Finke-Watzky ou modelo de dois passos F-W (FINKE; WATZKY, 1997). Em seguida são abordadas as sínteses de nanopartículas metálicas, especificamente a síntese fotoquímica que foi utilizada neste trabalho. As propriedades ópticas das nanopartículas como LSPR, teoria de Mie para espalhamento em nanopartículas metálicas e aproximação dipolar são apresentadas. A geração de calor em nanopartículas metálicas, um tópico importante para entendimento das propriedades fototérmicas, é discutido posteriormente. Por fim, meios ópticos não-lineares e a técnica de SSPM são apresentados finalizando a revisão da literatura realizada para desenvolvimento deste trabalho.

Os materiais e métodos para síntese, caracterização físico-química e caracterização das propriedades fototérmicas dos nanofluidos obtidos são apresentados no Capítulo 3. Inicialmente são apresentados os procedimentos realizados para obtenção dos nanofluidos por síntese fotoquímica utilizando LEDs com quatro comprimentos de onda diferentes. Os nanofluidos foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, espalhamento de luz dinâmico (no inglês *dynamic light scattering* - DLS), microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo com acessório para transmissão (FEG-STEM) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para caracterização fototérmica dos nanofluidos, foi realizada medida do índice de refração linear com uso de um refratômetro de Abbe acoplado a um banho térmico e posteriormente as medidas utilizando a técnica SSPM pela excitação de laser de feixe contínuo (*continuous wave* - CW) 530 nm.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos dados obtidos tanto das caracterizações físico-químicas das amostras e das propriedades fototérmicas através da técnica de SSPM, onde foi possível obter valores do índice de refração não-linear pra cada nanofluido obtido pela síntese fotoquímica. O comportamento não-linear foi avaliado tanto em função do tamanho e forma das partículas em solução como em função da concentração das soluções.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho e quais as expectativas foram alcançadas ao longo dos quatro anos de trabalho desenvolvido. E por fim, o Capítulo 6 traz as considerações finais e propostas de trabalhos futuros com base nos resultados obtidos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi estudar a influência da energia fornecida para produção de NPs na síntese fotoquímica, e caracterizar fototermicamente os nanofluidos obtidos através da técnica de SSPM.

Os objetivos específicos são:

- produzir nanopartículas de ouro (AuNPs) utilizando síntese fotoquímica através da excitação das soluções utilizando LEDs com diferentes comprimentos de onda;
- caracterizar os nanofluidos sintetizados utilizando espectroscopia UV-vis, espalhamento de luz dinâmico e microscopia eletrônica de transmissão;
- determinar o índice de refração não-linear através da automodulação espacial de fase em função de tamanho das partículas em solução e da concentração das soluções obtidas;

- avaliar a influência dos parâmetros de tamanho e concentração no comportamento óptico não-linear dos nanofluidos obtidos.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas as teorias em torno da síntese das AuNPs, teoria eletromagnética para caracterização e aplicação das AuNPs e fundamentos da automodulação espacial de fase.

2.1 TEORIA CLÁSSICA DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS

O processo de formação de um cristal na teoria clássica se inicia com o aparecimento de um centro de nucleação em torno do qual vão se arranjando sucessivamente os átomos metálicos de forma a conformar uma NP. O processo de nucleação pode ser homogêneo ou heterogêneo. Na nucleação homogênea, a formação dos núcleos ocorre de maneira uniforme através da fase inicial. Termodinamicamente, a formação de núcleos homogêneos pode ser analisada através da energia livre total do sistema. Para uma partícula esférica de raio r , a soma da densidade de energia de superfície (γ) e a densidade de energia livre total volumétrica (ΔG_v) fornece a energia livre de Gibbs (ΔG) (THANH et al. 2014):

$$\Delta G = \overbrace{4\pi r^2 \gamma}^{\text{Superfície}} + \overbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v}^{\text{Volume}} \quad . \quad (2.1)$$

A densidade de energia livre volumétrica possui dependência com a temperatura (T), a constante de Boltzmann (k_b), a supersaturação da solução (S) e com o volume molar (v):

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad . \quad (2.2)$$

O núcleo deve atingir uma energia crítica para formar um cristal estável, ou seja, não se redissolver na solução. Diferenciando a densidade de energia total do sistema (ΔG) em relação ao raio r da partícula e igualando a zero, obtemos uma expressão para a energia crítica:

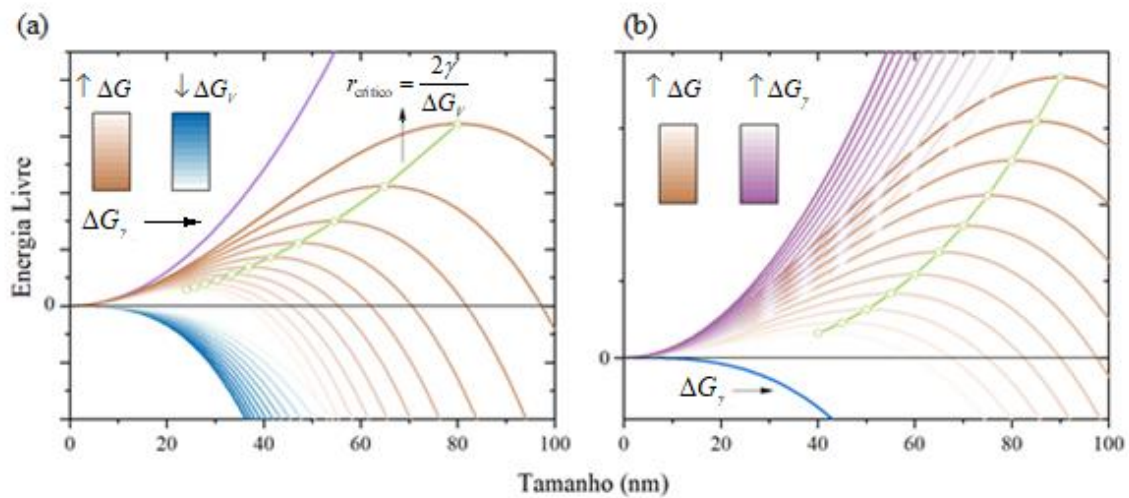
$$\Delta G_{\text{crítico}} = \frac{4}{3} \gamma \pi r_{\text{crítico}}^2 = \Delta G_{\text{crítico}}^{\text{homo}} \quad . \quad (2.3)$$

O raio crítico ($r_{\text{crítico}}$) corresponde ao raio mínimo que a partícula deve atingir para que não seja redissolvida e é expresso por:

$$r_{\text{crítico}} = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.4)$$

A Figura 1 apresenta dois gráficos explorando a relação entre a densidade de energia livre de superfície, a densidade de energia livre volumétrica e o raio crítico. Em (a), a densidade de energia de superfície (linha lilás) é mantida fixa e o incremento da densidade de energia volumétrica gera um aumento na densidade de energia total do sistema e consequente aumento no raio crítico. Já no gráfico em (b), a densidade de energia volumétrica (linha azul) é mantida fixa e a densidade de energia livre de superfície é aumentada resultando em um deslocamento do raio crítico para valores maiores.

Figura 1 - Energia livre de Gibbs (equação 1.1) em função do tamanho da partícula em crescimento. Aumento da energia total do sistema é (a) inversamente proporcional a diminuição da densidade de energia livre volumétrica (azul) e (b) diretamente proporcional ao aumento da densidade de energia livre de superfície (lilás). O máximo da curva da densidade de energia total do sistema corresponde ao raio crítico (verde) ao qual a partícula deve atingir para permanecer em solução.



Fonte: A autora.

Para N partículas, a taxa de nucleação durante um tempo t pode ser descrita usando uma equação do tipo Arrhenius (THANH et al., 2014):

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_B T}\right) = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.5)$$

Podemos observar a partir da equação (2.5) que três parâmetros experimentais podem variar e influenciar na taxa de nucleação: a supersaturação da solução, a temperatura e a energia livre de superfície.

A nucleação heterogênea ocorre com a presença de centros ativos de nucleação que atuam como atenuadores da energia necessária para formação dos núcleos. Esses centros ativos podem ser impurezas, bolhas, contornos de grão, etc. A formação dos núcleos inicia-se na parede desses centros ativos e não possuem uma forma esférica, mas sim, uma forma semiesférica que forma um ângulo de contato ϕ com a superfície do corpo estranho na solução:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \varphi)(1 - \cos \varphi)^2}{4} \quad (2.6)$$

Com isso, a energia livre de Gibbs para a nucleação heterogênea é obtida através do produto desse ângulo de contato com a energia livre da nucleação homogênea:

$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \phi \Delta G_{crit}^{homo},$$

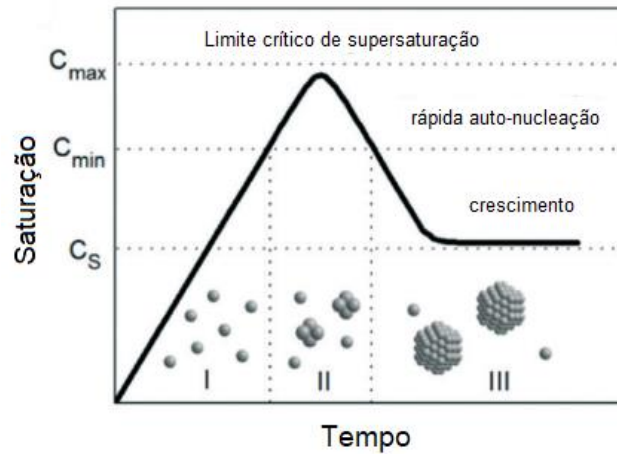
$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \frac{(2 + \cos \varphi)(1 - \cos \varphi)^2}{4} \cdot \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^2 T^2 \ln(S)^2} \quad (2.7)$$

2.2 TEORIAS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Desde a síntese de nanopartículas de ouro obtidas por Faraday em 1857, vários estudos têm sido realizados para explicar e entender a nucleação e crescimento das partículas.

A primeira teoria não clássica de crescimento foi proposta por LaMer e seus colaboradores em 1950 propondo o conceito de nucleação “explosiva” no estudo de sóis de enxofre (PÖLTE, 2015). A ideia básica proposta por esse modelo é separar as etapas de nucleação e de crescimento. Isso permite o controle da distribuição do tamanho das partículas durante a fase de crescimento. O modelo de LaMer compreende três etapas, as quais são descritas a seguir e são ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - O princípio da nucleação de NP devido ao mecanismo de LaMer de nucleação (enxofre) derivado da teoria clássica de nucleação (CNT). A curva qualitativa (teórica) descreve a concentração de monômero em função do tempo.



Fonte: Adaptado de Pölte (2015).

No primeiro passo (I), a concentração de monômeros aumenta (no caso de NPs metálicas, devido ao processo de redução) e atinge, em um determinado momento, a supersaturação crítica C_s , no qual a nucleação homogênea é possível, mas efetivamente “infinita”.

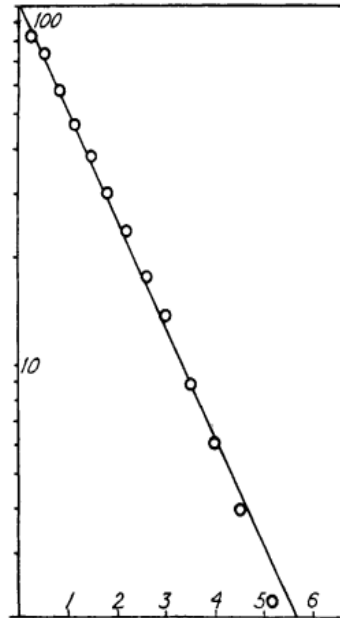
No segundo passo (II), a saturação aumenta e atinge um nível (C_{min}) no qual a barreira de energia (energia de ativação) para a nucleação pode ser superada levando a uma rápida auto nucleação - a explosão de nucleação.

No terceiro e último passo (III), devido à explosão de nucleação, o nível de supersaturação diminui imediatamente abaixo deste nível de auto nucleação terminando o período de nucleação. O crescimento então ocorre por meio da difusão de outros monômeros em solução em direção às superfícies das partículas, que podem ser interpretadas como nucleação/crescimento heterogêneo.

O modelo de LaMer racionaliza estratégias convencionais para ajuste de tamanho de nanopartículas coloidais, ou seja, redução rápida para induzir um rápido aumento de supersaturação. Como consequência, muitos eventos de nucleação levam ao surgimento de numerosas NPs pequenas, e poucos eventos a partículas maiores. Mas segundo Pölte (2015), o modelo de LaMer não é capaz de prever ou caracterizar a evolução das distribuições de tamanho das nanopartículas, descrevendo apenas o processo de nucleação seguido por um processo de crescimento dos núcleos estáveis, sendo que as características do crescimento das NPs permanecem mais ou menos inespecíficas.

Turkevich e colaboradores (1951) através de imagens de microscopia eletrônica de AuNPs obtidas com citrato de sódio como redutor, propuseram mecanismo de nucleação e crescimento para as AuNPs em quatro passos: período de indução, um rápido aumento no início da nucleação, período “linear” e um período de decaimento com características de crescimento autocatalítico. Segundo os autores, a duração do período de indução é de difícil determinação por envolver uma extrapolação de uma curva que muda rapidamente, mas que sua duração diminui com o aumento da temperatura. Os autores atribuem o período de indução como responsável pela formação de uma porção de acetona dicarboxilato (DCA) a partir do citrato de sódio, o qual é apontado como um importante composto na redução do ácido cloráurico. O segundo estágio é um rápido aumento no número de núcleos, também observado ser maior com o aumento da temperatura, pois d^2N/dT^2 aumenta com a temperatura (N é o número de núcleos e T é a temperatura). A taxa de formação dos núcleos é máxima no início do processo de nucleação e cai exponencialmente indicando um mecanismo de primeira ordem. O terceiro processo é mais pronunciado em altas concentrações ou altas temperaturas. Nesse ponto, os autores atribuem à DCA um papel importante nessa região da curva de nucleação. Fazendo um gráfico de $(N_\infty - N_t)$ em relação ao tempo para nucleação por DCA em 100°C, obtêm-se uma curva como a Figura 3:

Figura 3 - Demonstração de que a nucleação com DCA se assemelha a uma reação de primeira ordem. No eixo y: $\log [N(\infty) - N(t)]$; No eixo x : tempo (min.).



Fonte: Adaptado de Turkevich; Stevenson; Hillier (1951).

Turkevich e colaboradores (1951) atribuem então esse caráter linear a uma expressão cinética do tipo:

$$N_t = N_\infty (1 - e^{-kt}) \quad , \quad (2.8)$$

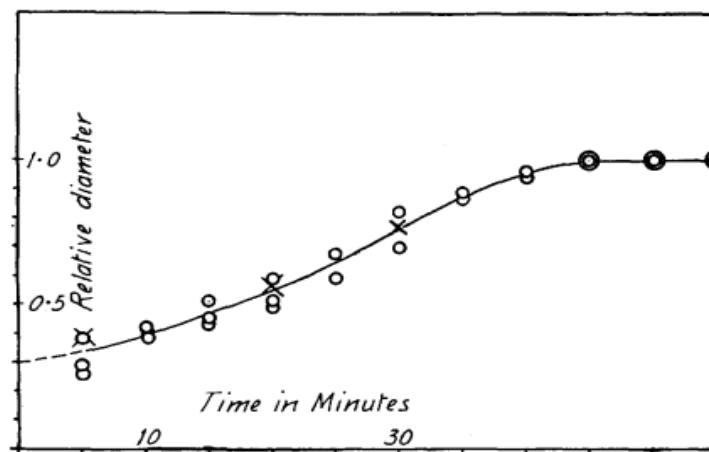
sugerindo que a decomposição unimolecular do complexo de ouro e DCA é algo determinante na velocidade de produção dos núcleos. Com o próximo passo, a inclinação da curva de nucleação diminui rapidamente com o tempo à medida que um dos reagentes se esgota na solução. Assim como o período de indução, esse passo também é de difícil análise experimental uma vez que o sistema sofre pequenas mudanças em grandes valores absolutos dos observáveis. A diminuição na formação dos núcleos se dará pela competição de tamanhos resultante do processo de crescimento desses núcleos.

Para estudo do crescimento das AuNPs utilizando citrato de sódio como redutor, Turkevich e colaboradores (1951) utilizaram uma combinação de espectroscopia e microscopia eletrônica para determinação do diâmetro das partículas empregadas em uma equação para determinar o tamanho final. O número de partículas obtidas logo após a mistura dos dois reagentes na temperatura mais alta se torna constante, de onde pode-se derivar uma relação para obter o tamanho da partícula em função do tempo:

$$\frac{D(t)}{D(\infty)} = \left(\frac{d(t)}{d(\infty)} \right)^{1/2.8}, \quad (2.9)$$

em que D é o diâmetro inicial medido por um espectrofotômetro, $D(\infty)$ o diâmetro final determinado através de microscopia eletrônica e $d = \text{constante} \cdot ND^{2.8}$, em que N é o número de partículas coloidais por ml. Em um gráfico de $\log D$ contra t os autores obtiveram uma linha reta, ou seja, segue a lei de crescimento. Esse comportamento se deve a uma reação de superfície em uma camada fortemente adsorvida, assim como também é observado no processo de nucleação. Os autores demonstram em seu trabalho com experimentos adicionais que a lei exponencial de crescimento se aplica à síntese utilizando citrato de sódio. Experimentos utilizando partículas de tamanho maior conhecido foram adicionadas à solução coloidal durante o processo de crescimento. O resultado obtido foi de dois máximos na curva de distribuição de tamanhos. Como um desses tamanhos era conhecido, seria possível aferir facilmente o valor do segundo. Os pontos obtidos estiveram em concordância aos dados resultantes do método óptico, como é possível observar na Figura 4.

Figura 4 – Gráfico do diâmetro relativo em função do tempo em minutos para o crescimento no sol de citrato. Os círculos abertos são de dados ópticos e os x's são de dados de microscópio eletrônico.



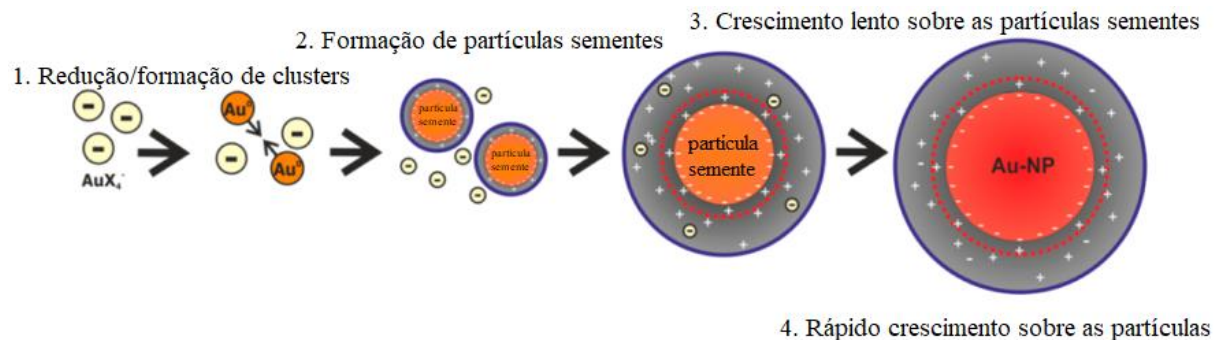
Fonte: Adaptado de Turkevich; Stevenson; Hillier (1951).

O resultado dos experimentos sugere que um grande número de partículas de ouro em solução inibe a nucleação pela competição bem sucedida pelas espécies ópticas ativas.

Wuithschick e colaboradores (2015) em um trabalho de revisão da teoria proposta de nucleação e crescimento de Turkevich e colaboradores (1951), trazem alguns pontos novos à teoria, os quais serão descritos a seguir.

Os quatro passos da teoria proposta por Turkevich, sumarizados na Figura 5, iniciam-se pela redução parcial do ácido cloráurico e a formação de pequenos aglomerados de monômeros de ouro. A segunda etapa compreende a formação de sementes a partir do primeiro passo, com tamanhos $> 1,5$ nm de raio. Os íons de ouro restantes são atraídos e fixados na dupla camada elétrica (EDL - *electric double layer*) das partículas de semente como co-íons. A terceira e quarta etapas correspondem à redução do ouro iônico restante (primeiro de forma lenta e depois rápida) por meio da qual os monômeros de ouro gerados crescem exclusivamente nas superfícies das partículas de semente até que o precursor seja totalmente consumido. Um ponto importante descrito pelos autores é que nas duas últimas etapas nenhuma partícula é formada.

Figura 5 – Modelo proposto por Turkevich da síntese de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Wuithschick et al. (2015).

O número total de partículas no fim da síntese corresponde ao número de partículas de sementes e é determinado pelas primeiras duas etapas da síntese. Isso sinaliza que o tamanho final das partículas também será determinado pela quantidade de partículas presentes na solução. As duas primeiras etapas do mecanismo de crescimento determinam o tamanho final das partículas, enquanto que as etapas 3 e 4 não terão nenhuma influência. Para a estabilidade coloidal, os autores apontam que forças de van der Waals e forças de repulsão eletrostáticas são as responsáveis. Segundo essas proposições, uma maneira comum de descrever forças intermoleculares é pelo uso do potencial Lennard-Jones o qual é uma expressão para energia de interação do potencial $W(r)$ de duas moléculas a uma distância r (PÖLTE, 2015):

$$W(D) = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (2.10)$$

com a constantes C e B para van der Waals atrativa e para Born repulsiva, respectivamente. O segundo termo (repulsão Born) será desprezado.

A energia de interação van der Waals $W_a(D)$ entre duas partículas de raio R_1 e R_2 pode ser obtida pela integração sobre todas as forças moleculares entre todas as moléculas constituintes de partículas, que finalmente produz duas partículas esféricas (PÖLTE, 2015):

$$W_a(D) = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2}{6} C \left[\frac{2R_1 R_2}{c^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{c^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left(\frac{c^2 - (R_1 + R_2)^2}{c^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right], \quad (2.11)$$

com ρ sendo a densidade de elétrons, c a distância de centro a centro entre as duas partículas e D a distância entre as duas superfícies de partícula ($D = c - (R_1 + R_2)$). Para duas partículas idênticas com $R = R_1 = R_2$ e $D \ll R$ (partículas próximas), a equação (2.11) se reduz a

$$W_a(D) = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2}{12D} = -\frac{AR}{12D}, \quad (2.12)$$

com A sendo a constante de Hamaker, uma constante molecular que quantifica a intensidade de forças intermoleculares entre dois materiais em um meio não polar. Pölte (2015) discute que os resultados das equações (2.11) e (2.12) mostram que o potencial de interação de superfície decai menos em relação a distância D do que o potencial de interação entre duas moléculas ($1/D$ comparado a $1/r^6$) e que o potencial é proporcional ao tamanho da partícula.

As interações de van der Waals podem promover aglomerações das partículas suspensas. Como na preparação de NPs estáveis é desejável a ocorrência de forças opostas à de atração de van der Waals, no caso de NPs metálicas, isso pode ser alcançado pela carga superficial das partículas resultando em uma repulsão eletrostática, onde os íons em solução

são solvatados e circundam as partículas, protegendo sua carga superficial. Pölte (2015) mostra que a descrição desse fenômeno pode ser dada pela teoria Stern-Gouy-Chapman, na qual o potencial de superfície diminui com duas camadas conhecidas como dupla camada elétrica (EDL) - uma camada interna compacta e uma camada externa difusa. A espessura dessa camada dupla é chamada de comprimento Debye λ (κ^{-1}) e pode ser quantificada usando teoria eletrostática simples. A equação de Poisson aplicada à distribuição do potencial elétrico de superfície:

$$\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\rho(x) \quad , \quad (2.13)$$

com x sendo a distância a partir da superfície da partícula, $\Psi(x)$ o potencial elétrico, ε é a permissividade do vácuo ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C J}^{-1} \text{ m}^{-1}$), ε_0 constante dielétrica e ρ a densidade de carga. Aplicando a linearização Debye-Hückel de funções exponenciais ($\exp(\pm x) = 1 \pm x + \dots$), a equação de Poisson torna-se:

$$\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i\infty}^2 \Psi(x)}{k_B T} = \kappa^2 \Psi(x) \quad , \quad (2.14)$$

com $n_{i\infty}$ como a concentração de íons i em $x=\infty$ e κ é a constante de Debye:

$$\kappa = \left[\sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i\infty}^2}{k_B T} \right]^{1/2} \quad . \quad (2.15)$$

O comprimento de Debye λ_D que mede a espessura da camada difusa é definida como $\lambda_D = \kappa^{-1}$. A solução simples para a equação 2.13 é:

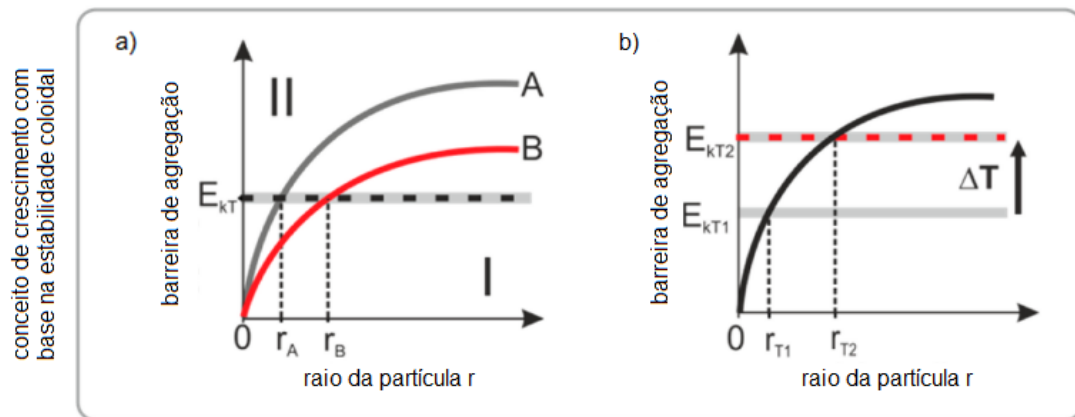
$$\Psi(x) = \Psi_0(x) \exp(-\kappa x) \quad , \quad (2.16)$$

com potencial de superfície Ψ_0 em $x = 0$. As forças devido ao EDL são causadas pela sobreposição da distribuição do potencial elétrico e pela concentração de íons (pressão osmótica). Essas forças precisam ser determinadas para diferentes sistemas, ou seja, geometrias de partículas, propriedades EDL, etc (PÖLTE, 2015).

Já pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbrek), a soma dessas forças opostas (potencial de van der Waals e EDL) resulta em um potencial de interação total dependente da distância entre duas partículas em que o máximo é referido como barreira de agregação, a qual pode ser interpretada como uma energia necessária para a agregação de duas partículas que fornece uma medida para a estabilidade coloidal. O crescimento ocorre quando

as partículas possuem energia para superar a repulsão eletrostática, desde que a barreira de agregação seja menor que a energia térmica E_{kt} , permitindo dessa maneira, que as partículas cresçam, como ilustra a Figura 6. Em resumo, o raio da partícula relacionado ao ponto de intercepção de E_{kt} e a curva de estabilidade definem o tamanho mínimo de partícula estável (WUITHSCHIK et al., 2015).

Figura 6 – a) Esquema de barreira de agregação versus raio de partícula para dois sistemas diferentes. E_{kT} corresponde à energia térmica disponível. Na área I, o crescimento das partículas é iniciado. Na área II, obtêm-se colóides estáveis. (b) Esquema da influência da mudança de temperatura na estabilidade coloidal de uma solução NP.



Fonte: Adaptado de Wuithschick et al. (2015).

Na química do precursor de ouro, quatro ânions são coordenados em geometria plana quadrada, em condições ácidas fortes, sendo estes quatro ligantes Cl^- . Com o aumento do valor do pH os ligantes Cl^- são trocados sucessivamente por OH^- .

Espectroscopia UV-Vis de 0,25 mM $HAuCl_4$ em diferentes temperaturas indicam que a elevação da temperatura promove um deslocamento do equilíbrio para uma forma mais hidroxilada. O potencial de redução de complexos de ouro depende das espécies. A concentração de espécies com alto potencial de redução ($[AuCl_4]^-$) decresce com o aumento do pH. Em adição às propriedades de redução, os autores atribuem que o valor do pH e as atuais espécies de ouro influenciam significativamente as propriedades ópticas da solução de ouro iônica. O complexo $[AuCl_4]^-$ exibe duas bandas de absorção em ~ 226 nm e 313 nm, que podem ser atribuídas a $p\pi \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ e $p\sigma \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ transição metal-ligante, respectivamente (WUITHSCHIK et al., 2015). Portanto, os autores mostraram que a absorvância em 313 nm

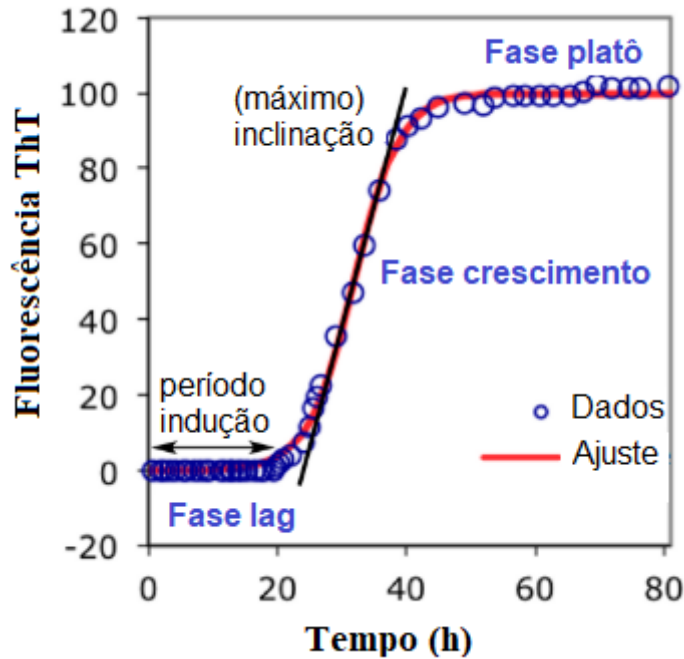
pode ser usada para monitorar a cinética de equilíbrio do $(\text{AuCl}_{4-x}\text{OH}_x)$ e que o tempo de equilíbrio para os complexos de ouro aumentam significativamente com o decréscimo da temperatura.

Para a química do agente redutor citrato de sódio, os autores indicam que a existência de uma gama de diferentes espécies complexas no equilíbrio químico, dependendo do pH da solução. O citrato possui três grupos carboxila, os quais podem ser protonados ou desprotonados, levando a um tampão ácido-base. O citrato não apresenta uma absorvância na região visível (solução incolor), mas absorve luz na região UV. As propriedades ópticas mudam com a protonação ou desprotonação. Portanto, a absorvância em 200 nm pode ser usada para monitorar a cinética de equilíbrio de protonação sobre adição de H^+ .

Os dados obtidos em experimentos realizados por Wuithschick et al. (2015) indicam que a solução de citrato é alterada irreversivelmente, provavelmente devido a uma decomposição já após o aquecimento 30°C . O equilíbrio da troca de ligantes dos complexos de ouro ao aumentar o valor do pH é alcançado muito mais lentamente em comparação com o equilíbrio de protonação ao citrato após a adição de H^+ . Produtos de oxidação irreversível do citrato já são formados em temperaturas ligeiramente acima da temperatura ambiente. Em seu trabalho, Turkevich e colaboradores (1951) atribuíram a acetona dicarboxilato um forte papel na cinética de redução para HAuCl_4 e atribuem o período de “indução” à decomposição do citrato em DCA, onde não observaram a formação de partículas. Mas tanto Wuithschick et al. (2015) quanto Doyen et al. (2013) não encontraram evidências que suportem que DCA desempenhe um papel fundamental no mecanismo de redução para formação das partículas sementes. Porém, apontam que altas concentrações de DCA durante as etapas 3 e 4 aceleram o crescimento autocatalítico das partículas semente, mas sem afetar o tamanho final das partículas. Assim, o que se conclui é que o DCA não desempenha uma função significativa no tamanho final das partículas para síntese de Turkevich.

Outra teoria que pode ser utilizada no entendimento da cinética de obtenção de NPs metálicas é o modelo de dois passos de Finke-Watzky ou modelo de dois passos F-W (FINKE; WATZKY, 1997) em que consiste em uma nucleação lenta e contínua, seguida por um crescimento autocatalítico. A curva de nucleação e crescimento segue uma forma sigmoideal como ilustrada na Figura 7 e é comum em sistemas como crescimento de bactérias (ZWIETERING et al., 1990), agregação de proteínas em doenças neurológicas (BURGOLD et al., 2014) e na cinética de cristalização de vitrocerâmicas (KUMAR et al., 2019).

Figura 7 – Curva cinética de crescimento seguindo modelo F-W. O tempo de atraso (“período de indução”, frequentemente associado a um fenômeno de nucleação), depois a ativação rápida (“período de explosão”, frequentemente associado ao crescimento) e a inclinação linear máxima resultante, bem como o ponto de inflexão próximo ao meio do crescimento fase.



Fonte: Adaptado de Bentea; Watzky; Finke (2017).

Como mencionado anteriormente, o modelo fenomenológico de F-W consiste em dois passos:



onde A é o precursor do íon metálico e B é o metal após o processo de redução. A quantidade k_1 e k_2 são as velocidades de nucleação e de crescimento, respectivamente. As deduções para os parâmetros do modelo F-W podem ser encontradas no trabalho de Bentea; Watzky; Finke, (2017). Os autores utilizaram dados de cinética de agregação de proteínas como exemplo, e a lei da taxa de integração descrevendo a concentração de agregados de proteínas como uma função da concentração inicial das mesmas a uma taxa constante para nucleação e crescimento, além do tempo para cada etapa. As constantes de velocidades (k_1 e k_2) foram obtidas por um ajuste da curva de dados experimentais ao modelo de duas etapas de F-W. Através da expressão matemática para concentração de agregados proteicos é obtida a primeira derivada $\frac{d[B]_t}{dt}$, a qual

permite formular a taxa de reação em função da concentração inicial de proteínas, constantes de taxa para nucleação, crescimento e tempo. A segunda derivada $\frac{d^2[B]_t}{dt^2}$ fornece uma expressão para a aceleração, e a terceira derivada $\frac{d^3[B]_t}{dt^3}$ fornece a variação da aceleração. Cada uma delas segue em função de parâmetros conhecidos como k_1 , k_2 e $[A]_0$. Por fim, os autores utilizaram estas derivadas para formular expressões matemáticas para a taxa máxima de crescimento (ou inclinação, vide Figura 7) e para o período de indução, novamente em função apenas destes três parâmetros conhecidos. O período de indução (ou fase “lag”) em curvas de crescimento sigmoidal não é totalmente entendido, mas pode ser definido como o ponto de aceleração máxima, o qual marca o início da fase de crescimento exponencial. Como mostra a Figura 7, em uma abordagem geométrica, o período de indução corresponde a uma interseção entre as inclinações inicial e máxima ou tangentes à curva (BENTEA; WATZKY; FINKE, 2017). Ambas as abordagens (tempo máximo de aceleração e interseção geométrica) podem ser considerados.

2.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

2.3.1 Métodos Químicos

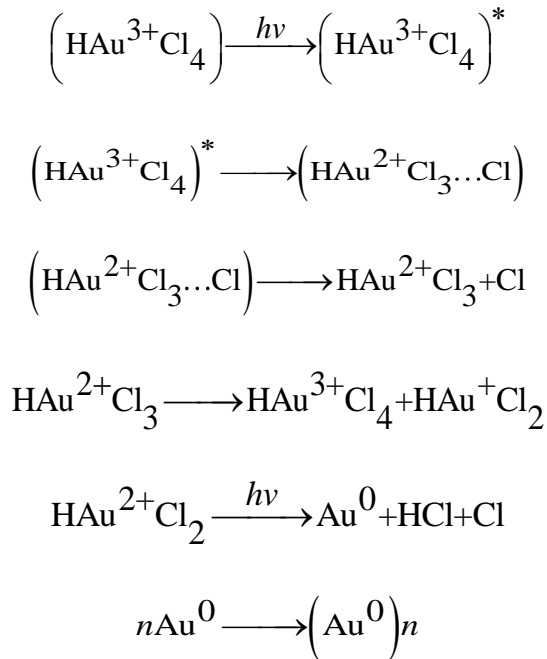
Em geral, os métodos para a síntese de nanopartículas podem ser classificados nas abordagens *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* depende essencialmente do conceito de quebra de uma entidade maior para gerar pequenas entidades de subconjunto. Em contraste, a abordagem de *bottom-up* usa as propriedades químicas de átomos ou moléculas que são montadas passo a passo para fabricar nanopartículas. A principal vantagem da abordagem *bottom-up* é que as partículas sintetizadas possuem estabilidade apreciável, o que é altamente desejável para atender às suas aplicações (PAREEK et al., 2017). Entre as diversas rotas de síntese disponíveis na abordagem *bottom-up* a redução química de íons metálicos é mais comumente empregada para a preparação de nanopartículas metálicas em soluções. Esse método envolve a redução de um sal iônico usando agentes redutores em um meio apropriado na presença de um agente estabilizador.

2.3.2 Síntese fotoquímica

A utilização de síntese fotoquímica de nanopartículas metálicas remonta a descoberta por Schulze no século XVIII de certos sais de prata que escurecem quando expostos à luz. Posteriormente, esses sais de prata foram utilizados para imersões de filmes fotográficos (SAKAMOTO et al., 2009). Atualmente há uma gama de métodos sintéticos que empregam fotorredução para obter nanopartículas bem definidas. Das técnicas mais difundidas de fotorredução podemos citar a fotorredução direta e a redução fotossensibilizada (SAKAMOTO et al., 2009). Na síntese de fotorredução direta, obtêm-se M^0 (um íon metálico com número de oxidação = 0) através da excitação direta de uma fonte de metal sem a utilização de agentes redutores. Já na síntese de redução fotossensibilizada, utilizam-se agentes fotoativos que geram os intermediários por irradiação. Em seguida, os intermediários reduzem a fonte de metal coexistente para formar M^0 .

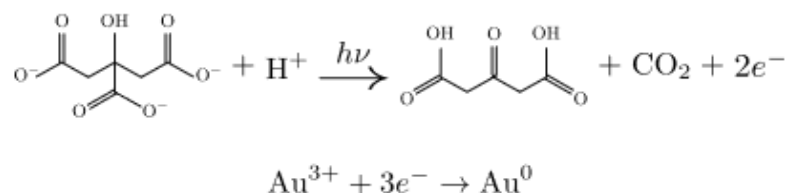
O método fotoquímico é uma maneira eficaz para obtenção de nanopartículas, com a síntese podendo ser operada em temperatura ambiente (SHIRAISHI et al., 2017, SAKAMOTO et al., 2009, EUTIS et al., 2005) e sendo uma rota para redução controlada de íons metálicos pode ser realizada sem o uso de agente redutor em excesso e a reação de redução surge uniformemente na solução (DONG e ZHOU, 2007). Além desses fatores, Shiraishi et al. (2017) apontam que o comprimento de onda da luz incidente também é determinante na taxa de fotorredução. Em seu trabalho, estudaram a excitação utilizando um comprimento de onda de 295 nm, 360 nm e 510 nm utilizando ácido cítrico como redutor e observaram que a utilização de comprimento de onda maior dificulta a absorção da luz pelo redutor fotoativo. Eutis et al. (2005) também investigaram a obtenção de AuNPs utilizando exposição à luz UV em diferentes concentrações de etileno glicol e observaram que a concentração do etileno glicol é responsável pelo aumento de AuNPs em solução devido a exposição.

Kurihara et al. (1983) utilizando foto-redução direta propuseram um mecanismo para a formação de Au^0 através de irradiação a laser de uma microemulsão (dispersão de água, óleo e surfactante que é um sistema isotrópico e termodinamicamente estável com diâmetro de domínio disperso variando aproximadamente de 1 a 100 nm) contendo $HAuCl_4$. Durante a irradiação por luz UV, o Au^{3+} excitado forma o complexo Au^{2+} . O complexo se desassocia e desproporciona para formar Au^+ e Au^{+3} . Então o Hau^+Cl_2 absorve outro fóton para formar Au^0 . No entanto, não há na literatura a definição da espécie redutora que participa durante a absorção do fóton nessa etapa. Por último, Au^0 se associa para formar núcleos e AuNPs.



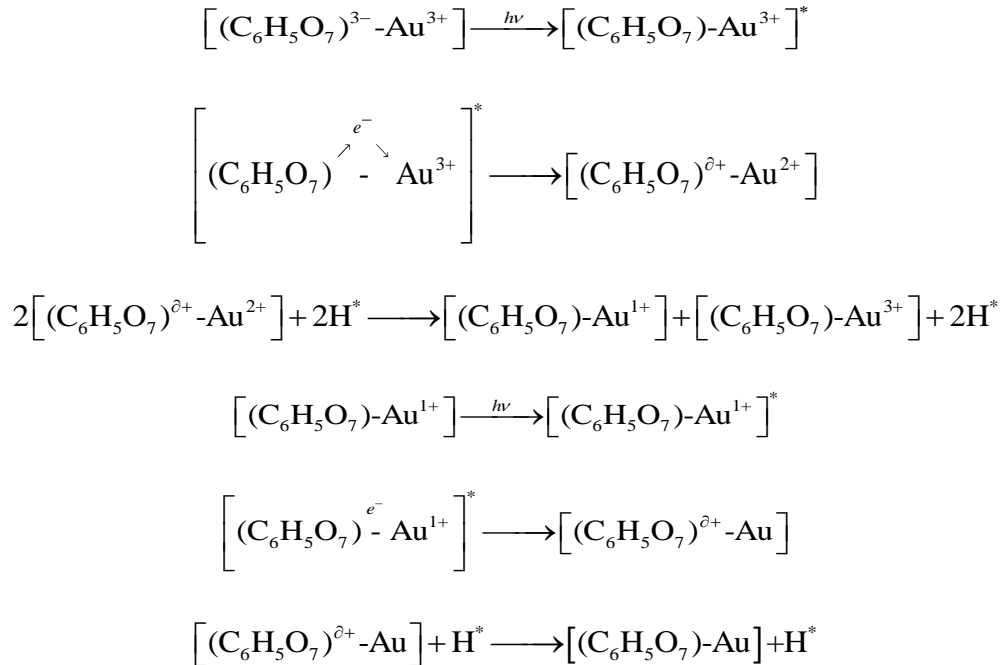
Fonte: Adaptado de Kurihara et al. (1983).

O método de fotorredução pode ser empregado no método clássico de Turkevich, onde a redução do precursor de ouro é realizada com o uso de citrato de sódio. No método clássico de Turkevich o processo é descontínuo e pode gerar grande polidispersividade no tamanho das partículas produzidas. A utilização de luz para induzir a redução de ouro, com exposição instantânea e uniforme da luz, oferece um início mais rápido da nucleação em comparação à exposição ao calor ou a um reagente químico de redução (TOIT et al., 2017). Na adaptação do método de Turkevich, onde se emprega luz UV como fonte de energia para a reação, dois processos ocorrem para que ocorra a redução do ouro. O primeiro processo é a decomposição do citrato pela excitação da luz UV onde tem-se a formação de DCA como mostrado abaixo:



Fonte: Adaptado de Toit et al. (2017).

Já o segundo é a complexação e excitação semelhante ao que ocorre no método de Turkevich, onde a diferença está apenas na ativação da redução do Au^{3+} pela luz UV e é representado em um esquema a seguir:



Fonte: Adaptado de Toit et al., (2017).

Assim, a luz UV não só é responsável pela ativação do citrato para redução do HAuCl_4 como também impulsiona a reação. A vantagem dessa técnica é poder ter o controle da taxa da reação através da intensidade da luz UV e a desvantagem é que após iniciada a síntese não é possível fazer a interrupção instantânea da reação, pois uma vez que o citrato é ativado ele vai continuar o reduzir o ouro.

2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

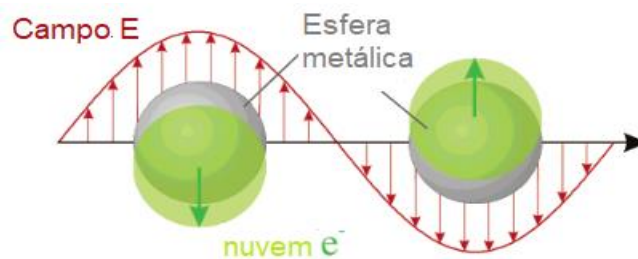
2.4.1 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado

A ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) é um fenômeno caracterizado pela oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução de metais devido à interação com um campo eletromagnético incidente, provocando um deslocamento de cargas, fazendo com que se comporte como um dipolo elétrico (Figura 8). A oscilação do plasmon na

superfície decai irradiando sua energia, resultando na dispersão da luz, ou decai sem irradiação (JAIN et al., 2007), como resultado da conversão da luz absorvida em calor.

Para os metais nobres (Au, Ag, Pt, Cu), a ressonância de plasmon de superfície localizado ocorre da faixa do visível até o ultravioleta próximo do espectro eletromagnético, o que confere a esses materiais interessantes aplicações ópticas. Através das equações de Maxwell e suas condições de contorno é possível obter expressões para as seções de extinção e espalhamento de uma partícula de forma analítica, como Gustav Mie propôs em 1908 (MIE, 1908). Essa abordagem fornece de maneira analítica o entendimento da interação da onda incidente com uma partícula metálica, porém, se restringe apenas as formas esférica e esferoide (ZHAO et al., 2008). Para geometrias mais complexas, a abordagem se torna falha e são necessários cálculos numéricos para avaliação do fenômeno. Alguns dos mais utilizados são a abordagem FDTD, DDA, T-matrix e BEM (AMENDOLA et al., 2017). Aqui vamos nos restringir a abordagem fornecida por Mie, conhecida como Teoria de Mie, pois as partículas obtidas em nossas sínteses se encaixam na sua teoria para explicar a interação com a radiação eletromagnética e sua resposta através da LSPR.

Figura 8 - Representação do deslocamento da nuvem de carga de elétrons de condução em relação aos núcleos devido à interação com o campo elétrico da luz incidente.



Fonte: Adaptado de Kelly et al., (2003).

A LSPR possui dependências com relação ao tamanho, forma e constantes dielétricas da nanopartícula e do meio no qual elas estão imersas. Um tratamento matemático rigoroso é levado em conta para obtenção das equações que descrevem os fenômenos associados à interação da luz incidente e a partícula imersa em um meio.

2.4.2 Teoria de Mie

Até 1908, havia apenas especulações para explicar a mudança na coloração de soluções coloidais de ouro estudadas primeiramente por Faraday. Foi então que Gustav Mie apresentou através de um extenso trabalho matemático uma elegante teoria para explicar o fenômeno, tratando a interação da luz com as partículas como um fenômeno de espalhamento (HORVATH, 2009). Em seu trabalho, Mie considerou a interação de uma onda eletromagnética interagindo com uma esfera homogênea circundada por um meio dielétrico real, com equivalente índice de refração real. Como a função dielétrica de um condutor é complexa e possui índice de refração complexo, deve ser avaliada a absorção da onda incidente. As soluções das equações para as seções de choque de extinção σ_{ext} (soma da absorção e espalhamento) e de espalhamento σ_{esp} das nanopartículas levam a séries de múltiplos dipolos induzidos. As soluções para seção extinção e espalhamento obtidos por Mie são dadas a seguir (BOHREN, HUFFMAN, 1998; QUITEN, 2010):

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad , \quad (2.18)$$

$$\sigma_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad , \quad (2.19)$$

com $k = (2\pi/\lambda)R\sqrt{\varepsilon_m}$ sendo o número de onda, R o raio da NP e ε_m a constante dielétrica do meio. Os coeficientes a_L e b_L determinam a amplitude do espalhamento e são chamados de coeficientes de Mie:

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\xi'_L(x) - m\xi_L(mx)\Psi'_L(x)} \quad (2.20)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx)m\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\xi'_L(x) - \Psi'_L(mx)m\xi_L(x)} \quad , \quad (2.21)$$

onde m é o índice de refração relativo e é definido por $m = n_n/n_m$ com n_n sendo o índice de refração da partícula e n_m o índice de refração do meio circundante, $x = kR$ é o parâmetro de tamanho (que determina se a esfera estará em regime quase-estático ou regime dinâmico) e Ψ_L e ξ_L são as funções de Riccati-Bessel e de Riccati-Hankel, respectivamente (QUITEN, 2010). O indexador L denota o comportamento do campo eletromagnético da onda incidente sobre a partícula. Para o caso de o indexador $L = 1$ o campo se comporta como um dipolo elétrico, $L = 2$ um quadrupolo, $L = 3$ um óctuplo e assim por diante.

Para resolver as equações (2.18) e (2.19) de forma analítica, faz-se a aproximação de que o raio das partículas seja muito menor que o comprimento de onda da luz ($R \ll \lambda$). Dessa forma, desprezam-se os efeitos de ordem mais alta e apenas os primeiros termos nas expansões das séries são considerados. Fazendo essa aproximação, obtém-se a seguinte expressão para a seção de choque de extinção (BOHREN, HUFFMAN, 1998):

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m] + \varepsilon_2(\omega)^2}, \quad (2.22)$$

onde V é o volume da partícula, ω é a frequência angular da luz extinta, c é a velocidade da luz, ε_m é a função dielétrica do meio e $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ é a função dielétrica do material. A ressonância ocorre no caso em que $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ (condição de Fröhlich) e na condição de que ε_2 seja fracamente dependente da frequência angular da luz extinta (BHUI et al., 2009).

Uma aplicação interessante dessa condição é a possibilidade de avaliar a dependência da LSPR com a mudança do meio em que a NP se encontra. A dependência da função dielétrica com o comprimento de onda indica que com o aumento de ε_m , haverá um deslocamento da condição de ressonância para maiores comprimentos de onda.

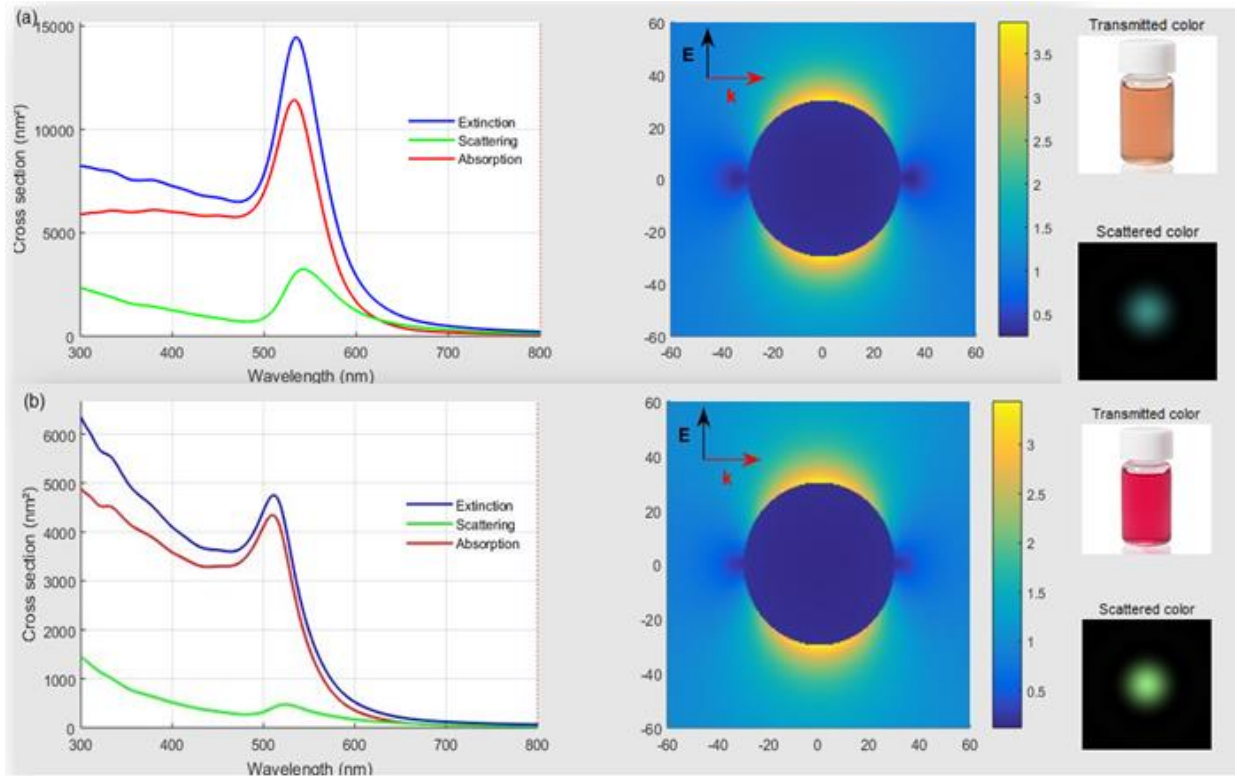
Através da razão entre a seção de choque e área da circunferência é possível obter uma expressão para o fator de eficiência Q_{ext} :

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2}, \quad (2.23)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp}, \quad (2.24)$$

onde R é o raio da NP. A equação (2.23) relaciona a quantidade de energia extinta (absorção + espalhamento) pela nanopartícula para a densidade de fluxo de energia da onda eletromagnética incidente e é uma quantidade adimensional, diferente das seções transversais que possuem dimensão de área. A Figura 9 apresenta um exemplo de espectro para uma solução de AuNPs onde pode-se observar as respostas para as seções transversais de espalhamento, absorção e extinção. A imagem foi obtida através do software NFMie desenvolvido por Rioux (2015).

Figura 9 - Seções de extinção, absorção e espalhamento em função do comprimento de onda de excitação para uma partícula de ouro de 60 nm imersa em (a) água e (b) no ar. Justamente são mostrados os campos elétricos em torno da nanopartícula devido ao efeito de SPR.



Fonte: A autora através do uso do software NFMie desenvolvido por Rioux, (2015).

Através da Figura 9 é possível avaliar que a constante dielétrica do meio desempenha um papel fundamental na determinação da posição e intensidade do pico de absorção da LSPR. A mudança do meio em torno das NPs por um outro meio com índice de refração diferente (como no caso da Figura 9 da água em (a) para o ar em (b)) altera fortemente o comportamento óptico das NPs (MOORES, GOETTMANN, 2006).

A Figura 9 ainda apresenta mapas do efeito de amplificação do campo elétrico incidente pela superfície da NP. Sob efeito do campo elétrico incidente, a superfície da NP fica carregada e essas próprias cargas produzem um campo elétrico que é adicionado ao campo elétrico incidente. O aumento da magnitude do campo elétrico local próximo à superfície constitui o ponto de partida aplicações de NPs plasmônicas como SERS devido ao aumento das intensidades de sinais espectroscópicos de moléculas absorvidas na superfície das NPs (RIOUX, 2015; GRASSESCHI, DOS SANTOS, 2020). Além disso, é possível observar a

mudança na coloração na transmitância e na absorção das soluções, através da mudança do meio em que as AuNPs são imersas.

2.4.3 Aproximação dipolar

A teoria de Mie é excelente no fornecimento de uma solução analítica no caso da interação de uma onda plana com uma partícula esférica metálica, mas para o caso em que a região a ser considerada não está no regime de campo distante, a teoria de Mie não é uma boa aproximação. Neste caso, pode-se utilizar de elementos eletromagnéticos mais simples como a aproximação dipolar para descrever a interação da radiação incidente e uma partícula esférica.

Ainda considerando uma partícula com raio muito menor do que o comprimento de onda da radiação incidente e imersa em um campo eletrostático uniforme, como o dipolo na partícula é induzido pelo campo elétrico incidente E_0 , o momento de dipolo \mathbf{p} é dado por:

$$\mathbf{p} = \epsilon_{NP} \epsilon_m \Lambda \mathbf{E}_0, \quad (2.25)$$

em que Λ é a polarizabilidade e é proporcional ao volume da nanopartícula:

$$\Lambda = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m}. \quad (2.26)$$

onde ϵ_{NP} é a constante dielétrica da NP, ϵ_m é a constante dielétrica do meio circundante e R é o raio da NP. A constante dielétrica da NP possui uma parte real e uma imaginária

$$\epsilon_{NP} = \text{Re}(\epsilon_{NP}) + \text{Im}(\epsilon_{NP}) \quad (2.27)$$

A parte real da função dielétrica da nanopartícula descreve a frequência de ressonância e a parte imaginária descreve suas perdas, que pode ser por diversos processos como amortecimento radioativo, imperfeições estruturais, transições interbandas, aquecimento, etc (AMENDOLA et al., 2017). Para o ouro, a parte real da permissividade indica uma ressonância em ~ 515 nm. No entanto, a parte imaginária não é pequena neste comprimento de onda. Por outro lado, como varia relativamente pouco perto deste comprimento de onda, ainda encontramos um pico de ressonância em ~ 520 nm (RIOUX, 2015).

A constante dielétrica do meio também tem um papel importante no LSPR, como evidencia (2.25). Ela não determina só o comprimento de onda de ressonância, mas também

modifica a geometria do campo elétrico em torno das NPs e afeta a polarização das partículas individuais (MEUNIER et al., 2020). A variação de ϵ_m pode resultar em um desvio para o vermelho (se a constante dielétrica aumenta, por exemplo, indo do ar para a água) ou desvio para o azul (se a constante dielétrica diminui, por exemplo indo da água para o ar) da posição da LSPR (Figura 9).

2.5 GERAÇÃO DE CALOR EM NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS

O aumento de pesquisas voltadas para aplicações de nanopartículas tem revelado necessidade de compreender como ocorre a geração de calor através de radiação eletromagnética - um processo que envolve não somente a absorção dos fótons incidentes de uma fonte luminosa, mas também o aquecimento do meio no qual as nanopartículas estão imersas.

Nanopartículas metálicas possuem uma grande vantagem nesse processo, pois podem liberar calor com eficiência através de excitação óptica, graças ao efeito de LSPR. Por muito tempo, a absorção e o subsequente aumento da temperatura do NP foram considerados efeitos colaterais em aplicações plasmônicas, que focavam nas propriedades ópticas das NPs metálicas e apenas recentemente foi observado que esta absorção aprimorada de luz fornece uma maneira sem precedentes de controlar fenômenos induzidos termicamente em nanoescala (BAFFOU, QUIDANT, 2013).

Quando uma NP metálica é iluminada, parte da luz incidente é espalhada para o meio ao redor enquanto a outra parte é absorvida e dissipada na forma de calor. A eficiência desse processo pode ser caracterizada pelas seções transversais de espalhamento e de absorção. A soma dos dois processos, como discutido na seção 2.4.2, leva a seção de extinção. A maneira como uma partícula irá interagir com a radiação incidente depende de parâmetros como forma, tamanho e composição. Para partículas menores que 20 nm, a seção de espalhamento é tão pequena que pode ser considerada desprezível e a seção de absorção é o efeito mais importante. Mas, para partículas maiores que 60 nm, esse efeito vai alterar e o espalhamento não pode mais ser desprezado, e assim como o tratamento matemático para compreensão da interação da radiação com matéria começa a ser mais complexo.

Govorov e Richardson (2007) descreveram que a distribuição de temperatura em torno de uma nanopartícula opticamente estimulada é descrita pela equação de transferência de calor:

$$\rho(\mathbf{r})c(\mathbf{r})\frac{\partial T(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla k(\mathbf{r})\nabla T(\mathbf{r},t) + Q(\mathbf{r},t) \quad , \quad (2.28)$$

onde \mathbf{r} são as coordenadas, t o tempo, $T(\mathbf{r},t)$ é a temperatura local e $\rho(\mathbf{r})$, $c(\mathbf{r})$ e $k(\mathbf{r})$ são densidade de massa, calor específico e condutividade térmica do material, respectivamente. A função $Q(\mathbf{r},t)$ representa a fonte de energia vinda da dissipação nas nanopartículas devido ao efeito Joule e é definida por:

$$Q(\mathbf{r},t) = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r},t) \rangle_t \quad , \quad (2.29)$$

em que $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$ é a densidade da corrente e $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ é o campo elétrico estimulante no sistema. Este campo deve ser calculado a partir de um sistema de equações de Maxwell. Para uma única partícula esférica, a equação (2.28) pode ser resolvida analiticamente. No regime de estado estacionário, a temperatura local em torno de uma única nanopartícula é descrita por

$$\Delta T(\mathbf{r}) = \frac{V_{NP}Q}{4\pi k_0 r} \quad , \quad (2.30)$$

onde r é a distância a partir do centro de uma nanopartícula, k_0 é a condutividade térmica do meio, e V_{NP} é o volume da partícula. A equação (2.30) é válida somente para o exterior da nanopartícula, ou seja, $r > R_{NP}$, onde R_{NP} é o raio da nanopartícula. É também possível calcular analiticamente a geração de calor Q , assumindo que o comprimento de onda da onda incidente é muito maior do que o raio da nanopartícula ($\lambda \gg R_{NP}$):

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \varepsilon_{NP} \quad , \quad (2.31)$$

onde E_0 é a amplitude da radiação incidente, ε_{NP} e ε_m são as constantes dielétricas da nanopartícula e do meio em torno, respectivamente. O aumento da temperatura é máximo na superfície da AuNP quando $r = R_{NP}$, e é dado por:

$$\Delta T_{max}(I_0) = \frac{R_{NP}^2}{3k_0} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \varepsilon_{NP} \frac{8\pi \cdot I_0}{c\sqrt{\varepsilon_0}} \quad , \quad (2.32)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente. Esta equação inclui uma importante dependência da variação de temperatura com o tamanho da nanopartícula:

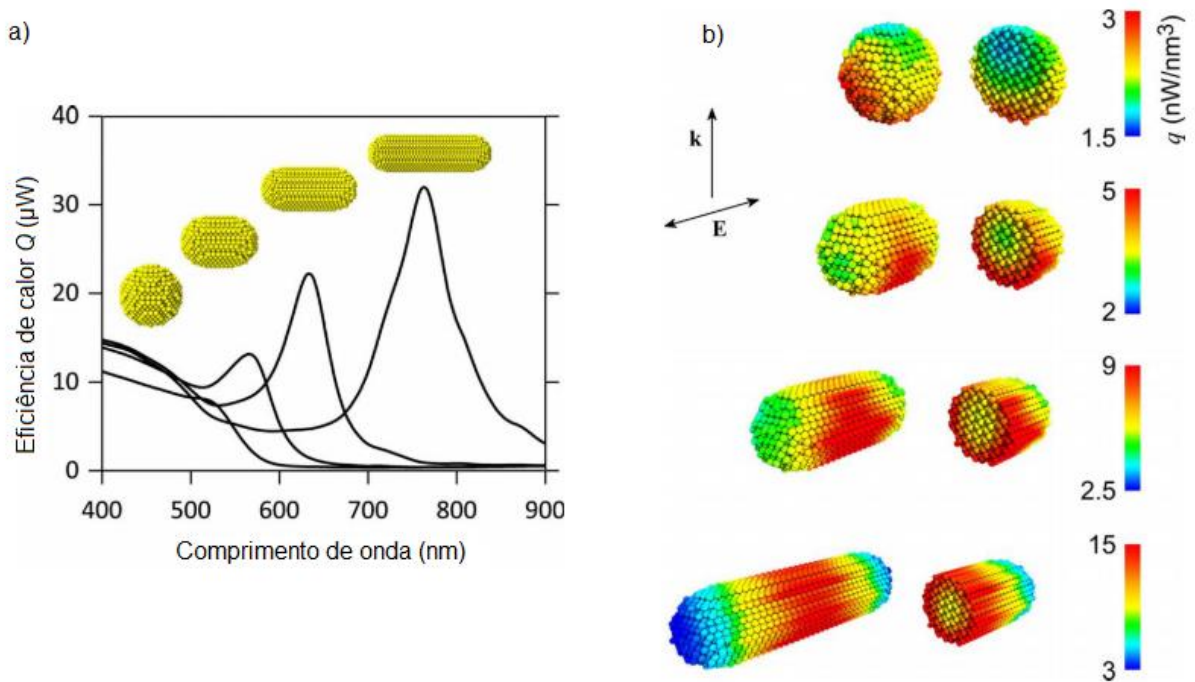
$$\Delta T_{\max} \propto R_{NP}^2 \quad (2.33)$$

Por (2.33) temos que aumento da temperatura é diretamente proporcional ao quadrado do raio da nanopartícula e isso se deve a taxa total de geração de calor dentro da nanopartícula que é dado pelo termo $V_{NP}Q$ da equação (2.30), o fluxo total de calor na superfície da nanopartícula é fornecido por $k_0 S_{NP} \frac{\partial T}{\partial r}$, em que S_{NP} é a área de superfície da nanopartícula. Portanto, através de um balanço de energia na equação e fazendo uma aproximação de $\frac{\partial T}{\partial r} \approx \frac{\partial T}{\partial R_{NP}}$ é possível obter $\Delta T_{\max} \propto \frac{V_{NP} \cdot R_{NP}}{S_{NP}} \propto R_{NP}^2$. Isso deixa explícita a dependência do aumento da temperatura com a taxa total de geração de calor e pela transferência de calor através da superfície da nanopartícula (GOVOROV; RICHARDSON, 2007).

O aquecimento pode ser amplificado quando considerado um conjunto de NPs. Govorov e Richardson (2007) apontam dois mecanismos de interação entre NPs referentes ao aquecimento: i) efeito cumulativo; e ii) interação coulombiana. O primeiro surge da adição de fluxos de calor gerados pelas NPs isoladas, descritos anteriormente através da equação de difusão. Assim, a fonte de energia nesta situação seria a soma das contribuições de cada NP para o aquecimento. O segundo é mais complicado, uma vez que a amplificação do campo pela LSPR ocorre, outras NPs “sentem” o campo elétrico induzido e então o calor dissipado irá depender da distância e arranjo das NPs no meio. Esse é um ponto importante no entendimento de geração de calor em NPs, uma vez que partículas aglomeradas podem alterar significativamente o aumento de temperatura no nanofluido.

Baffou, Quidant e Girad (2009) discutem a influência da morfologia na geração de calor de NPs plasmônicas. Os autores através de cálculo numérico avaliaram a geração de calor de nanoesferas e nanobastões de ouro, como pode ser visto na Figura 10. Para a esfera excitada na sua ressonância LSPR, a geração de aquecimento surge principalmente da parte externa da partícula iluminada pela luz incidente. Conseqüentemente, a maior parte da NP permanece inativa, pois sofre de um efeito de blindagem do campo elétrico externo aplicado. Porém, para nanobastões alongados, a parte interna da partícula fica mais próxima da parte externa e não sofre mais esse efeito de blindagem. Todo o volume da estrutura é assim envolvido de forma mais eficiente no processo de aumento de temperatura, o que explica principalmente o aumento pronunciado na eficiência de aquecimento.

Figura 10 – (a) Cálculo do espectro de calor gerado para quatro nanopartículas de ouro com o mesmo volume e suas respectivas LSPR; e (b) mapa tridimensional da densidade da eficiência de calor computada para as quatro nanopartículas presentes em (a).



Fonte: Adaptado de Baffou; Quidant; Gerard (2009).

2.6 FEIXES GAUSSIANOS E A EQUAÇÃO DE ONDA PARAXIAL

Neste trabalho fez-se o uso de um laser de perfil gaussiano na caracterização fototérmica das amostras obtidas por síntese fotoquímica. Desta forma, uma breve apresentação das características físicas de feixes gaussianos será apresentada uma vez que o laser é uma ferramenta importante neste trabalho.

Ao contrário do que se costuma pensar, um feixe de laser não possui distribuição de energia uniforme ao longo de toda sua seção transversal. Na realidade, os perfis de amplitude do campo eletromagnético para estes feixes são dados por uma função de Gauss, implicando consequentemente em um perfil de intensidade gaussiano (CUNHA, 2020).

As equações de Maxwell no espaço livre possuem a forma da equação de Helmholtz:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(x, y) + k^2 \mathbf{E}(x, y) = 0 \quad , \quad (2.34)$$

em que $\mathbf{E}(x,y,z)$ é a amplitude do campo elétrico e $k^2 = \mu\epsilon\omega$. Por simplificação, vamos supor que k seja homogêneo. Assumindo que a direção de propagação é ao longo do eixo z , podemos utilizar a aproximação paraxial. Supondo que o campo elétrico seja do tipo:

$$\mathbf{E}(x, y) = \Psi(x, y, z)e^{(-ikz)} \quad , \quad (2.35)$$

e substituindo (2.35) em (2.34) obtemos:

$$\nabla^2\Psi(x, y, z) + k^2\Psi(x, y, z)e^{-ikz} = 0 \quad , \quad (2.36)$$

$$\left[\nabla^2\Psi(x, y, z) - 2ik \frac{\partial\Psi(x, y, z)}{\partial z} \right] e^{-ikz} = 0 \quad . \quad (2.37)$$

Na aproximação paraxial, procuramos analisar a equação de onda com as seguintes condições:

$$\left| \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right| \ll 2k \left| \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right| \quad \text{e} \quad \left| \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right| \ll \left| \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} \right|, \left| \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} \right| \quad , \quad (2.38)$$

Dessa forma, temos:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} - 2ik \frac{\partial\Psi}{\partial z} = 0 \quad , \quad (2.39)$$

que pode ser reescrita como:

$$\left(\nabla_T^2 - 2ik \frac{\partial\Psi}{\partial z} \right) \Psi(x, y, z) = 0 \quad , \quad (2.40)$$

em que $\nabla_T^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. A equação (2.40) é chamada de equação de onda paraxial. Vamos assumir uma solução com simetria cilíndrica. Reescrevendo (2.40):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) - 2ik \frac{\partial\Psi}{\partial z} = 0 \quad , \quad (2.41)$$

e assumindo a solução da equação de onda paraxial na forma:

$$\Psi_0 \propto \exp \left\{ -i \left[P(z) + \frac{kr^2}{2q(z)} \right] \right\} \quad . \quad (2.42)$$

Podemos substituir (2.42) em (2.41):

$$\left\{ -\frac{k^2 r^2}{q^2(z)} - i \frac{2k}{q(z)} \right\} \Psi_0 + \left\{ -2k \frac{dP(z)}{dz} + i \frac{k^2 r^2}{q^2(z)} \frac{dq(z)}{dz} \right\} \Psi_0 = 0 \quad , \quad (2.43)$$

e simplificando:

$$\left\{ \frac{k^2}{q^2(z)} \left[\frac{dq(z)}{dz} - 1 \right] r^2 - 2k \left[\frac{dP(z)}{dz} + \frac{i}{q(z)} \right] r^0 \right\} = 0 \quad . \quad (2.44)$$

É condicionado que (2.44) deve ser válida para todo r , assim, podemos separar r^2 e r^0 de forma que $\frac{dq(z)}{dz} = 1$. A solução para primeira equação de (2.44) então é:

$$q(z) = q_0 + z \quad , \quad (2.45)$$

onde q_0 é o valor de q em $z = 0$. A dimensão de q deve ser a mesma de z (ou seja, comprimento), no entanto precisamos assumir que $q(z)$ seja complexo, uma vez que caso contrário significaria que q possuiria energia infinita, o que não corresponde com a realidade. Assim, fazemos uma correção em (2.45), assumindo que $q_0 = iz_R$:

$$q(z) = z + iz_R \quad , \quad (2.46)$$

onde $z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$ é conhecido como comprimento de Rayleigh e $q(z)$ é chamado de raio complexo de curvatura. Uma vez que:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{z + iz_R} = \frac{z}{z^2 + z_R^2} - i \frac{z_R}{z^2 + z_R^2} \quad , \quad (2.47)$$

a solução (2.42) torna-se:

$$\Psi_0 \propto \exp \left[\frac{-k^2 z_R r^2}{2(z^2 + z_R^2)} \right] \exp \left[-i \frac{-kzr^2}{2(z^2 + z_R^2)} \right] \exp[iP(z)] \quad . \quad (2.48)$$

Agora vamos resolver o termo exponencial envolvendo $P(z)$, de forma que:

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{i}{q(z)} = -\frac{i}{z + z_R} \quad , \quad (2.49)$$

$$i \frac{dP(z)}{dz} = \int_0^z \frac{dz'}{z' + iz_R} \quad , \quad (2.50)$$

$$= \ln(z' + iz_R) \Big|_0^z \quad , \quad (2.51)$$

$$= \ln \left[1 - i \left(\frac{z}{z_R} \right) \right] \quad . \quad (2.52)$$

Utilizaremos o fato de que é possível representar um número complexo por sua amplitude e fase, assim:

$$1 - i \left(\frac{z}{z_R} \right) = \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \right] \quad , \quad (2.53)$$

e

$$\begin{aligned} \exp \{ -iP(z) \} &= \exp \left\{ -\ln \left[1 - i \left(\frac{z}{z_R} \right) \right] \right\} \\ &= \left[1 - i \left(\frac{z}{z_R} \right) \right]^{-1} \\ &= \left[1 - i \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \exp \left[i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \right] \quad . \quad (2.54) \end{aligned}$$

Inserindo (2.54) em (2.48), e recordando a relação em (2.35), obtemos a amplitude do campo elétrico, que nada mais é do que a expressão para o feixe gaussiano fundamental:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x, y, z) &= \mathbf{E}_0 \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{kz_R r^2}{2(z^2 + z_R^2)} \right] \exp \left[-i \frac{kz r^2}{2(z^2 + z_R^2)} \right] \cdot \\ &\exp \left[i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \right] \exp(-ikz) \end{aligned} \quad (2.55)$$

A partir de (2.55) podemos fazer algumas simplificações e obter alguns parâmetros importantes (SIEGMAN, 1986). Primeiramente definimos o tamanho do feixe ao longo de z , ou seja, *spot size* ou tamanho do feixe $\omega(z)$ definido por:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \quad , \quad (2.56)$$

em que ω_0 é a cintura do feixe, ou seja, o tamanho mínimo que o feixe assume ao longo do eixo z . O raio de curvatura da frente de onda é definido por $R(z)$ em (2.57):

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right] \quad , \quad (2.57)$$

e, por fim, definimos a chamada mudança de fase de Guoy $\phi(z)$:

$$\phi(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_R} \right) \quad . \quad (2.58)$$

Com todos parâmetros definidos, podemos redefinir (2.55), de modo que obtemos:

$$\frac{\mathbf{E}(x, y, z)}{\mathbf{E}_0} = \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] \exp \left[-i \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \exp \{ -i [kz - \phi(z)] \} \quad . \quad (2.59)$$

A solução (2.59) é resultado da consideração de que a divergência do feixe é muito pequena, e dessa maneira, a derivada de segunda ordem $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ é omitida na equação de propagação e representa o modo fundamental transversal eletromagnético (TEM_{00}). Na Figura 11 é apresentado o perfil de intensidade do feixe gaussiano ao longo do eixo de propagação z . E na Figura 12 são representados o modo fundamental do feixe gaussiano TEM_{00} e outros modos superiores.

Figura 11 - Distribuição da intensidade do feixe gaussiano fundamental utilizado para caracterização fototérmica. Ao longo do eixo de propagação z , é indicada a intensidade I do feixe gaussiano

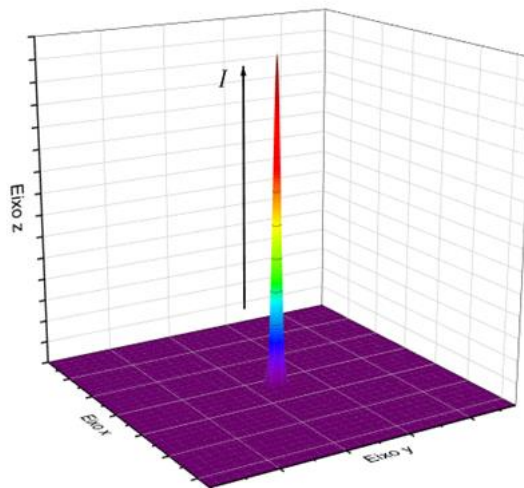
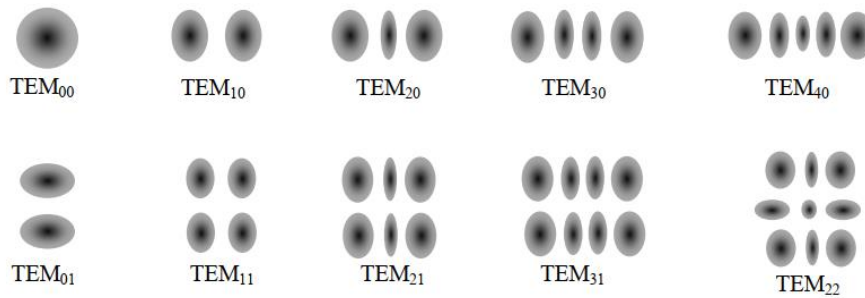


Figura 12 – Modos transversais de intensidade para feixes gaussianos de várias ordens.



Fonte: Adaptado de Zilio, (2009).

A distribuição da intensidade $I(r, z)$ do feixe gaussiano expressa na Figura 11 é também uma função simetricamente cilíndrica, e para um feixe com potência P_0 pode ser expressa como (SAITO, 2009):

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi[\omega(z)]^2} \exp\left\{ \frac{-2r^2}{[\omega(z)]^2} \right\}, \quad (2.60)$$

em que intensidade do feixe de raio r decai a uma taxa de $1/e^2$ do seu valor máximo do seu valor axial e a amplitude do campo elétrico decai para $1/e$ de seu valor sobre eixo z (ROHLING, 2004).

Vamos discutir brevemente o sentido físico dos parâmetros definidos acima para a equação (2.60). O primeiro parâmetro é o comprimento de Rayleigh z_R , que nos diz quanto o feixe é colimado. Quando temos $z = z_R$ a equação (2.41) torna-se $\omega(z) = \sqrt{2}\omega_0$, onde o tamanho do feixe gaussiano é expandido por um fator de $\sqrt{2}$.

O espalhamento do feixe é dado pela equação do tamanho do feixe $\omega(z)$ e pode ser simplificada quando z está longe da cintura do feixe ω_0 ($z \gg z_R$) e assim podemos ter uma aproximação para (2.56):

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2} \approx \omega_0 \left(\frac{z}{z_R} \right) . \quad (2.61)$$

Como a relação ω e z torna-se linear, é possível definir um ângulo θ de espalhamento através de:

$$\frac{\omega}{z} = \frac{\omega_0}{z_R} = \frac{\omega_0}{n\pi \left(\frac{\omega_0^2}{\lambda_0} \right)} = \frac{\lambda_0}{n\pi\omega_0} = \tan \theta \approx \theta \quad , \quad (2.62)$$

onde o ângulo θ é definido por:

$$\theta = \frac{\lambda_0}{n\pi\omega_0} \quad . \quad (2.63)$$

Isso significa que quanto maior a cintura do feixe ω_0 , menor será o ângulo de espalhamento.

O raio de curvatura $R(z)$ descreve como a frente de onda do feixe gaussiano envolve a propagação ao longo do eixo z .

O raio de curvatura de um feixe gaussiano definido em (2.57) pode ser simplificado no caso em que $z \gg r$, significando que R está muito distante do ponto do feixe, dessa forma o raio de curvatura do feixe é (SIEGMAN, 1986):

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z} \quad , \quad (2.64)$$

em que o valor de $R(z)$ pode ser interpretado em três regiões diferentes.

$$R(z) \approx \begin{cases} \infty & \text{em } z \ll z_R \\ 2z_R & \text{em } z = z_R \\ z & \text{em } z \gg z_R \end{cases} \quad . \quad (2.65)$$

Quando o feixe está próximo cintura do feixe, a frente de onda aproximadamente plana, ou seja, a onda esférica tem um raio aproximadamente infinito. Na segunda região, é como se fosse uma fonte pontual a distância do comprimento do raio atrás da origem. E, na terceira região quando z está longe de z_R , a onda é como uma onda gerada por uma fonte pontual na origem.

Analisando a equação (2.55), para amplitude do campo do feixe gaussiano fundamental, o termo $\phi(z) = \tan^{-1}(z/z_R)$ é chamada de mudança de fase de Guoy e sua interpretação advém do deslocamento de fase π na onda à medida que passa pelo foco, em relação à fase que uma onda plana ideal teria. Isso pode ser visualizado escrevendo a equação de onda paraxial como:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -\frac{i}{2k} \nabla_T^2 \Psi \quad , \quad (2.66)$$

na situação em que uma onda plana teria $\nabla_T^2 \Psi = 0$, e não haveria deslocamento de fase. Porém em uma onda gaussiana, $\nabla_T^2 \Psi \neq 0$ já que o campo está confinado na direção transversal. Assim, $\nabla_T^2 \Psi$ acumula uma fase no comprimento de Rayleigh ou no foco do feixe.

2.7 MEIOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES

Quando uma luz de baixa intensidade incide sobre um material, a resposta óptica usualmente é linear. No entanto, quando uma luz de intensidade elevada incide sobre um material, suas propriedades ópticas podem se modificar, e comportamentos não-lineares surgem devido à relação com a intensidade da radiação incidente, como a geração de segundo harmônico (SHG) e alteração do índice de refração não-linear (AMENDOLA et al., 2017). Os primeiros resultados ópticos não-lineares em AuNPs foram obtidos por Ricard, Roussignol e Flytzanis em 1953. Materiais ópticos não-lineares têm sido utilizados em diversas aplicações na fotônica e optoeletrônica tais como comunicação óptica, processamento de informação óptica, armazenamento de dados ópticos, limitadores ópticos, etc (GAO; KONG, 2019).

A seguir alguns tópicos importantes para entendimento do comportamento não-linear em nanopartículas de ouro serão abordados.

2.7.1 Equação de onda não-linear

Em primeiro momento é necessário compreender as mudanças na propagação de uma onda ao atravessar um meio não-linear. A propagação da luz através de um meio pode ser expressa por uma onda transversal, na qual as soluções das equações de Maxwell para as componentes oscilantes dos campos elétrico e magnético são expressas como (JACKSON, 1998):

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \quad , \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad , \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \end{aligned} \quad (2.67)$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{H} são vetores de campo elétrico e magnético, respectivamente, \mathbf{D} é o deslocamento elétrico, \mathbf{B} é indução magnética. Os vetores deslocamento elétrico e campo magnético podem ser definidos por:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ \mathbf{H} &= \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{B} + \mathbf{M})\end{aligned}, \quad (2.68)$$

em que \mathbf{P} é o vetor de polarização induzida no meio, ε_0 e μ_0 são a permissividade e a permeabilidade no espaço livre, respectivamente. Considerando que não há magnetização, ou seja, $\mathbf{M} = 0$, e na ausência de cargas livres, o vetor de densidade de corrente \mathbf{J} e a densidade de cargas ρ serão nulos. Através do uso destas condições, podemos eliminar \mathbf{H} nas equações de Maxwell, obtendo a equação de onda:

$$\nabla \times \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (2.69)$$

Assim, tendo em conta que o vetor deslocamento pode ser definido por $\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(L)} + \mathbf{P}^{NL}$, onde $\mathbf{D}^{(L)} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(L)}$ corresponde à parte linear, a equação de onda fica escrita como:

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}^{(L)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.70)$$

que é uma equação de onda não homogênea, onde a polarização não-linear \mathbf{P}^{NL} descreve os efeitos não-lineares gerados no meio.

2.7.2 Polarização e Susceptibilidade não-lineares

Um meio dielétrico linear é caracterizado pela relação linear entre a densidade de polarização e o campo elétrico,

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (2.71)$$

onde ε_0 é a permissividade do espaço livre e χ é a susceptibilidade elétrica do meio. Quando um campo \mathbf{E} intenso é aplicado, ordens superiores da densidade de polarização são consideradas e a densidade de polarização pode ser expressa por uma expansão em série

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} + \dots \right], \quad (2.72)$$

na qual o primeiro termo $\chi^{(1)}$ da equação (2.72) é linear com o campo elétrico que corresponde a óptica linear. As expressões para \mathbf{P}^{NL} acompanham os tensores de susceptibilidades $\chi^{(i)}$ (com $i = 2, 3, \dots$), que descreve o comportamento de fenômenos de ordem não-linear. A variação do

índice de refração não-linear ocorre devido a ordens superiores da susceptibilidade elétrica, mais especificamente ligado a susceptibilidade elétrica de terceira ordem $\chi^{(3)}$, o qual será discutido a seguir.

2.7.3 Efeito Kerr e índice de refração não-linear

Observado pela primeira vez em 1875 pelo físico escocês John Kerr, o efeito Kerr é resultado da resposta eletrônica não-linear de um material quando um campo elétrico intenso é aplicado. Como visto na equação (2.72), efeitos não-lineares estão ligados a ordens superiores da susceptibilidade elétrica χ . Para entender a origem do índice de refração não-linear, o termo de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é o de interesse para compreender o fenômeno. Simplificando a equação (2.72) para os termos de primeira e terceira ordem, obtemos:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \right) \quad . \quad (2.73)$$

Substituindo a equação (2.73) em (2.70):

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \right) \quad , \quad (2.74)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \varepsilon_0 \chi^{(1)} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} + \mu_0 \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \quad , \quad (2.75)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \left(1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \right) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} \quad . \quad (2.76)$$

A equação (2.76) representa a equação de onda não-linear para terceira ordem. Considerando que o índice de refração pode ser escrito como:

$$n = (1 + \chi)^{1/2} \quad , \quad (2.77)$$

e que a susceptibilidade elétrica pode ser relacionada da seguinte forma:

$$\chi = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \quad , \quad (2.78)$$

então reescrevendo (2.77):

$$n = (1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2)^{1/2} \quad . \quad (2.79)$$

Através da equação (2.79) podemos obter o índice de refração linear n_0 pela definição

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2} \quad . \quad (2.80)$$

Substituindo (2.80) em (2.79), obtemos:

$$n = \left(n_0^2 + \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \right)^{1/2} \quad . \quad (2.81)$$

Assumindo que $n_0 \gg \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2$, é possível expandir a equação (2.81) em uma série de Taylor:

$$\left(n_0^2 + \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2\right)^{\frac{1}{2}} \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2}{2n_0} . \quad (2.82)$$

O índice de refração n , é então definido tanto pela contribuição linear quanto pela contribuição não-linear:

$$n \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2}{2n_0} , \quad (2.83)$$

Reescrevendo a equação (2.83), definindo $n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{2n_0}$, chegamos ao índice de refração com as duas contribuições:

$$n = n_0 + n_2 |\mathbf{E}|^2 . \quad (2.84)$$

A susceptibilidade elétrica χ possui natureza tensorial, mas aqui iremos considerar apenas o caso simplificado escalar. Para isso, consideremos o caso de uma onda com campo elétrico monocromático $\mathbf{E} = \varepsilon \cos(\omega t)$, em que a dependência espacial fica definida por ε (GARCIA, 2020). Utilizando a identidade $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos 3(\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$ podemos reescrever a equação (2.73) como:

$$P = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon^3 \cos(\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \varepsilon \cos(\omega t) . \quad (2.85)$$

O primeiro termo da equação (2.72) está relacionado a geração de terceiros harmônicos, onde três fótons são aniquilados para formação de um único fóton com frequência 3ω . Já o segundo termo, está ligado à polarização na frequência da onda incidente e possui uma contribuição não-linear do índice de refração do meio. Assim, o segundo termo da equação (2.85) é de nosso interesse, pois iremos considerar apenas a polarização da luz incidente. Substituindo o segundo termo de (2.85) em (2.71) e isolando para χ , chegamos à:

$$\chi = \frac{P_\omega}{\varepsilon_0 E} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \varepsilon^2 . \quad (2.86)$$

A intensidade da luz incidente é relacionada ao módulo do campo elétrico pela expressão:

$$I = \frac{n_0 \varepsilon_0}{2} |\mathbf{E}|^2 , \quad (2.87)$$

e dessa maneira, substituindo (2.87) em (2.84), obtemos:

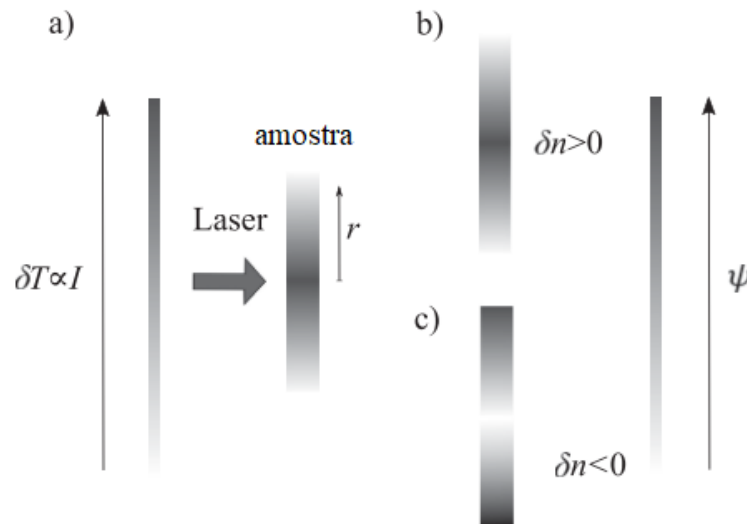
$$n = n_0 + n_2 I \quad . \quad (2.88)$$

Substituindo (2.87) em (2.85) e isolando para n_2 chegamos em uma expressão para o índice de refração não-linear:

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{2n_0^2 \epsilon_0} \quad . \quad (2.89)$$

Uma consequência espacial do efeito Kerr é a autofocalização, que acontece quando um feixe transversal se propaga através de um material cujo índice de refração não-linear é positivo. Nessa situação, o material irá atuar como uma lente positiva. Para o caso em que o material possua índice de refração não-linear negativo o fenômeno de autodefocalização será observado, com o material se comportando como uma lente divergente como ilustrado na Figura 13. Em termos espaciais, o que ocorre é uma automodulação de fase da onda incidente dentro do material, resultando na formação de padrões de anéis de difração, fenômeno que é conhecido como automodulação espacial de fase e que será o tema da próxima seção.

Figura 13 – (a) Perfil espacial da mudança na temperatura δT de uma amostra iluminada por um feixe de laser gaussiano de intensidade I e a mudança de fase correspondente Ψ do mesmo feixe no plano de saída da amostra para (b) $\delta n > 0$, $\delta n < 0$ e $\delta n = 0$.



Fonte: Adaptado de Ribeiro et al., (2020).

2.8 AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE

A automodulação espacial de fase (SSPM) é um fenômeno de modulação totalmente óptico que realiza a automodulação de fase da luz incidente usando a não-linearidade de Kerr de materiais não-lineares (WU et al., 2020). O fenômeno foi observado pela primeira vez por

Callen e colaboradores em 1967 e refere-se à variação do índice de refração quando um feixe de alta intensidade passa pelo meio não-linear. Esse fenômeno depende de uma mudança de fase devido a variação do índice de refração. Apesar da SSPM ter sido desenvolvida como um método para investigar a resposta óptica não-linear de diferentes materiais quando irradiados com laser de alta intensidade, a origem da mudança no índice de refração não-linear permanece controverso (YANG et al., 2020).

Como o índice de refração n de uma amostra possui dependência com a temperatura do tipo:

$$n(T + \Delta T) = n_0(T) + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad , \quad (2.90)$$

onde $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente termo-óptico, um gradiente de temperatura com dependência radial levará a uma dependência similar no índice de refração.

Quando uma luz com comprimento de onda λ ilumina um meio absorvedor, a sua temperatura aumentará de acordo com o coeficiente de absorção óptica do material α e a intensidade do feixe de luz incidido. Como produção de calor do meio absorvente é proporcional à intensidade da luz incidida, a mudança de temperatura possuirá uma dependência de r^2 e irá provocar uma mudança de fase adicional da onda de $\Psi(r)$ para Ψ_0 no centro do plano incidente de uma amostra com espessura L (RIBEIRO et al., 2022):

$$\Psi(r) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(r) L \propto I(r) \quad , \quad (2.91)$$

em que Δn é definido por:

$$\Delta n = \frac{dn}{dT} \Delta T \quad . \quad (2.92)$$

A formação dos padrões de anéis no fenômeno SSPM origina-se da interferência de raios que saem da amostra a diferentes distâncias do centro do feixe. Embora a dedução da teoria SSPM possam ser encontradas em diferentes lugares (RIBEIRO et al., 2020; LIAO et al., 2020; DENG, L., HE K., ZHOU, T., LI C., 2005) uma abordagem mais simples para estimativa dos números de anéis de difração formados pode ser obtida diretamente, como foi demonstrado por Ribeiro e colaboradores (2022). A mudança no índice de refração no índice de refração também pode ser expressa em termos da intensidade do feixe:

$$\Delta n \simeq n_2 I \quad . \quad (2.93)$$

Assim, para um feixe com intensidade $I(r)$ incidindo sob uma amostra absorvente de espessura L , haverá um atraso da fase espacialmente dependente na frente de onda na forma:

$$\begin{aligned} \Delta\Psi(r) &= \frac{2\pi n_2}{\lambda} \int_0^L I(r) dz \\ &= \frac{2\pi n_2}{\lambda} I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \int_0^L \exp(-\ln 10 \alpha z) dz \\ &= \frac{2\pi n_2}{\lambda} \frac{1}{\alpha \ln 10} I_0 [1 - \exp(-\alpha \ln 10 L)] \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \\ &= \frac{4\pi n_2}{\omega_0^2 \lambda} P [1 - \exp(-\alpha \ln 10 L)] \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \\ &= \frac{4\pi n_2}{\omega_0^2 \lambda} P L_{ef} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \end{aligned} \quad (2.94)$$

O termo L_{ef} é definido como o comprimento efetivo da amostra, levando em conta a absorção óptica e supondo que $L \ll z_R$:

$$L_{ef} = \frac{[1 - \exp(-\alpha \ln 10)]}{\alpha \ln 10} \quad . \quad (2.95)$$

Para obtenção de (2.95), também foi assumido que para um feixe gaussiano, a potência do feixe é dada por:

$$P = \frac{I_0 \pi \omega_0^2}{2} \quad , \quad (2.96)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe na posição do foco. Como há uma dependência gaussiana da intensidade, haverá dois raios paralelos nos pontos r_1 e r_2 no plano de saída da amostra que irão interferir construtivamente ou destrutivamente se:

$$\Delta\Psi(r_2) - \Delta\Psi(r_1) = m\pi \quad , \quad (2.97)$$

em que m é um inteiro par ou ímpar, respectivamente. A diferença máxima na fase será:

$$\Psi_0 = \Delta\Psi(0) - \Delta\Psi(\infty) \simeq \Delta\Psi(0) \quad . \quad (2.98)$$

Se ocorrer $\Psi_0 \geq 2\pi$, o número de anéis N pode ser estimado por:

$$N \simeq \frac{\Psi_0}{2\pi} \quad . \quad (2.99)$$

Assim, podemos escrever:

$$N = \frac{2n_2}{\pi\omega_0^2\lambda} L_{ef} T_{ef} P \quad . \quad (2.100)$$

onde o termo T_{ef} é definido como o coeficiente de transmitância efetiva obtido através das equações de Fresnel:

$$T_{ef} = \frac{16n_a n_c}{(1+n_c)^2 (n_c + n_a)^2} \quad . \quad (2.101)$$

O termo (2.101) é incluído na equação (2.100) para levar em conta a perda de intensidade do feixe de laser devido as interfaces ar-cubeta e cubeta-amostra, para tal são utilizados os valores dos índices de refração da amostra n_a e da n_c cubeta.

O ângulo de deflexão θ que o feixe sofre ao passar pela amostra produzirá uma série de cones de difração coaxial e pode ser escrito como:

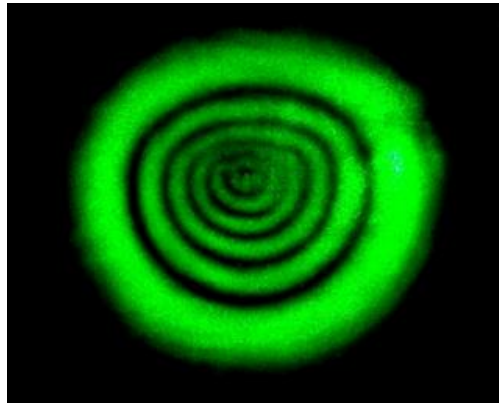
$$\theta \simeq \frac{k_{\perp}}{k_z} \quad \text{quando} \quad \theta < 1 \quad , \quad (2.102)$$

e levando em consideração apenas a dependência radial da equação de onda paraxial temos que:

$$\theta \propto r \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2}\right) \quad . \quad (2.103)$$

A equação (2.100) é uma forma simples de obter o índice de refração não-linear de uma amostra submetida a um feixe gaussiano incidente. A resposta não-linear é observada na formação de anéis de difração em função da potência do laser. A Figura 14 mostra um padrão de anéis típico oriundo do efeito de automodulação espacial de fase obtidos por Ribeiro e colaboradores (2020) onde avaliaram a dependência da potência do laser de incidência na formação dos anéis de difração utilizando água e molho shoyu. Esse padrão revela outras características em função do seu formato. Como apresentado por Dominguez-Juarez et al. (2015), o aspecto em “D” desse padrão está ligado a um efeito de convecção (considerando medidas realizadas na vertical) e é vinculado a um coeficiente de descarga térmica vertical.

Figura 14 - Padrão de anéis obtido pelo efeito de automodulação espacial de fase com potência do feixe de 95 mW em uma amostra de molho shoyu diluído.



Fonte: Adaptado de Ribeiro et al., (2020).

2.8.1 Coeficiente termo-óptico dn/dT

O índice de refração de materiais ópticos não é um parâmetro constante na região de temperatura na qual os materiais são usados em diferentes dispositivos ou sistemas ópticos. A variação do índice de refração com a temperatura constante é chamada de coeficiente termo-óptico e é denotado por dn/dT . A unidade no sistema internacional é $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ou K^{-1} . O valor do coeficiente termo-óptico costuma ser pequeno, na ordem de 10^{-3} à $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Porém, embora o valor seja pequeno, é possível ser medido com precisão. Além disso, o sinal do coeficiente termo-óptico indica se o comportamento do material na região de gradiente de temperatura é convergente se $dn/dT > 0$ ou divergente $dn/dT < 0$ (TURCHIELLO, PEREIRA, GÓMEZ, 2017).

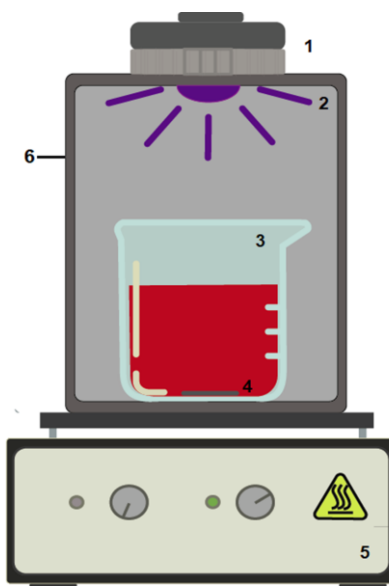
Quando um material é aquecido ou resfriado, a densidade do material, a vibração das moléculas e outros fatores podem influenciar no índice de refração. Isso, por sua vez, afeta como a luz se propaga através do material. O coeficiente termo-óptico quantifica essa mudança no índice de refração em relação a uma mudança na temperatura, e para muitos materiais, o coeficiente termo-óptico é positivo, o que significa que o índice de refração aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, existem exceções em que o coeficiente pode ser negativo, levando a uma diminuição do índice de refração com o aumento da temperatura, como é no caso de soluções coloidais contendo AuNPs. O conhecimento do coeficiente dn/dT é fundamental em aplicações ópticas, como a correção de aberração térmica em sistemas ópticos de alta precisão.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE FOTOQUÍMICA

A síntese escolhida para o trabalho foi a fotoquímica (ou fotorredução), utilizando um agente precursor e um agente redutor e expondo a solução a uma radiação eletromagnética. Os comprimentos de onda escolhidos foram os de 395, 473, 530 e 650 nm, respectivamente. Os tempos de exposição foram de 10, 60, 120, 180 e 240 minutos. Um esquema do aparato de síntese está ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema do aparato de síntese utilizado para obtenção das AuNPs: 1 – Cooler, 2 – LED, 3 – Becker com solução de ácido cloráurico (1mMol) e citrato de sódio (10mMol), 4 – Barra magnética, 5 – Agitador magnético e 6 – Caixa refletora.



Fonte: A autora.

No preparo das soluções, foi utilizado como agente precursor o ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da Synth com pureza 99,9% diluído em água pura tipo 2 (UP2). Para a diluição do precursor, 1 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado a um balão volumétrico de 250 mL completado com água UP2. Posteriormente, 25 mL da solução obtida foi diluída em 250 mL de água UP para obtenção de 1 mMol de solução precursora. Como agente redutor utilizou-se citrato de sódio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da Synth com pureza de 99,0%. O citrato de sódio foi diluído em água destilada para obter-se a concentração de 38,75 mMol. Em

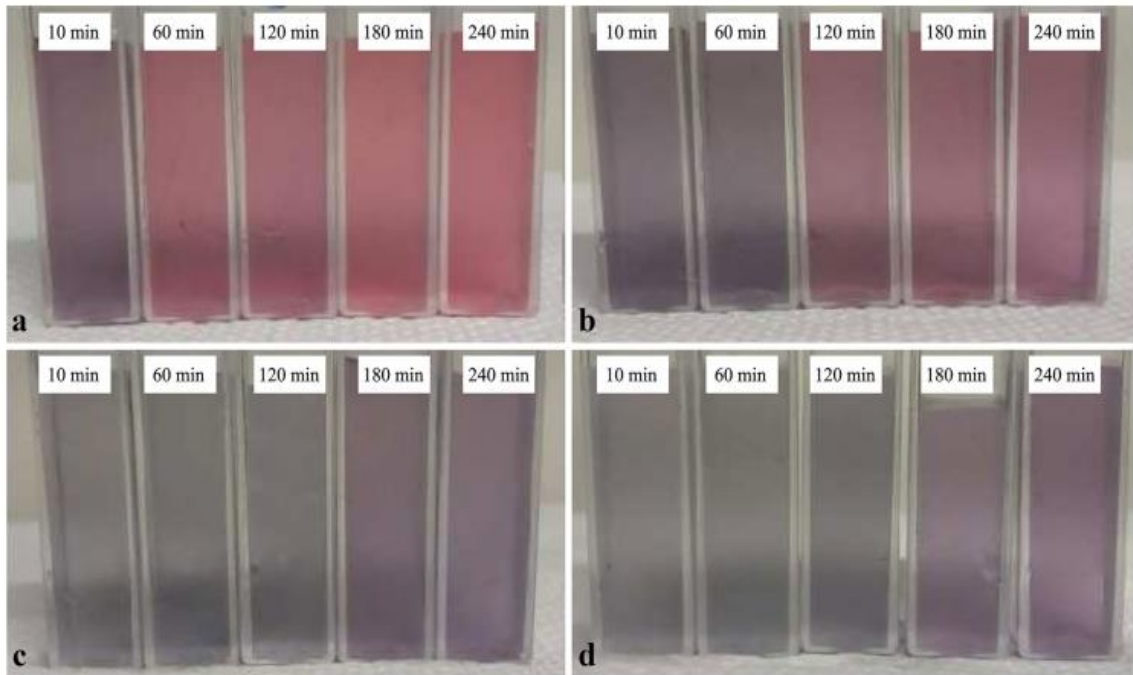
tubos de ensaio, foram adicionados 3 mL do precursor e 300µL do agente redutor e estabilizador. As amostras foram primeiramente colocadas em um porta amostras e cada uma exposta a um comprimento de onda de excitação de 385 nm durante 24 horas para avaliar a produção das nanopartículas. Através da mudança de cor na solução de amarelo para vermelho escuro, observou-se a presença de formação de AuNPs. Os comprimentos de onda de excitação selecionados para a síntese foram 385, 473, 530 e 650 nm, respectivamente. Para cada comprimento de onda, foram avaliados 5 tempos de exposição de 10, 60, 120, 180 e 240 minutos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta Visível – UV-Vis

As amostras foram caracterizadas utilizando espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) para avaliação da banda de LSPR. O espectrômetro utilizado foi o do modelo Cary 50/Varian disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários – CLABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Para análise por espectroscopia UV-Vis, 0,5 ml de solução foi diluída em 2,5 ml de água UP2 e alocadas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico (Figura 21). As amostras apresentaram uma banda de absorção em 560-521 nm, região característica das bandas de absorção de AuNPs. Na Tabela 1 são apresentadas as nomenclaturas das amostras, o tempo de exposição e os comprimentos de onda de excitação.

Figura 16 - Amostras diluídas obtidas após irradiação com diferentes comprimentos de onda: (a) 395 nm, (b) 473 nm, (c) 530 nm e (d) 650 nm.



Fonte: A autora.

Tabela 1 – Nomenclatura dada às amostras de acordo com o tempo de exposição que foram expostas e o comprimento de onda utilizado.

Amostra	Tempo de exposição (min)	Comprimento de onda de excitação (nm)
C1	10	395
C2	60	395
C3	120	395
C4	180	395
C5	240	395
C6	10	473
C7	60	473
C8	120	473
C9	180	473
C10	240	473
C11	10	530
C12	60	530

Tabela 2 – Nomenclatura dada às amostras de acordo com o tempo de exposição que foram expostas e o comprimento de onda utilizado.

Amostra	Tempo de exposição (min)	Comprimento de onda de excitação (nm)
C13	120	530
C14	180	530
C15	240	530
C16	10	650
C17	60	650
C18	120	650
C19	180	650
C20	240	650

Fonte: A autora.

3.2.2 Espalhamento de luz dinâmico – DLS

Os dados DLS foram coletados em um equipamento Malvern / Zetasizer Nano -ZS90 no Complexo de Laboratórios Multisusuários - CLABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e as curvas de correlação de intensidade foram coletadas. Os dados experimentais foram modelados usando o método CONTIN (Provencher,1982) disponível no equipamento. A partir do ajuste do modelo, as distribuições de tamanho são fornecidas ponderado por Intensidade, Volume e Número. Esta comparação é útil para identificar agregados no sistema.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo – FEG/STEM

As medidas de FEG/STEM foram realizadas no microscópio eletrônico Tescan/Mira 3 do Complexo de Laboratórios Multisusuários – CLABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A preparação das amostras consistiu em deixar o nanofluido por 1 h no ultrassom para diminuir a aglomeração. Em seguida, uma gota foi depositada em uma grade de microscopia e deixada em estufa em torno de 30°C por 12 h.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As medidas de MET foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM F200 do Centro de Microscopia Eletrônica – CME da Universidade Federal do Paraná. A preparação das amostras consistiu em deixar o nanofluido por 1h no ultrassom para diminuição da aglomeração. Em seguida, uma gota foi depositada em uma grade de microscopia com recobrimento de filme de carbono e deixada em estufa em torno de 30°C por 12 h. Para contagem das partículas pelas micrografias foi utilizado o programa ImageJ, disponível gratuitamente.

3.2.5 Gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico (dn/dT)

O índice de refração linear foi determinado em temperatura ambiente, $n_0 = 1,3323 (\pm 0,0002)$. Para determinar o gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico (dn/dT), foi utilizado o refratômetro de ABBE - Mod. 2 WAJ (Figura 17), conectado a um banho térmico modelo NT 249 -NOVA TÉCNICA (Figura 18). O procedimento foi inserir uma gota do nanofluido no refratômetro ($\sim 0,2 \mu\text{ml}$), ligar o circulador de água do banho térmico e coletar os valores do índice de refração linear a cada de 5°C. O intervalo de medidas foi de 25°C a 70°C.

Figura 17 - Refratômetro de ABBE, escala de refração $1,3000-1,7200(\pm 0,0002)n_D$ (Mod.2 WAJ).



Fonte: Site do fabricante.

Figura 18 - Banho térmico com circulação do líquido através de bomba de demanda, com vazão de 10L/min. Sistema de aquecimento através de resistência tubular de 1000 W e termopar PT 100.

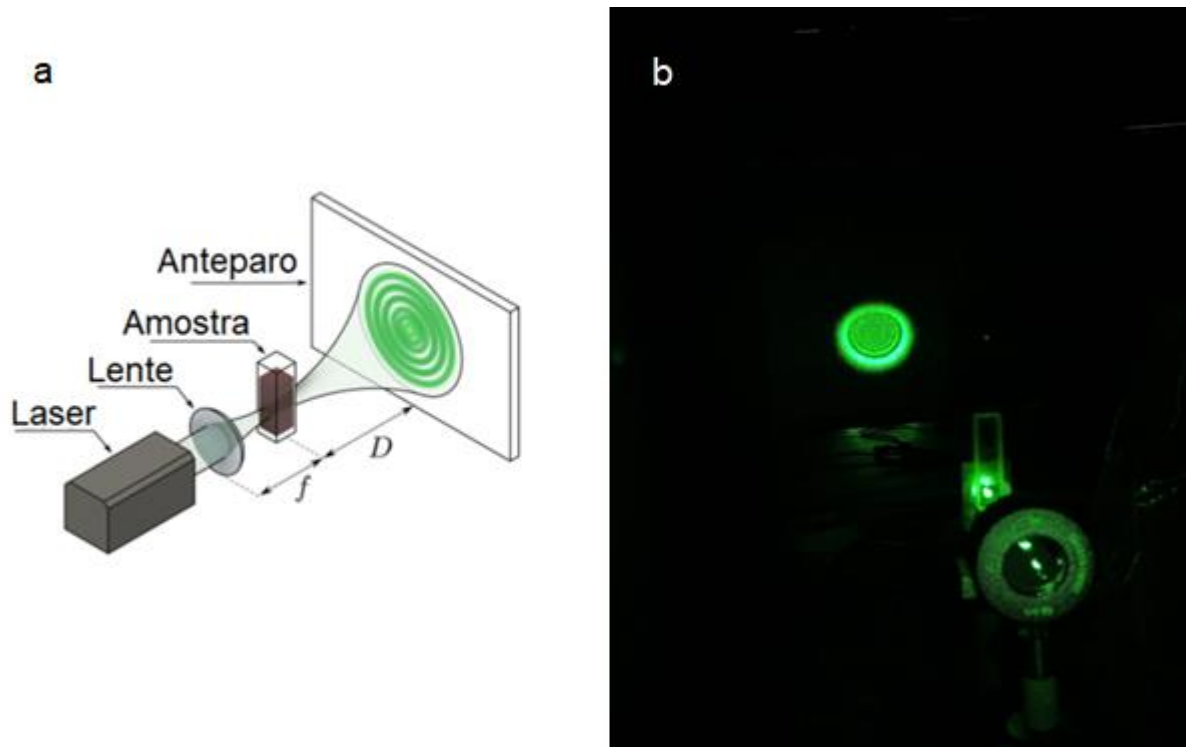


Fonte: Site do fabricante.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA

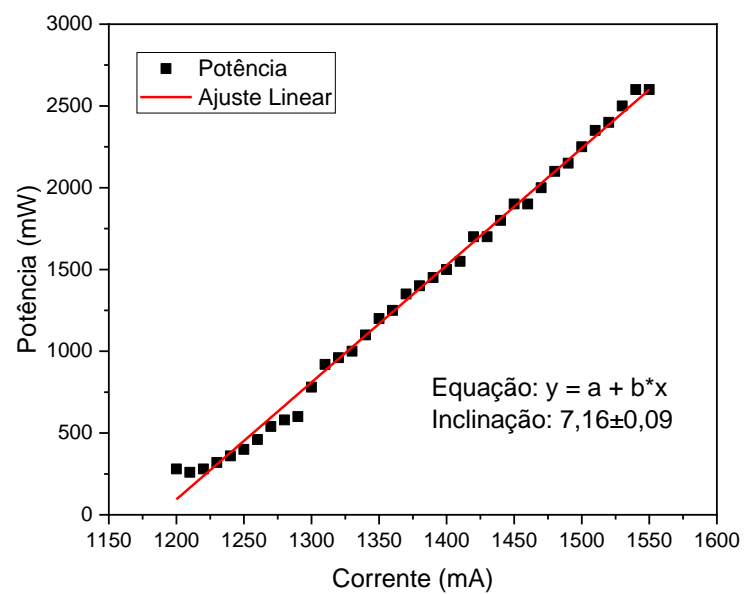
A caracterização fototérmica das amostras foi realizada utilizando a técnica SSPM. O aparato experimental foi montado conforme ilustra a Figura 19. O laser utilizado foi um do tipo CW (*continuous wave*) com comprimento de onda do feixe de excitação de 530 nm (CNI LASER, modelo MGL-S) e uma lente convergente com distância focal de 10 cm, produzindo uma cintura de feixe de $\omega_{0e} = 33 \mu\text{m}$. A distância do porta-amostra ao anteparo foi de 2 m. Para observação da formação do padrão de anéis, as amostras foram posicionadas no foco da lente para minimizar a deflexão do feixe pelo efeito de lente térmica. A coleta de dados foi de acordo com a corrente de saída do feixe de laser em função do número de anéis que se formavam no anteparo, com início em 1200 mA até 1550 mA, com passo de 10 mA. Para obter os valores de potência relativos a cada anel formado, foi realizada uma calibração utilizando um wattímetro que foi posicionado na posição do foco da lente convergente, onde ficaria o porta-amostra. Através das medidas de leitura de potência e do indicador de corrente na saída do laser, foi possível obter os valores de potência para cada ponto coletado na formação dos anéis. A Figura 20 apresenta o gráfico com ajuste linear utilizado para conversão dos valores de corrente de saída do laser em mA e de potência em mW medidos com o wattímetro.

Figura 19 – a) Esquema do arranjo experimental para determinação de n_2 e b) fotografia do aparato experimental durante as medidas para obtenção de n_2 através da técnica de SSPM.



Fonte: a) Adaptado de: Ribeiro et al., (2022) e b) a autora.

Figura 20 - Gráfico de ajuste de intensidade de corrente (mA) *versus* potência (mW) do laser CW 530 nm. 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.



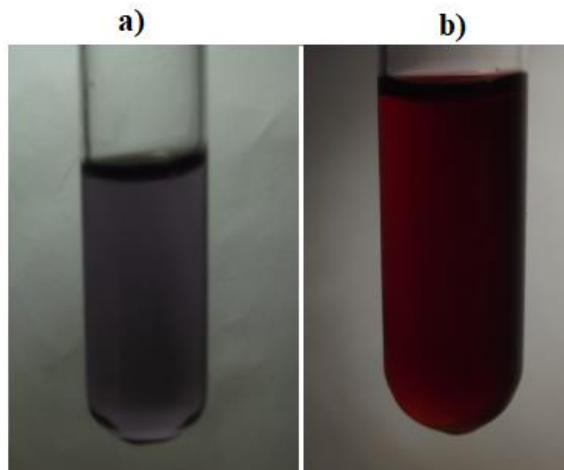
Fonte: A autora.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE PELO MÉTODO FOTOQUÍMICO

As sínteses das AuNPs realizadas pela alteração no método de Turkevich, que foi adaptado fazendo a substituição da fonte térmica por fonte luminosa. A primeira etapa para síntese das AuNPs foi a constatação da diferença entre uma amostra sintetizada na ausência de luz e outra exposta a uma luz monocromática ($\lambda = 395 \text{ nm}$) por 60 minutos. A Figura 21 ilustra o resultado obtido, onde é possível perceber visualmente a diferença entre as amostras através de sua coloração.

Figura 21 - Comparação visual de duas amostras. a) Amostra sem exposição à luz e b) amostra exposta ao LED de 395 nm.



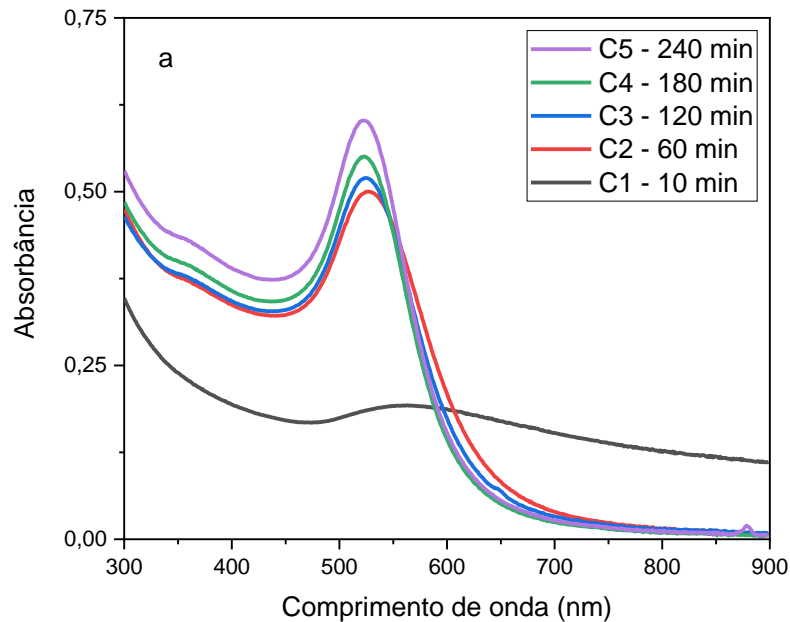
Fonte: A autora.

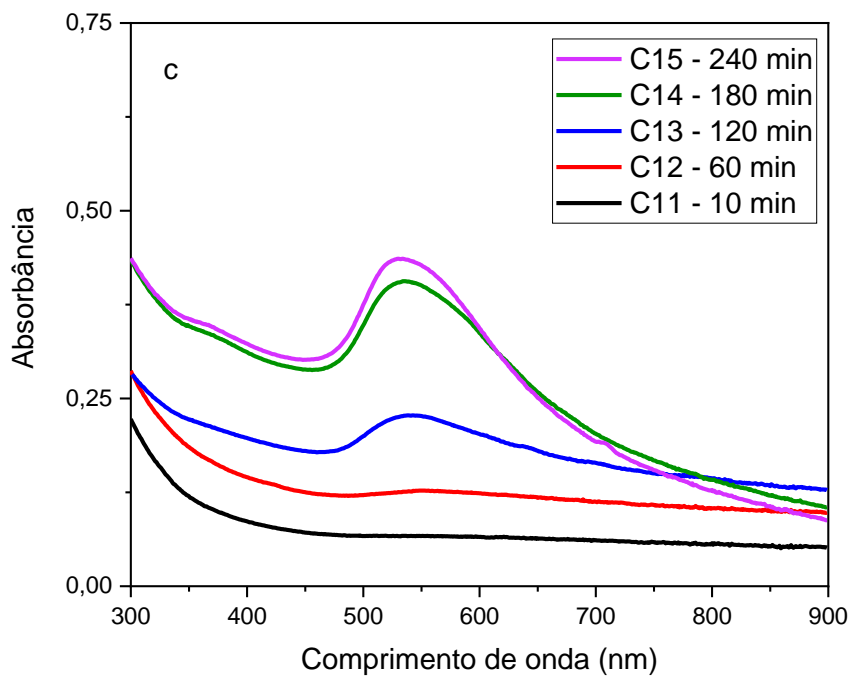
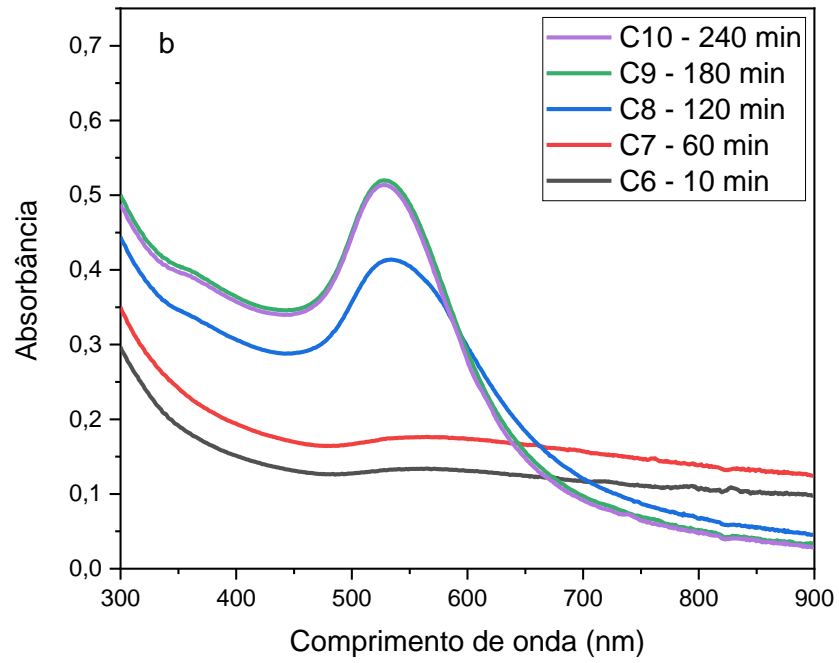
Como visto na introdução teórica, a cor de um nanofluido de ouro está ligada à ressonância de plasmon do mesmo, e esta depende do tamanho e forma da nanopartícula suspensa. Logo é factível afirmar que, em nossos experimentos, a luz com a qual a amostra é iluminada durante a síntese exerce uma influência no resultado final do nanofluido.

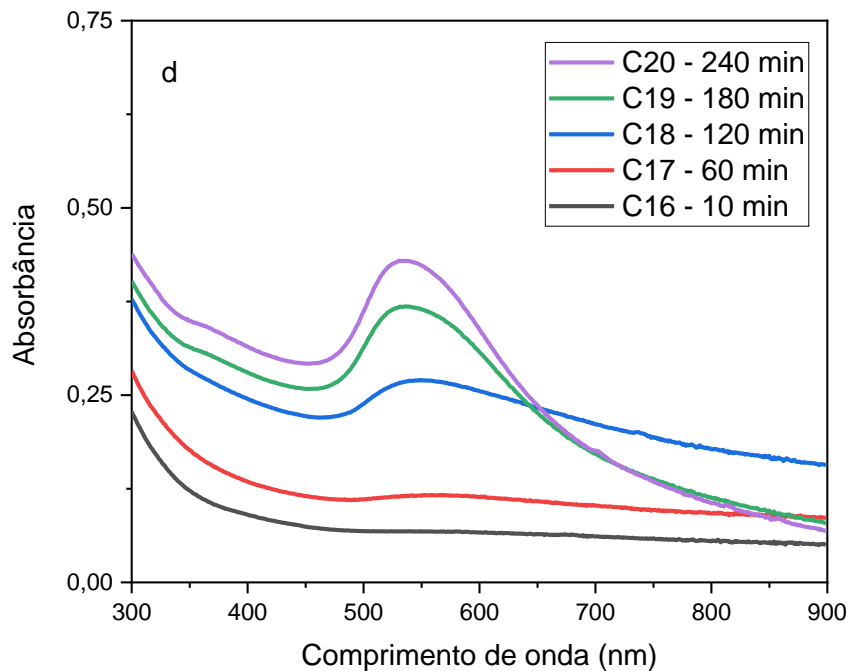
Para excitação foram utilizados LEDs de 50W com comprimentos de onda 395 nm (ultravioleta próximo), 473 nm (azul), 532 nm (verde) e 650 nm (vermelho). Utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis, foi avaliada a evolução temporal da banda de ressonância de plasmon de superfície localizado característica do ouro, que ocorre em $\sim 530 \text{ nm}$. As amostras foram expostas por 10, 60, 120, 180 e 240 minutos, respectivamente.

A Figura 22 apresenta espectros de absorção para as amostras nos tempos selecionados e nos quatro comprimentos de onda escolhidos. Quase todas as amostras apresentaram a formação da banda LSPR característica do ouro na região de 525~560 nm. As amostras expostas aos comprimentos de onda de 530 e 650 nm apresentaram a ocorrência da LSPR somente após 60 minutos de exposição, tempo muito maior do que as amostras expostas a comprimentos de onda menores (395 e 473 nm) em que a banda LSPR já se fez presente nos 10 primeiros minutos de exposição e aumenta gradativamente com o tempo de irradiação.

Figura 22 - Espectros de absorção das amostras sintetizadas utilizando os comprimentos de onda de (a) 395 nm; (b) 473 nm; (c) 530 nm e (d) 650 nm. A legenda apresenta a nomenclatura das amostras conforme apresentado na Tabela 1.







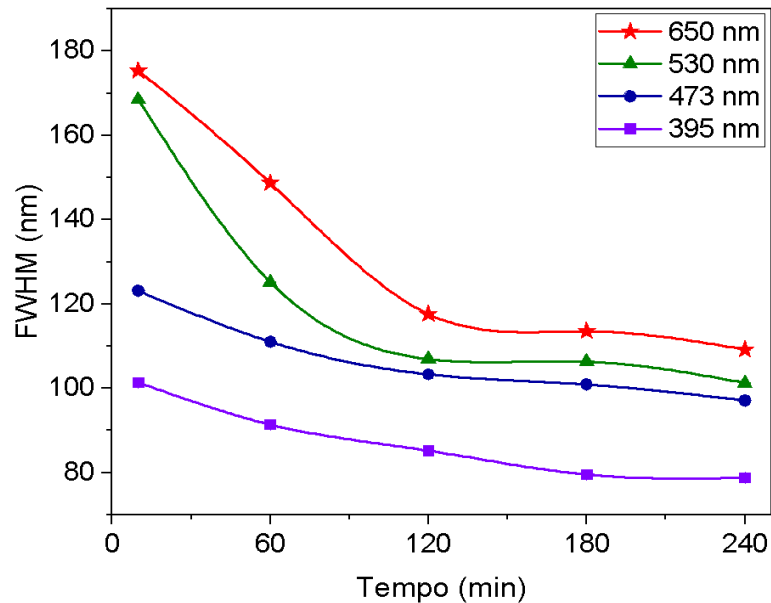
Fonte: A autora.

A diminuição na largura de banda e aumento na intensidade de absorção também são observados através da comparação dos espectros Figura 22-(a)-(d). Esse comportamento é atribuído a uma menor diversidade de tamanhos das NPs, indicando que para energias mais altas de excitação as soluções possuem menor polidispersividade, o que pode indicar que a taxa de formação de AuNPs depende do comprimento de onda incidente (SHIRAISHI et al., 2017). É também possível observar pelos espectros um deslocamento dos picos de LSPR para comprimentos de onda menores a medida que o tempo de exposição aumenta, sugerindo uma diminuição no tamanho das partículas formadas. Essa diminuição de tamanho com o aumento do tempo de exposição está de acordo com o observado por Sakamoto et al. (2009), onde os autores avaliaram que o tempo de exposição afeta não só o tamanho médio das partículas como também a polidispersividade, utilizando ablação a laser. Os autores também sugerem que a intensidade da fonte de excitação também pode influenciar na quantidade de núcleos formados e isso pode ser mais um fator que contribui para a diminuição no tamanho das partículas formadas.

A fim de investigar melhor a diminuição na largura de banda apresentada em cada espectro, realizamos a retirada da contribuição do espalhamento e obtivemos o FWHM (*full*

width-half maximum ou largura completa a meia altura) das bandas de LSPR em função do tempo de exposição nos quatro comprimentos de onda de excitação, como apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Comparação do FWHM das amostras excitadas nos comprimentos de onda de 395, 473, 530 e 650 nm, respectivamente, em função do tempo de exposição.



Fonte: A autora.

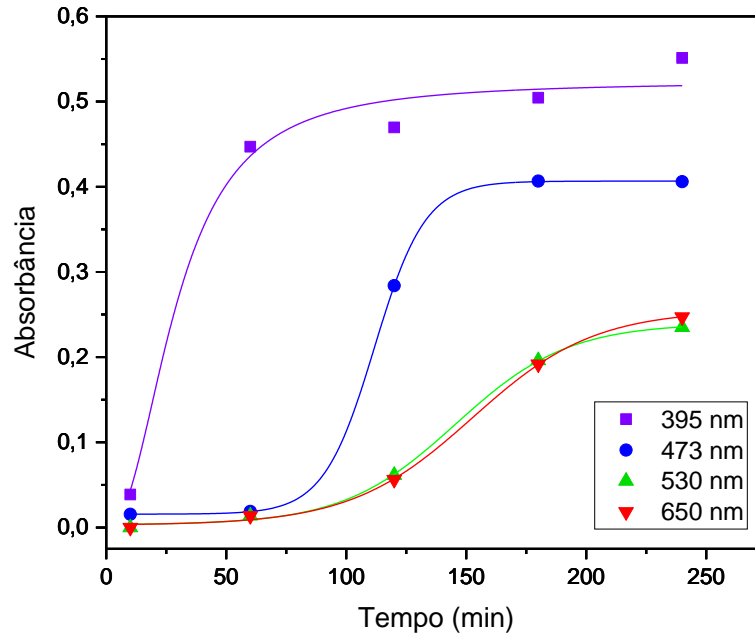
O FWHM fornece informações relacionadas à velocidade da reação e distribuição de tamanhos das nanopartículas. A barreira de energia que controla a transformação dos precursores em nanopartículas metálicas, vista na Figura 1, evidencia que ao passá-la a partícula poderá então crescer. Durante o consumo dos reagentes, várias famílias de tamanhos são formadas em um primeiro momento, que tem como característica um espectro largo. Como visto na Figura 22, a largura desse espectro se estreita com o tempo, devido a predominância de um tamanho de partícula que em um segundo momento consome o restante do surfactante tornando-se um nanofluido estável. Com isso, a Figura 23, revela que a distribuição de tamanhos entre as amostras expostas aos LEDs 395 nm e de 473 nm, respectivamente, do ponto de vista espectral, não difere significativamente. Contudo, a velocidade inicial da reação, ou seja, a evolução temporal da largura do espectro nos minutos iniciais é maior para a excitação com maior energia e se torna mais evidente quando comparado com os espectros das amostras excitadas com os LEDs de 530 e 650 nm.

Com o aumento do tempo de exposição há uma diminuição na intensidade do FWHM no espectro UV-Vis das amostras, sugerindo uma diminuição do tamanho das partículas (BHUI et al. 2009). Os espectros UV-Vis das amostras apresentam um comportamento bastante parecido, o que pode indicar que não há diferença significativa do tamanho de partícula obtida entre comprimentos de onda de 395 nm e 473 nm, onde a diferença mais significativa se dá nas amostras expostas por 10 minutos. Esse comportamento pode ser devido a quantidade de energia fornecida inicialmente pelo LED 395 nm, favorecendo uma maior formação de núcleos mais rapidamente. Já para as curvas obtidas para as amostras expostas aos LEDs de 530 e 650 nm, os valores do FWHM indicam a presença de partículas maiores e/ou agregadas, como apontam Grasseschi e Dos Santos (2020), que argumentam que o aumento de tamanho pode ser observado tanto pelo deslocamento da banda de LSPR para comprimento de onda mais longo como um alargamento no FWHM.

Para compreender a cinética dos mecanismos de nucleação e crescimento das AuNPs na solução foi utilizado o modelo de duas etapas de Finke-Watzky, modelo caracterizado por uma nucleação lenta e contínua seguida por um rápido crescimento autocatalítico atingindo o ponto de saturação (BENTEA; FINKE; WATZKY, 2017). A Figura 24 apresenta a evolução das bandas de LSPR em função do tempo de exposição, esses dados ajudam a monitorar a cinética da formação das AuNPs. Os dados obtidos a partir da intensidade integrada da banda de LSPR de cada amostra apresentam característica sigmoideal, um comportamento típico de um crescimento autocatalítico assistido por superfície (YANG et al., 2007; QUINN e MILLS, 1994; OKITSU e NUNOTA, 2014; JANA et al., 2001 e BENTEA; WATZKY e FINKE, 2017). O ajuste foi feito utilizando o modelo de Finke-Watzky, e pode-se observar que o comportamento predito pelo modelo está de acordo com os valores dos picos de absorção LSPR. A diminuição no comprimento de onda de excitação provoca um aumento no período de crescimento. No caso das amostras expostas aos LEDs de 530 e 650 nm, as cinéticas são quase idênticas. Com esses dados obtidos, propõe-se que o mecanismo de crescimento das AuNPs envolve dois processos simultâneos: o primeiro é a foto-oxidação das moléculas de citrato adsorvidas na superfície das AuNPs, a qual é favorecida quando a excitação óptica coincide com a ressonância de plasmon das NPs. A fotorredução do citrato adsorvido fornece um par de elétrons nas AuNPs que, então, podem reduzir os íons de Au para obtenção de Au⁰, levando assim ao crescimento das partículas; e o segundo processo é a redução de íons Au a Au⁰ produzidos pelo decaimento de LSPR (RIBEIRO et al., 2023)¹.

¹ Artigo publicado pela autora com os resultados obtidos pela síntese fotoquímica.

Figura 24 - Absorbância no pico do LSPR em função da exposição tempo para amostras analisadas após a síntese para cada comprimento de onda de exposição. As linhas sólidas são ajuste do modelo de Finke-Watzky.



Fonte: A autora.

Para redução do íon Au^{+3} pelo método do citrato convencional, são necessários $\sim 37,4$ kcal/mol, o que corresponde a uma energia em torno de 1,622 eV por molécula, energia essa que corresponde à energia de um fóton na faixa do infravermelho no espectro eletromagnético. Isso significa que mesmo no comprimento de onda de 650 nm já é fornecida uma energia suficiente para redução dos íons presentes na solução, porém à medida que a energia de excitação é aumentada, mais rapidamente haverá a redução dos íons e mais rapidamente será possível obter as AuNPs, revelando um comportamento autocatalítico no crescimento das partículas.

Após seis meses em estoque, as amostras foram submetidas novamente a medidas de UV-Vis, para observar evolução das bandas de absorção LSPR com o tempo após a síntese. As Figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam os espectros de absorção para as amostras logo após a síntese e após o tempo que ficaram refrigeradas. Os espectros mostram que após 6 meses, as amostras expostas durante os tempos de 10 e 60 minutos continuaram a reação, formando mais AuNPs. As amostras expostas aos comprimentos de onda de 530 e 650 nm elucidam bem esse comportamento (Figura 27 e 28), onde inicialmente as amostras não apresentaram bandas de

absorção LSPR nos primeiros 10 minutos logo após a retirada no ambiente de síntese, mas após tempo em estoque a presença de uma banda detectável é observada em ambos os espectros.

Figura 25 - Espectros de absorção da banda LSPR para amostras expostas ao LED de 365 nm (a) logo após a síntese e (b) após 6 meses em estoque.

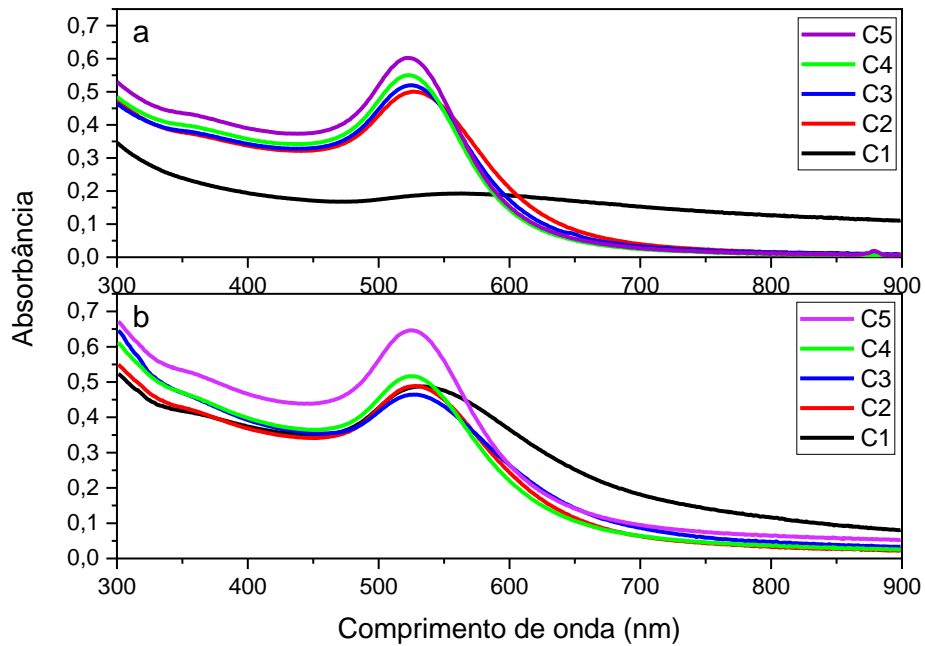


Figura 26 - Espectros de absorção da banda LSPR para amostras expostas ao LED de 473 nm (a) logo após a síntese e (b) após 6 meses em estoque.

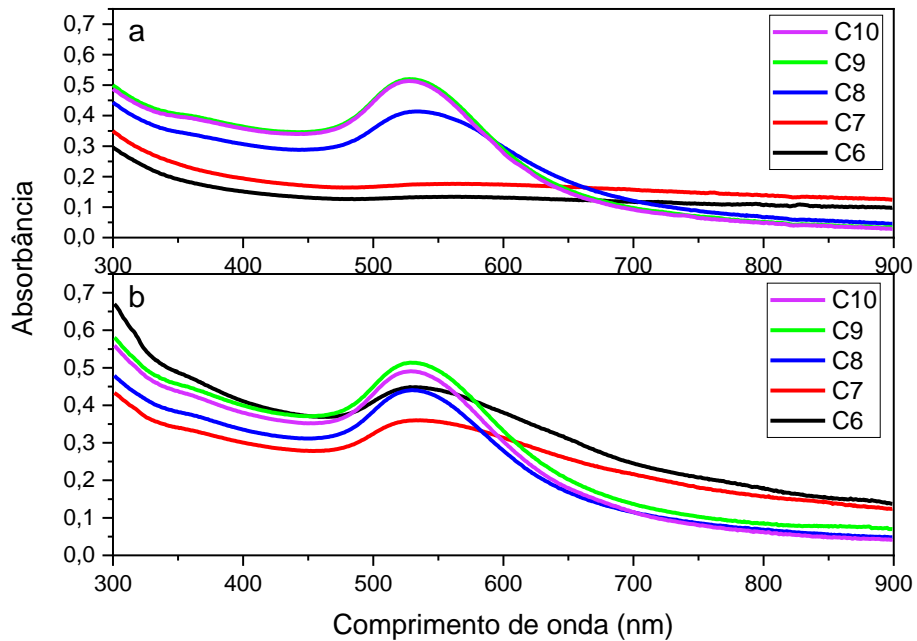


Figura 27 - Espectros de absorção da banda LSPR para amostras expostas ao LED de 530 nm (a) logo após a síntese e (b) após 6 meses em estoque.

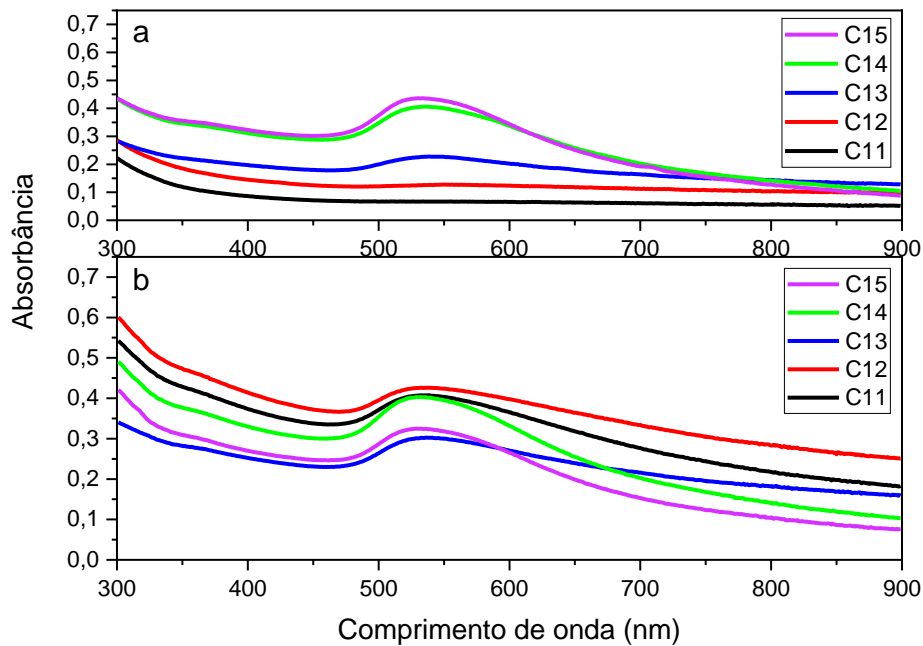
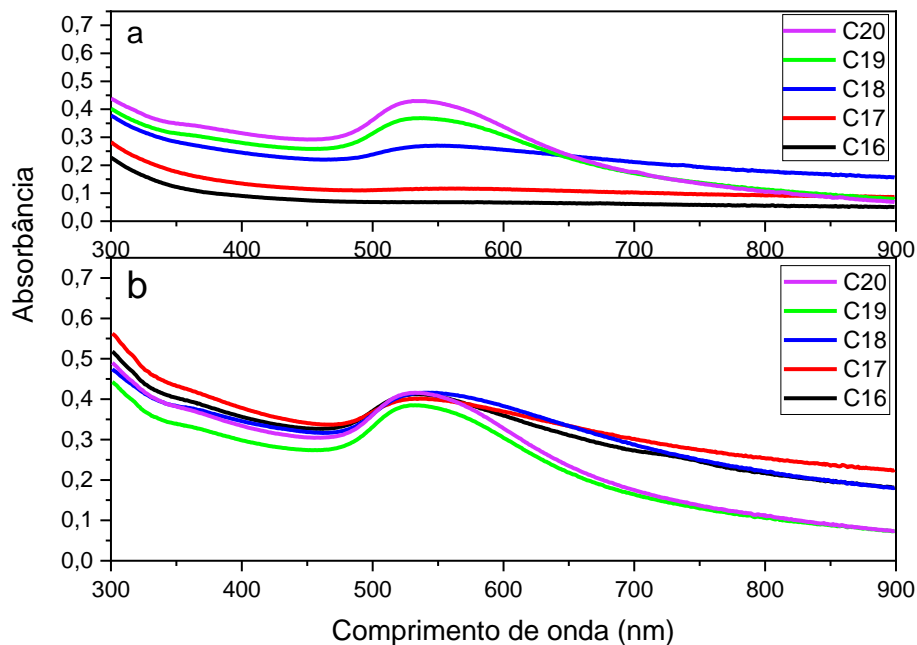


Figura 28 - Espectros de absorção da banda LSPR para amostras expostas ao LED de 650 nm (a) logo após a síntese e (b) após 6 meses em estoque.



Fonte: A autora.

As amostras expostas ao comprimento de onda de 395 nm apresentam picos de absorção LSPR mais intensos mesmo após o tempo em estoque, indicando que a energia fornecida pela fonte de luz auxilia na produção de NPs de forma mais rápida e é eficiente na

obtenção de partículas mais estáveis quando comparadas nas soluções obtidas nos outros comprimentos de onda. Nos comprimentos de onda mais longos, as bandas de absorção LSPR para as amostras expostas aos LEDs de 530 e 650 nm apresentam um alargamento, sugerindo a formação de partículas grandes e/ou agregadas. Esse comportamento pode ser atribuído à absorção óptica bastante insignificante do complexo citrato-AuCl^m_n em comprimentos de onda maiores (SHIRAISHI et al., 2017), indicando que a energia fornecida para síntese nesses comprimentos de onda é bem menor para obtenção de partículas homogêneas.

Para observar o tamanho das partículas em solução, foram realizadas medidas de DLS nas amostras que ficaram em estoque na mesma diluição que foram utilizadas para o UV-Vis. Os dados obtidos pelo DLS indicam que grandes aglomerados (centenas de nm e até milhares de nm) estavam presentes nas amostras analisadas e obtidas por excitação nos comprimentos de onda de 473, 530 e 650 nm, respectivamente. O resumo dos dados obtidos pelas análises do DLS das amostras selecionadas pode ser observado na Tabela 2, onde são apresentados valores de diâmetro calculados pela técnica de espalhamento dinâmico da luz.

Tabela 3 – Resumo dos resultados para dados DLS. São apresentados os diâmetros das partículas em solução e a intensidade em porcentagem de partículas presentes com determinado tamanho indicadas dentro dos parênteses.

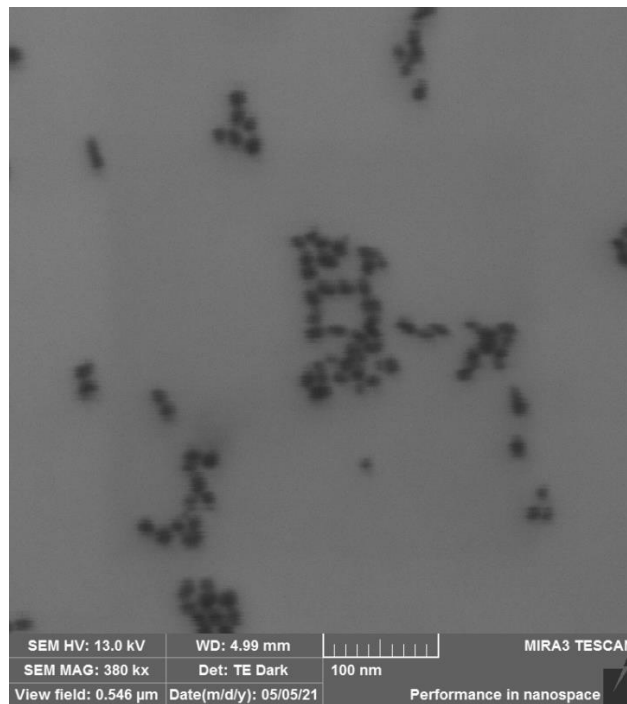
Amostra	D1 (nm) e intensidade (%)	D2 (nm) e intensidade (%)	D3 (nm) e intensidade (%)
C1	11,42 (81,9)	53,43 (18,1)	-----
C2	14,87 (98,9)	5.560 (1,1)	-----
C3	13,88 (89,8)	142,00 (10,2)	-----
C4	15,62 (91,7)	126,10 (8,3)	-----
C5	16,87 (68,2)	121,10 (26,9)	4.868 (4,9)
C6	103,90 (70,9)	14,53 (29,1)	-----
C7	25,50 (97,0)	164,70 (3,0)	-----
C8	25,87 (97,4)	5.237 (2,6)	-----
C9	22,72 (100,0)	-----	-----
C10	25,34 (100,0)	-----	-----
C11	144,50 (69,9)	18,25 (30,1)	-----
C12	42,02 (100,0)	-----	-----
C13	43,16 (100,0)	-----	-----
C14	46,41 (94,5)	2.293 (5,5)	-----
C15	40,59 (73,4)	0,94 (26,6)	-----
C16	159,80 (48,9)	26,23 (43,2)	5.207 (7,8)
C17	41,03 (100,0)	-----	-----
C18	59,37 (100,0)	-----	-----
C19	61,18 (93,1)	3.445 (6,9)	-----
C20	41,83 (65,0)	1.153 (35,0)	-----

Fonte: A autora.

Os dados resumidos na Tabela 2 elucidam a presença de pequenas partículas para todos os comprimentos de onda utilizados na exposição das soluções para síntese fotoquímica e a presença de agregados em pequenas porções, com exceção da amostra C20 que apresentou um aglomerado com intensidade de 35%. Para as soluções obtidas com luz nos comprimentos de onda de 473 nm, 530 nm e 650 nm observa-se uma diminuição de tamanho das partículas à medida que o tempo de exposição aumenta. A presença de uma distribuição bimodal para quase todas as soluções obtidas (com exceção de C9, C10, C12, C13, C17 e C18) indica que a presença de partículas grandes ou aglomerados contribuem para dispersão da luz, afetando diretamente os dados via DLS. Por este motivo, a técnica por si só não é precisa para determinação do tamanho de partícula, sendo necessário o uso de técnica complementar (HOO et al., 2008). A resolução da técnica também é um fator que pode prejudicar a análise dos resultados obtidos, uma vez que são pouco precisos. Por exemplo, o DLS é incapaz de distinguir entre partículas de 90 e 110 nm, onde pode ocorrer a presença de um pico amplo. Esta é uma limitação do DLS especialmente para amostras polidispersas (BHATTACHARJEE, 2016).

A fim de obter dados mais robustos para caracterização de distribuição de tamanho das partículas obtidas, inicialmente, foram realizadas imagens utilizando microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo com acessório de transmissão – FEG STEM. Porém, devido ao tamanho das partículas obtidas, a resolução do aparelho não permitiu obter boas imagens para contagem e avaliação do diâmetro das partículas, como mostra a imagem da Figura 29.

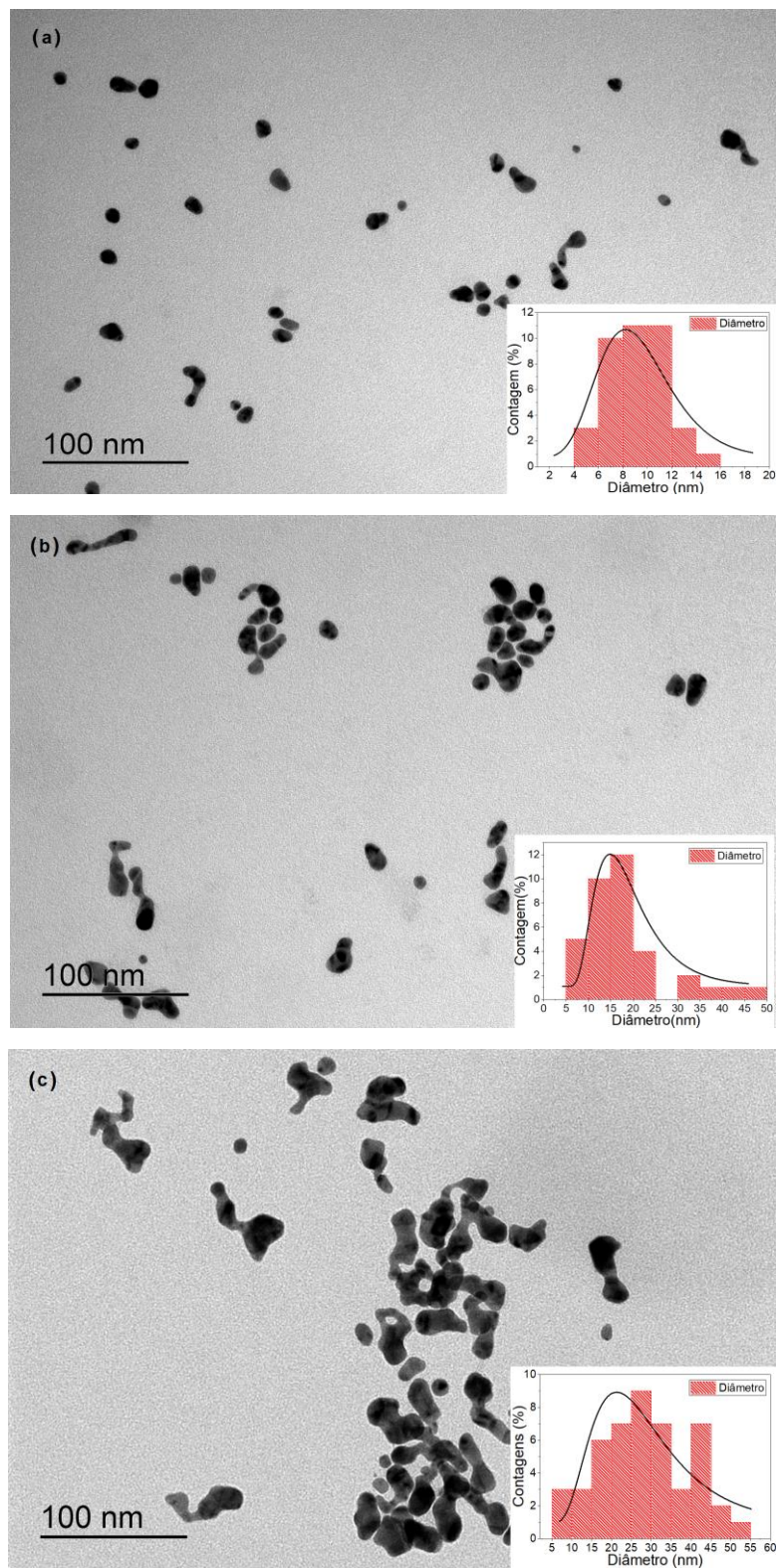
Figura 29 – Micrografia de FEG-STEM de amostra exposta ao LED 395 nm por 120 min. O limite de resolução do aparelho foi atingido e não foi possível obter imagens que permitissem fazer a contagem de partículas e tamanho.

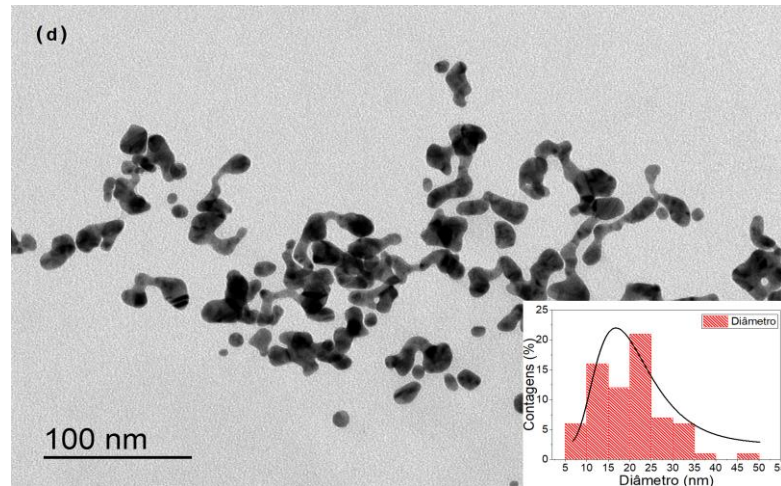


Fonte: A autora.

Assim, a caracterização microestrutural foi realizada através da microscopia eletrônica de transmissão - MET, onde foi possível confirmar a hipótese de que com o aumento do comprimento de onda de excitação há maior polidispersividade nas amostras obtidas. As micrografias foram obtidas nas amostras C1, C3, C6, C8, C11, C13, C16 e C18. As amostras expostas aos LEDs de 395 nm e 473 nm apresentam formas aproximadamente esféricas (Figura 30 – a-b). Já as soluções expostas aos comprimentos de onda de 530 e 650 nm, apresentam partículas disformes e com maior presença de caldas interligando umas às outras (Figura 30 – c-d). Esse resultado é atribuído à fusão de AuNPs em solução, como observado por Amendola e Meneghetti (2009), os quais apontam que esse comportamento em reduções químicas pode ser resultado da fraca estabilização do citrato. No canto inferior direito de cada micrografia, está também presente o histograma com distribuição lognormal para o tamanho das AuNPs.

Figura 30 – Micrografias de MET das amostras em estoque que ficaram sob irradiação por 10 minutos nos comprimentos de onda de (a) 395nm, (b) 473 nm, (c) 532 nm e (d) 650 nm.

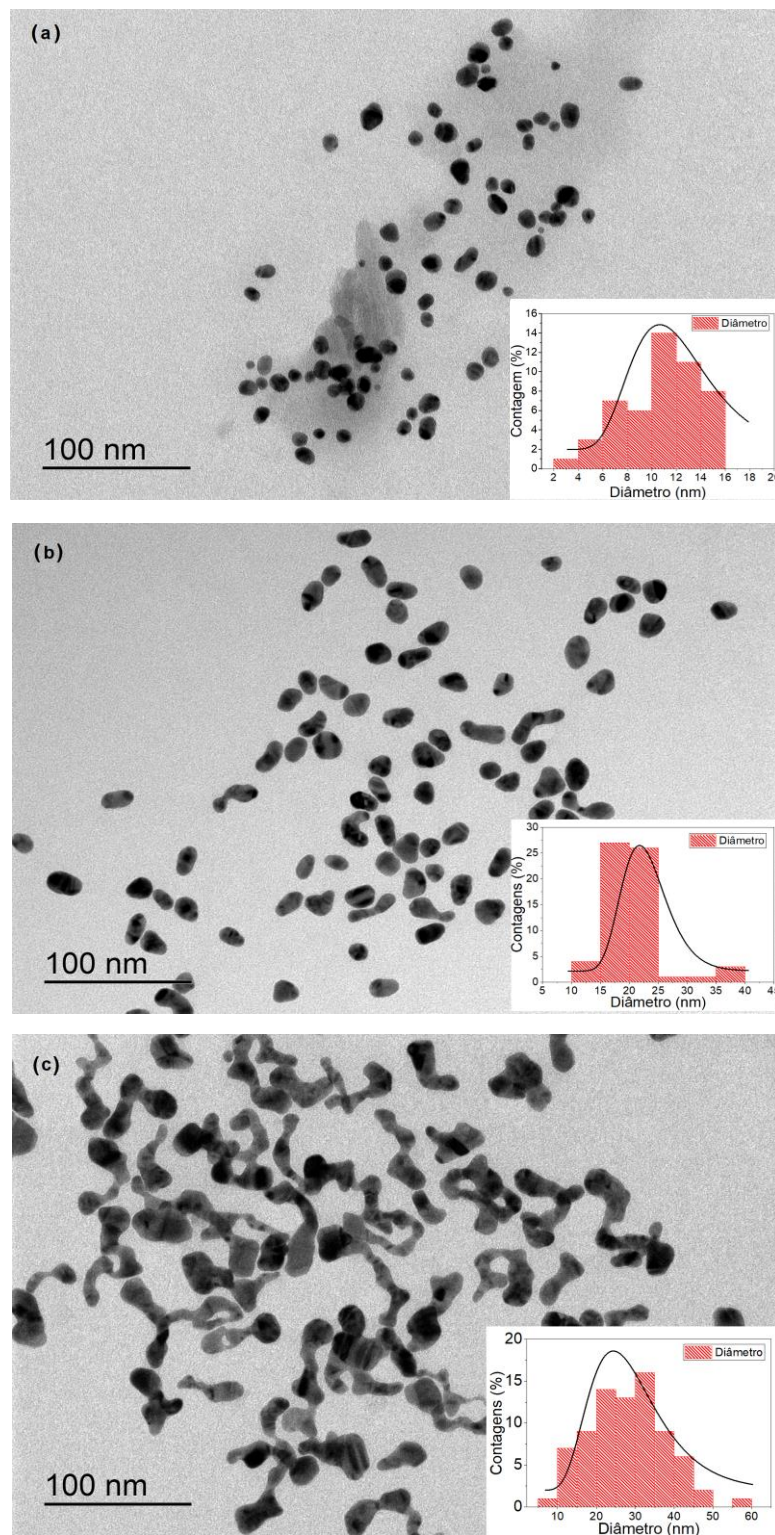


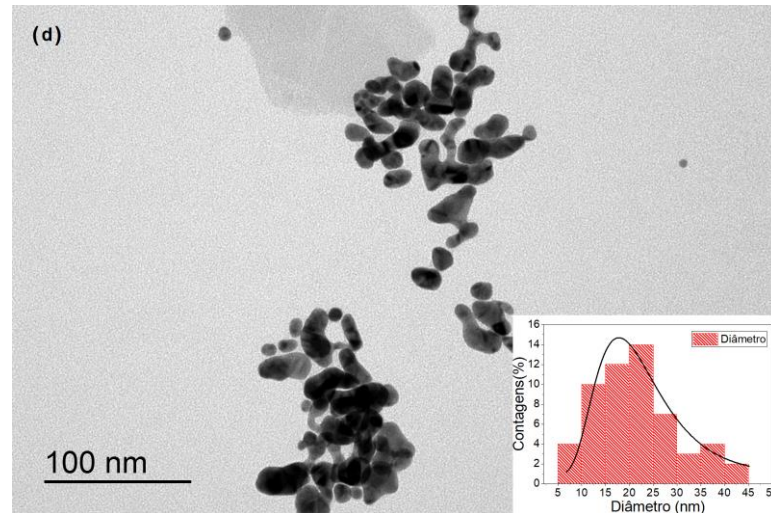


Fonte: A autora.

O mesmo padrão foi observado nas amostras irradiadas por 120 minutos, como pode-se observar nas micrografias das Figuras 31 (a - d). Há uma diminuição na dispersão das amostras expostas a comprimentos de onda maiores (530 e 650 nm). Mas em comparação às amostras expostas aos comprimentos de onda de 395 e 473 nm, respectivamente, a seleção de tamanhos foi muito maior, indicando que a reação ocorreu com uma velocidade maior. Esses resultados obtidos pelo MET sugerem também diferenças no tamanho e agregação das partículas, como pode ser observado na Figura 31 (c - d). Os resultados estão de acordo com os dados do pico de absorvância de LSPR apresentado na Figura 24, onde foi utilizado o modelo de dois passos de F-W para compreender a cinética de formação de partículas.

Figura 31 - Micrografias de MET das amostras em estoque que ficaram sob irradiação por 120 minutos nos comprimentos de onda de (a) 395nm, (b) 473 nm, (c) 532 nm e (d) 650 nm.





Fonte: A autora.

Com os diâmetros obtidos pelas imagens do MET, foi possível estimar a concentração das AuNPs em solução para as amostras expostas em 10 e 120 minutos. A equação utilizada para o cálculo é dada por:

$$C_{NP} = \frac{n_{np}}{V} \quad , \quad (4.1)$$

onde C_{NP} é a concentração de NPs em cm^{-3} , n_{NP} é a quantidade de NPs geradas e V é o volume da solução em cm^3 . A dedução da equação (4.1) está presente no Anexo A. Na Tabela 3 estão os valores de concentrações calculados a partir dos diâmetros obtidos pelas micrografias para as amostras expostas por 10 e 120 minutos para os comprimentos de onda de 395, 473, 530 e 650 nm, respectivamente.

Tabela 4 – Concentrações de AuNPs nas soluções obtidas pela irradiação em diferentes comprimentos de onda durante 10 e 120 minutos de exposição.

Amostra	Concentração (cm^{-3})
C1	$1,879 \times 10^{18}$
C3	$1,626 \times 10^{16}$
C6	$3,173 \times 10^{15}$
C8	$2,307 \times 10^{15}$
C11	$8,928 \times 10^{14}$
C13	$8,498 \times 10^{14}$
C16	$2,427 \times 10^{15}$
C18	$1,970 \times 10^{15}$

Fonte: A autora.

As amostras expostas no comprimento de onda de 395 nm apresentaram uma maior concentração de partículas em solução em comparação com as demais amostras, estando dentro

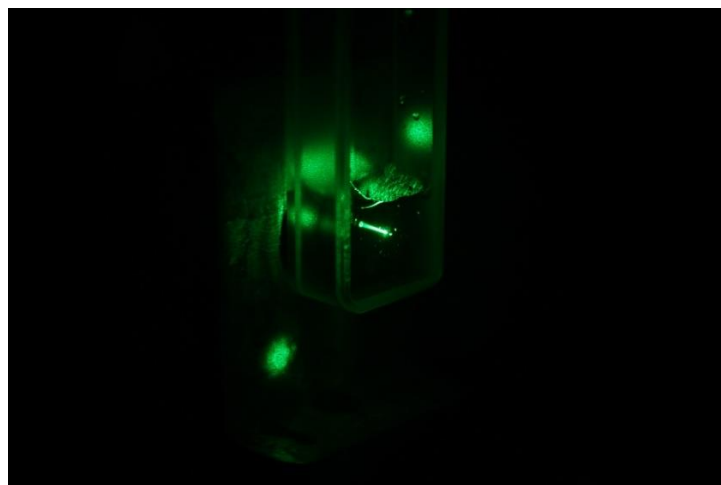
do esperado, uma vez que LED de 395 nm fornece mais energia para a solução, e assim favorecendo a formação de NPs logo nos primeiros minutos de síntese. Importante apontar que o cálculo da concentração de solução pelos resultados do MET são uma estimativa, uma vez que as amostras não estão em solução aquosa, sua concentração pode ser diminuída durante o preparo das amostras para imageamento. Dessa maneira, é possível estimar que os resultados de concentração obtidos pelo uso da equação (4.1) estão de acordo com os apresentados pela análise de absorção das bandas de LSPR para compreensão da cinética de formação de AuNPs com o modelo de dois passos de F-W (Figura 24).

4.2 AUTOMODULAÇÃO ESPACIAL DE FASE

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pela técnica de SSPM nas amostras de AuNPs obtidas pela síntese fotoquímica com os quatro diferentes comprimentos de onda utilizados.

Como o efeito de lente térmica é concomitante ao efeito de SSPM, a amostra é alocada no foco da lente convergente, assim o feixe não sofre deflexão e, mesmo que induza uma lente térmica na amostra, o feixe não sofrerá uma perturbação adicional (RIBEIRO et al., 2020). Na Figura 32 é possível observar a cubeta contendo uma das amostras para aquisição dos dados e o feixe de laser CW atravessando o nanofluido (efeito Tyndall).

Figura 32 – Cubeta contendo nanofluido sob incidência de um laser CW de 530 nm na aquisição de dados para caracterização fototérmica pela técnica de SSPM.



Fonte: A autora.

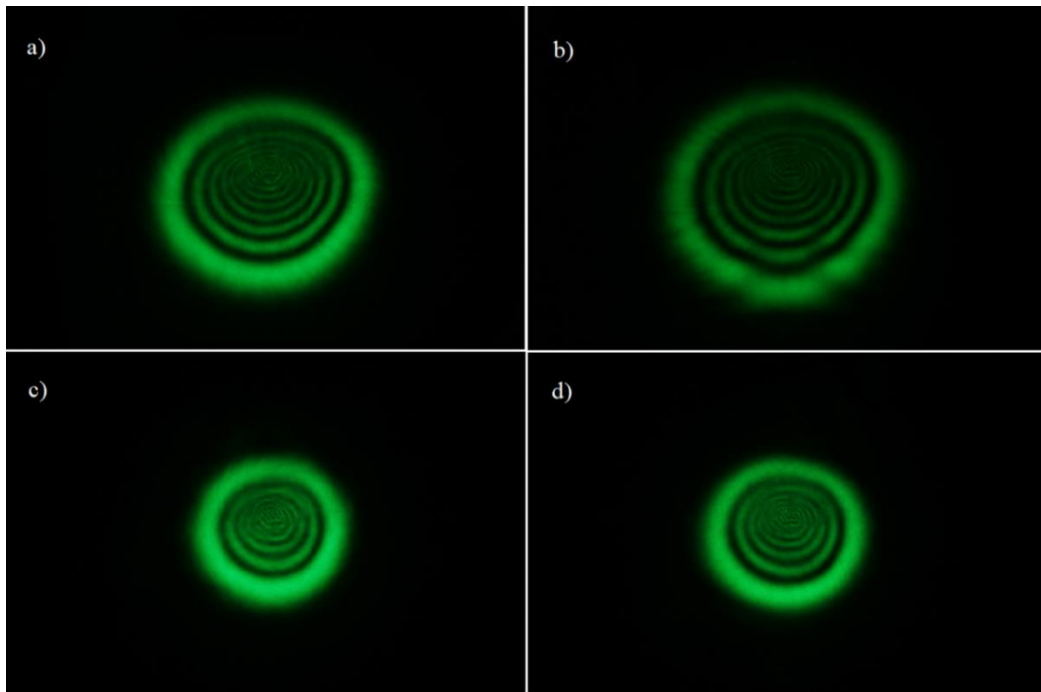
Inicialmente serão discutidas a influência do tamanho e forma das NPs na formação dos anéis e em seguida a influência da concentração das soluções. Por fim, é apresentado o tratamento matemático dos dados para obtenção do índice de refração não-linear dos nanofluidos contendo AuNPs.

4.2.1 Influência de tamanho e forma das AuNPs

A avaliação da influência do tamanho e morfologia das AuNPs no fenômeno de SSPM foi realizada através do comparativo da quantidade de anéis formados em função da potência de um laser gaussiano CW incidente, de comprimento de onda $\lambda = 530$ nm.

A Figura 33 apresenta a formação dos padrões de difração em formato de anéis característico do fenômeno de SSPM nas amostras obtidas pela exposição em 10 minutos (amostras C1, C6, C11 e C16) com LEDs de diferentes comprimentos de onda. A potência do laser para obtenção desses anéis foi de 1,5 W.

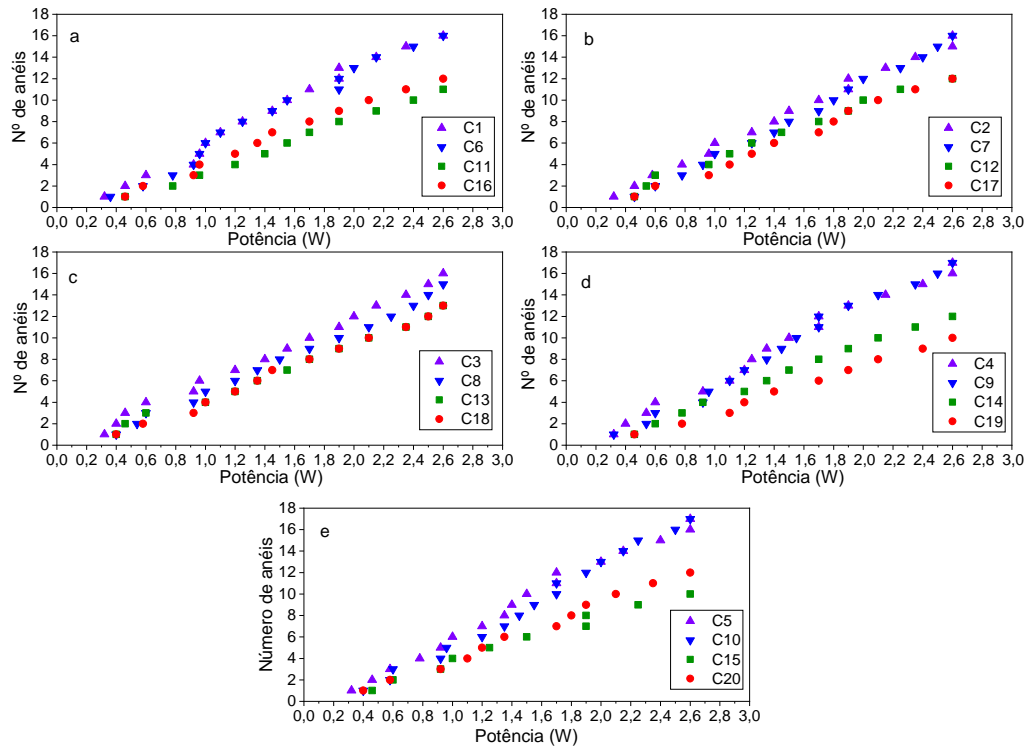
Figura 33 – Padrões de anéis produzidos pela técnica de SSPM em soluções de AuNP obtidas pela síntese fotoquímica em diferentes comprimentos de onda. As amostras foram obtidas exposição em 10 minutos em (a) 395 nm; (b) 473 nm; (c) 530 nm e (d) 650 nm. Os anéis foram formados utilizando potência de 1,5 W.



Fonte: A autora.

A formação de anéis é maior nas amostras obtidas pela exposição ao LED de 395 nm, onde foi possível obter partículas com distribuição de tamanho mais estreita e forma mais próxima de esferas, como mostram as micrografias da Figura 30 e Figura 31. O tamanho das AuNPs na formação dos anéis está ligado com maior área superficial na qual as partículas podem interagir com a radiação incidente, como foi discutido na seção 2.4.2. Na Figura 34 são apresentados gráficos da formação de anéis para cada uma das amostras. A quantidade de anéis formados diminui com o aumento de comprimento de luz utilizado na síntese das AuNPs e a potência necessária para aparecimento dos anéis aumenta. A maior diferença na formação de anéis foi observada nas amostras expostas pelos LEDs durante a síntese por 180 minutos. As amostras obtidas pela irradiação 395 nm e 473 nm tiveram uma eficiência muito maior na formação de anéis. Na potência máxima do laser (2,3W) a formação de 16 anéis foi observada nas amostras obtidas pela síntese com exposição aos LEDs de 395 e 473 nm, já para as obtidas pela irradiação de luz 530 nm e 650 nm, foram observados apenas 12 anéis. Esses resultados estão de acordo com o esperado para caso de partículas menores e com distribuição de tamanho mais estreita, como também foi observado por AL-Hamdani; Madloul e Abdulazeez (2020), em que analisaram propriedades ópticas não-lineares de soluções coloidais de AuNPs obtidas pelo método de Turkevich.

Figura 34 - Dados obtidos pelo efeito SSPM nas amostras que foram sintetizadas expostas por a) 10 minutos; b) 60 minutos; c) 120 minutos; d) 180 minutos e, e) 240 minutos. As cores dos pontos são referentes a cor do LED utilizado para síntese das soluções



Fonte: A autora.

As amostras obtidas pela exposição de LEDs de 530 e 650 nm respectivamente, apresentaram quantidades parecidas de formação de anéis e valores da potência necessária para aparecimento dos mesmos. É possível supor que quase não há diferença substancial entre elas com relação às propriedades ópticas não-lineares. Esses resultados ajudam entender como a forma e tamanho das AuNPs estão ligadas ao comportamento óptico não-linear, uma vez que a eficiência para formação dos anéis de difração foi maior para as soluções contendo partículas com distribuição de tamanho mais uniforme e com formas mais bem definidas. Na seção 2.5 do Capítulo 2, a influência do tamanho foi discutida no aumento da temperatura da NP com a radiação incidente e sua dependência com o tamanho e área superficial da NP plasmônica. Quanto menor o tamanho da NP, maior é o efeito da absorção sob o efeito de espalhamento, resultando em maior eficiência na geração de energia térmica. Para as AuNPs obtidas nos comprimentos de onda de 395 e 473 nm, os tamanhos foram de ~ 9 nm e ~ 18 nm, respectivamente, apontando alta absorção das AuNPs obtidas. Com relação a forma das

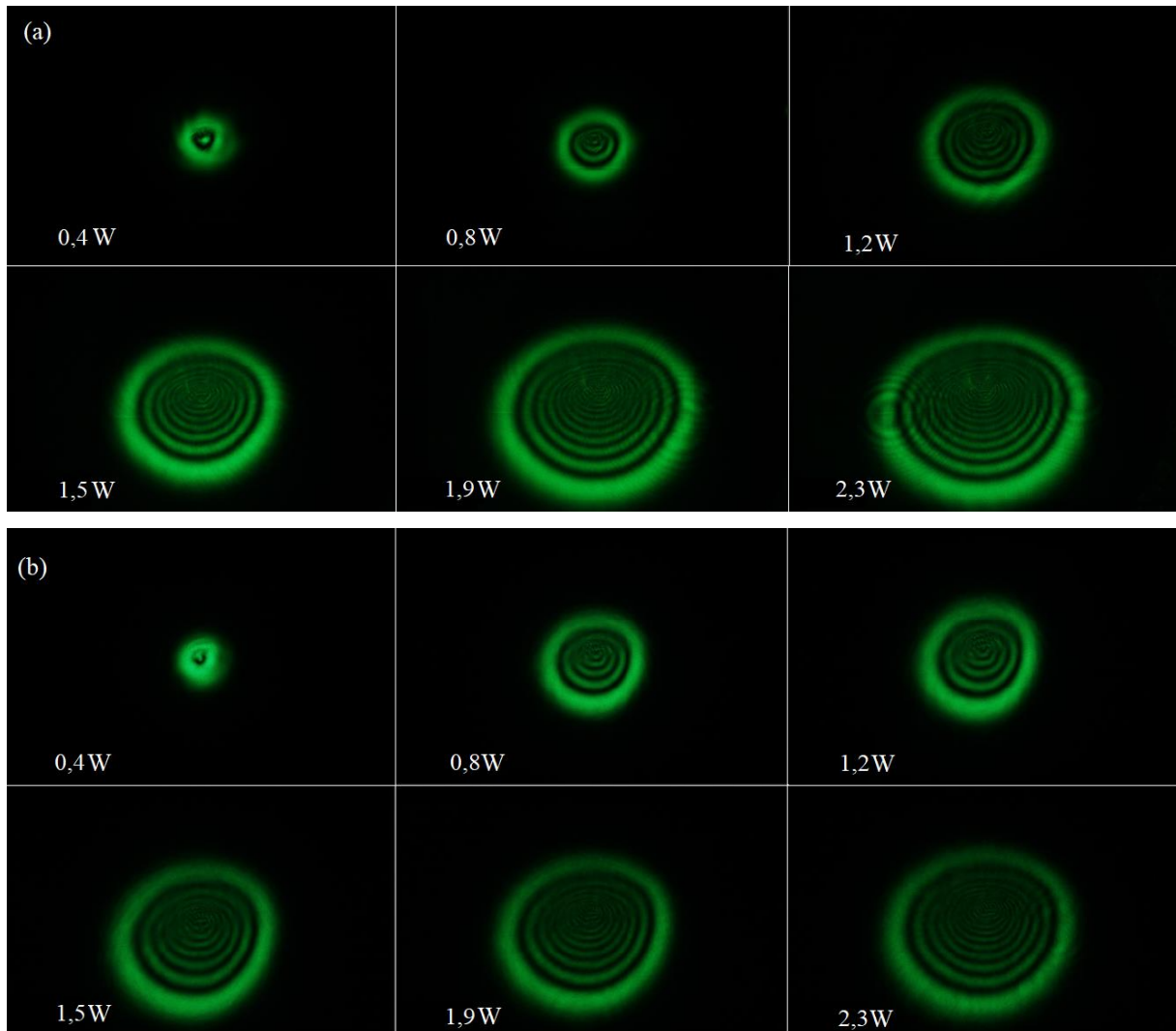
partículas, é também aceitável supor que as amostras contendo partículas com formas mais próximas de esferas tiveram uma resposta óptica melhor quando iluminadas pelo laser CW 530 nm, pois seu pico de absorção está próximo do comprimento de onda do laser. O efeito de tamanho das AuNPs no efeito óptico não-linear de terceira ordem também foi avaliado por Shahriari; Yunus e Saion (2010), onde utilizaram a técnica de Z-scan para aferir valores de n_2 para soluções coloidais de AuNPs recobertas com PVP. Os autores apontam que para soluções contendo AuNPs com tamanhos entre 7 nm e 18 nm, a resposta óptica não-linear é melhorada, em acordo com nossos resultados onde é possível observar maior formação de anéis à medida que as soluções obtidas por maior tempo de exposição nos comprimentos de onda de 395 e 473 nm foram avaliadas pela técnica de SSPM.

4.2.2 Influência da concentração das soluções

Para avaliação da influência da concentração das soluções na técnica de automodulação espacial de fase, foram consideradas amostras com duas concentrações: 100% e 60%, respectivamente. Para obtenção de concentração de 60%, foi realizada uma diluição utilizando água UP em uma proporção de 1:3.

As imagens obtidas da formação de anéis para as amostras selecionadas (C1, C3, C6, C8, C11, C13, C16 e C18) são apresentadas a seguir para cada amostra e nas duas concentrações obtidas. Na Figura 35-a são apresentadas imagens obtidas dos anéis formados pela amostra C1 com concentração de 100% e na Figura 35-b são apresentadas as imagens dos anéis formados pela amostra C1 quando a concentração da solução foi de 60%.

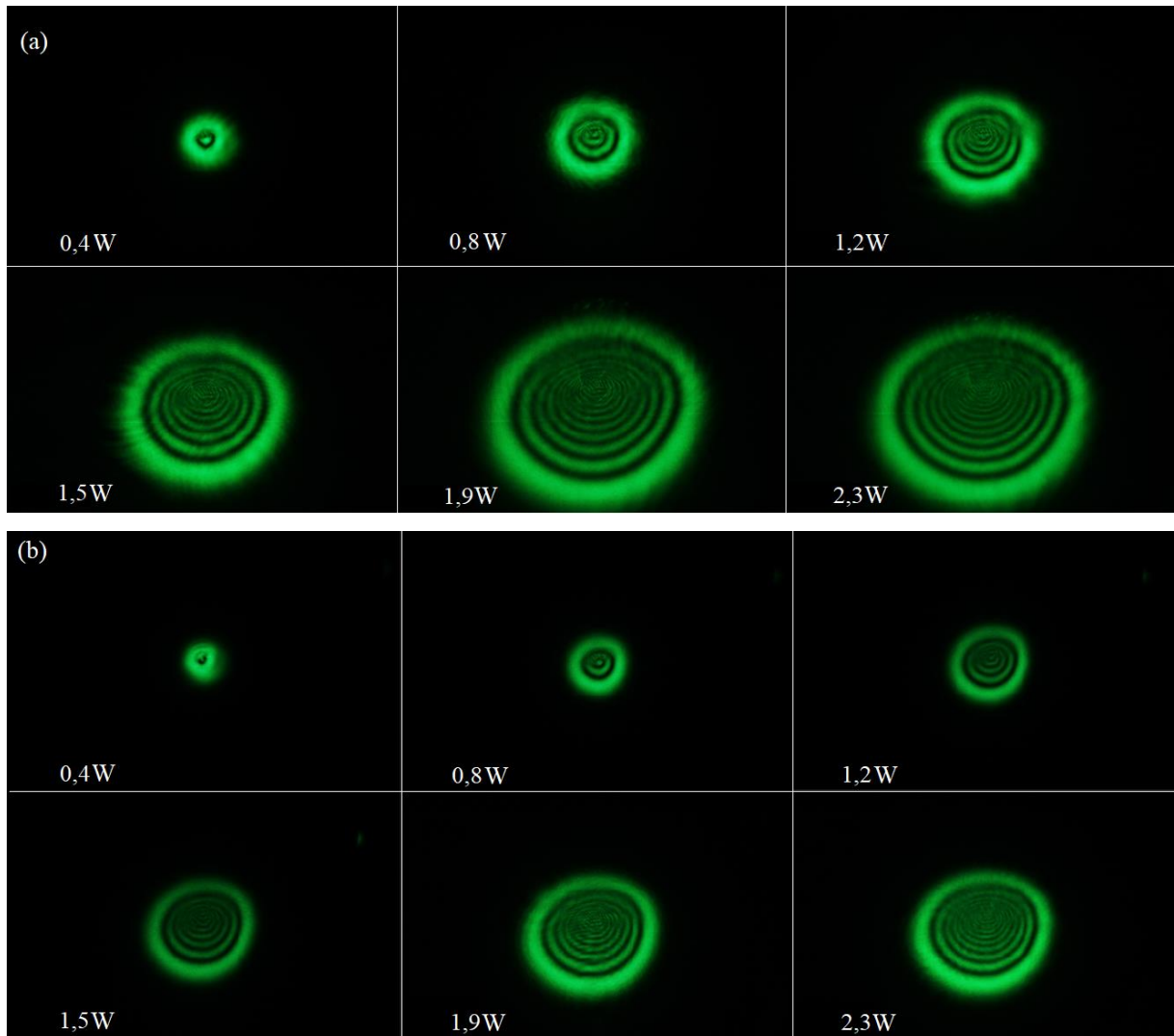
Figura 35 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C1 com concentração de (a) 100% e (b) 60%. A seta azul indica a convecção no nanofluido provocado pelo aquecimento local.



Fonte: A autora.

Para as amostras sintetizadas com o LED de 395 nm por 120 minutos (amostra C3), os padrões observados são demonstrados na Figura 36-a para amostra com concentração de 100% e 36-b para a amostra com concentração de 60%.

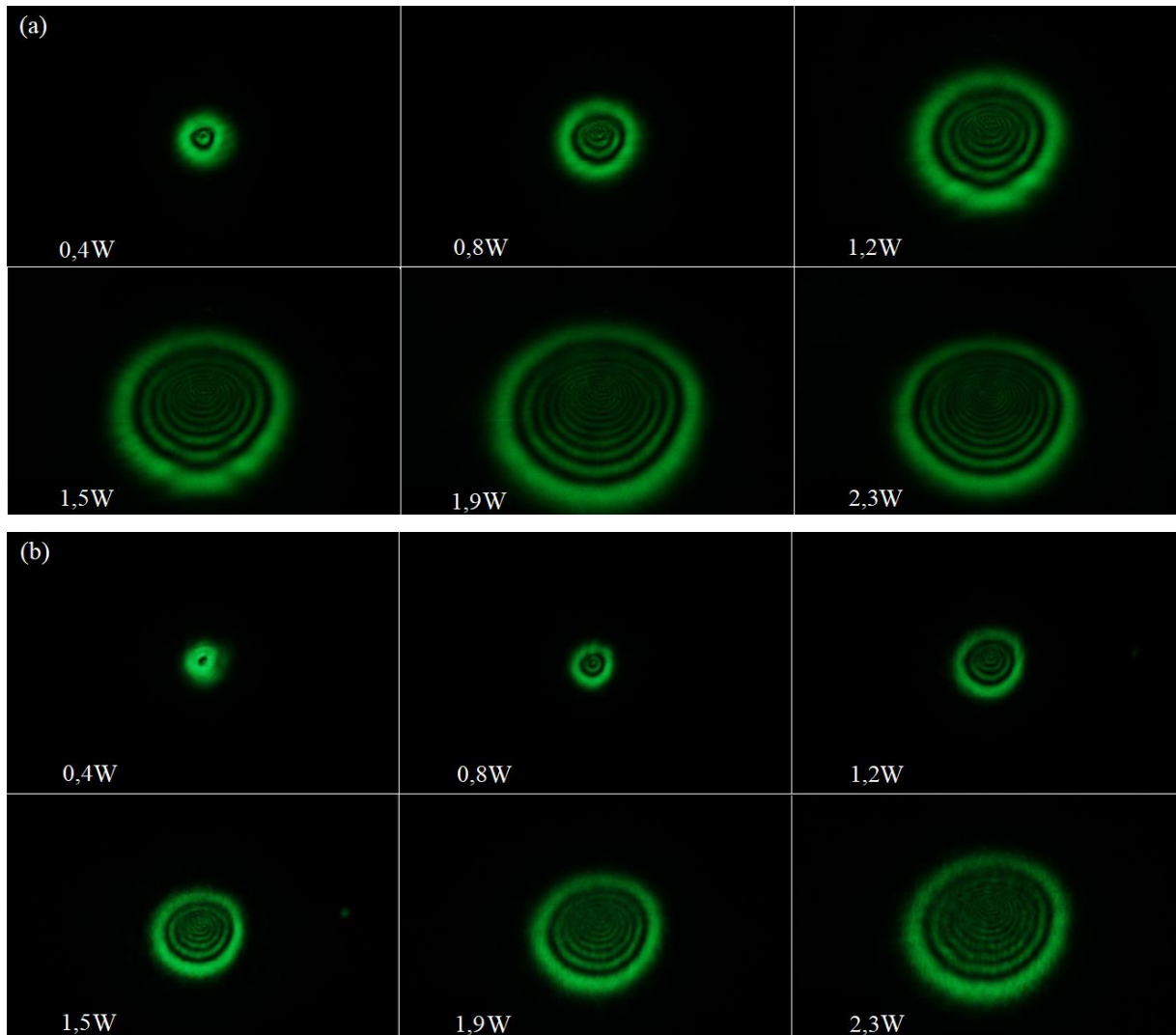
Figura 36 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C3 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

Nas figuras abaixo (Figura 37-a e 37-b) são apresentados os padrões de difração obtidos para a amostra C6 nas duas concentrações de 100% e 60% respectivamente.

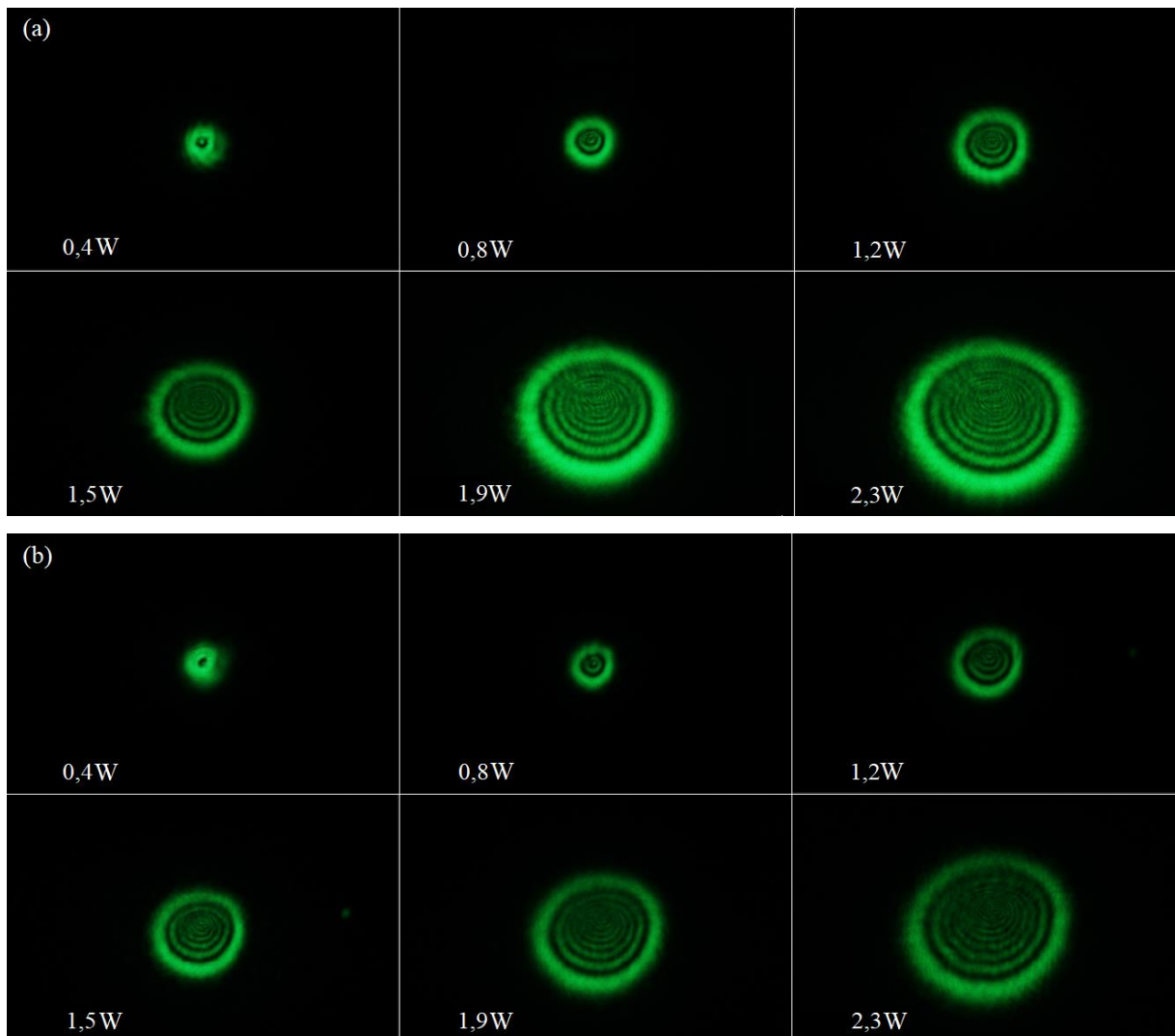
Figura 37 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C6 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

Para a amostra sintetizada com exposição de 120 minutos sob irradiação do LED de 473 nm (C8), os padrões de difração obtidos para as duas concentrações estão na Figura 38-a e 38-b, respectivamente.

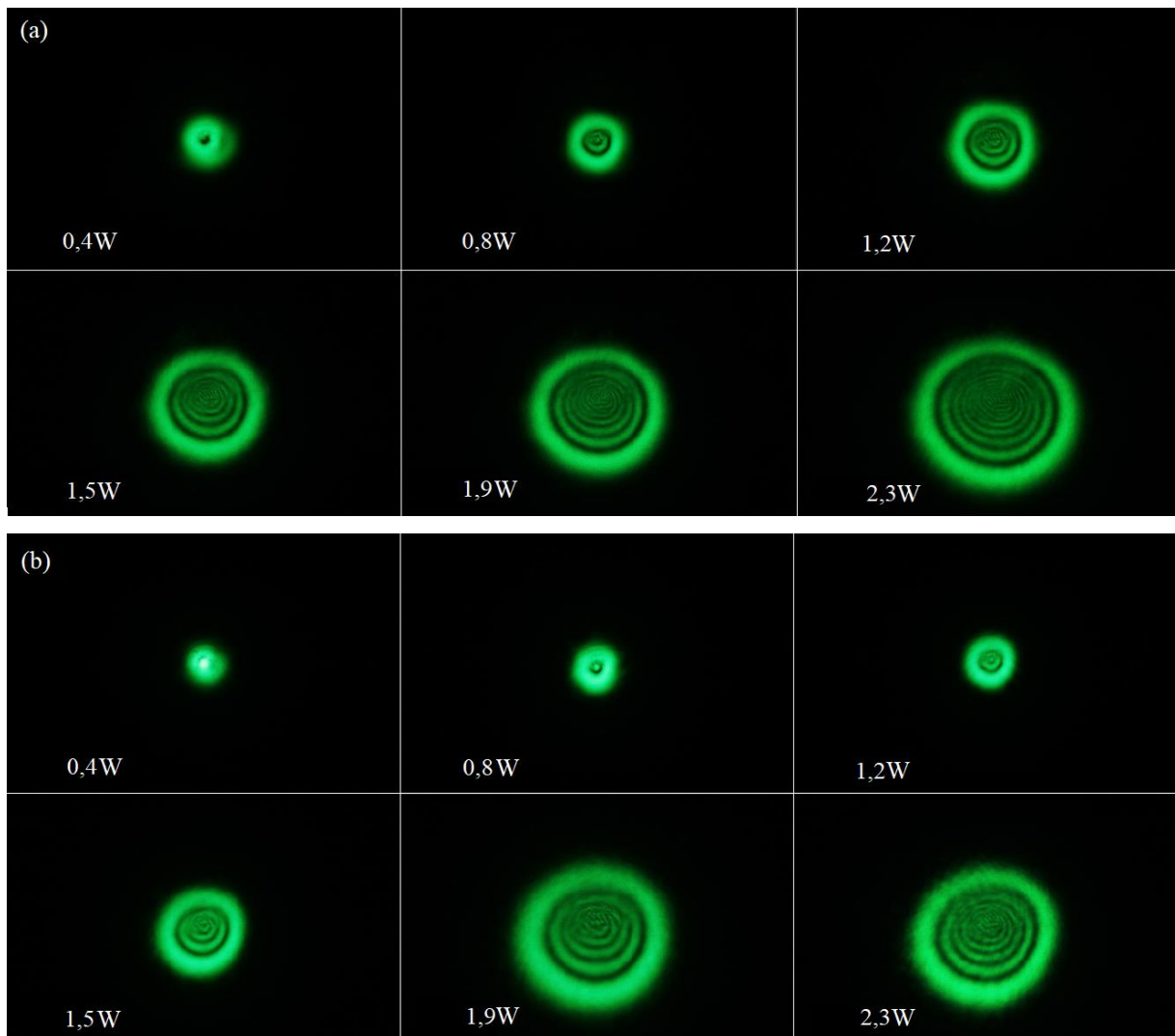
Figura 38 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C8 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

Para a amostra sintetizada com exposição de 10 minutos sob irradiação do LED de 530 nm (C11), os padrões de difração obtidos para as duas concentrações estão na Figura 39-a e 39-b, respectivamente.

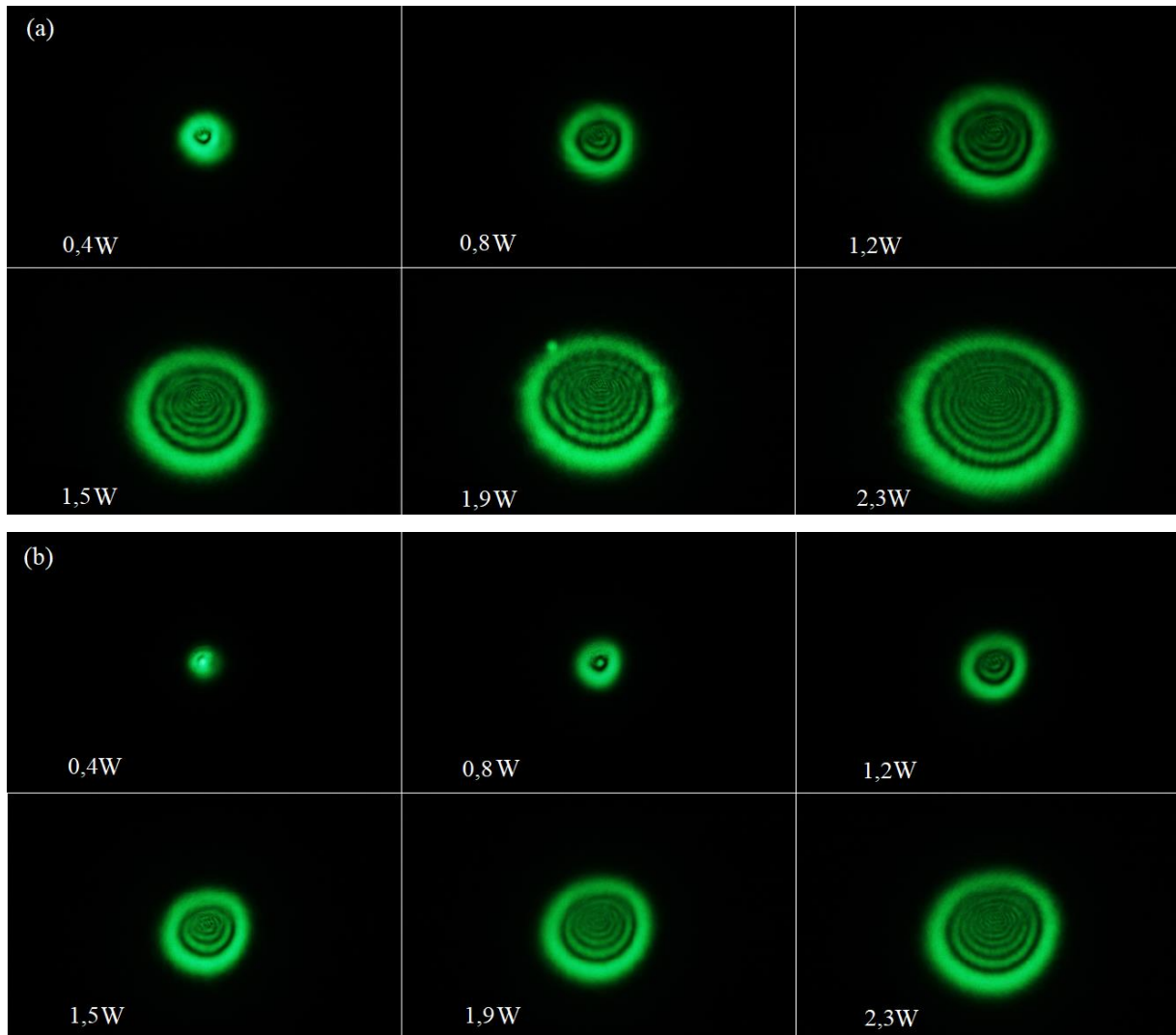
Figura 39 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C11 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

Para a amostra sintetizada com exposição de 120 minutos sob irradiação do LED de 530 nm (C13), os padrões de difração obtidos para as duas concentrações estão na Figura 40-a e 40-b, respectivamente.

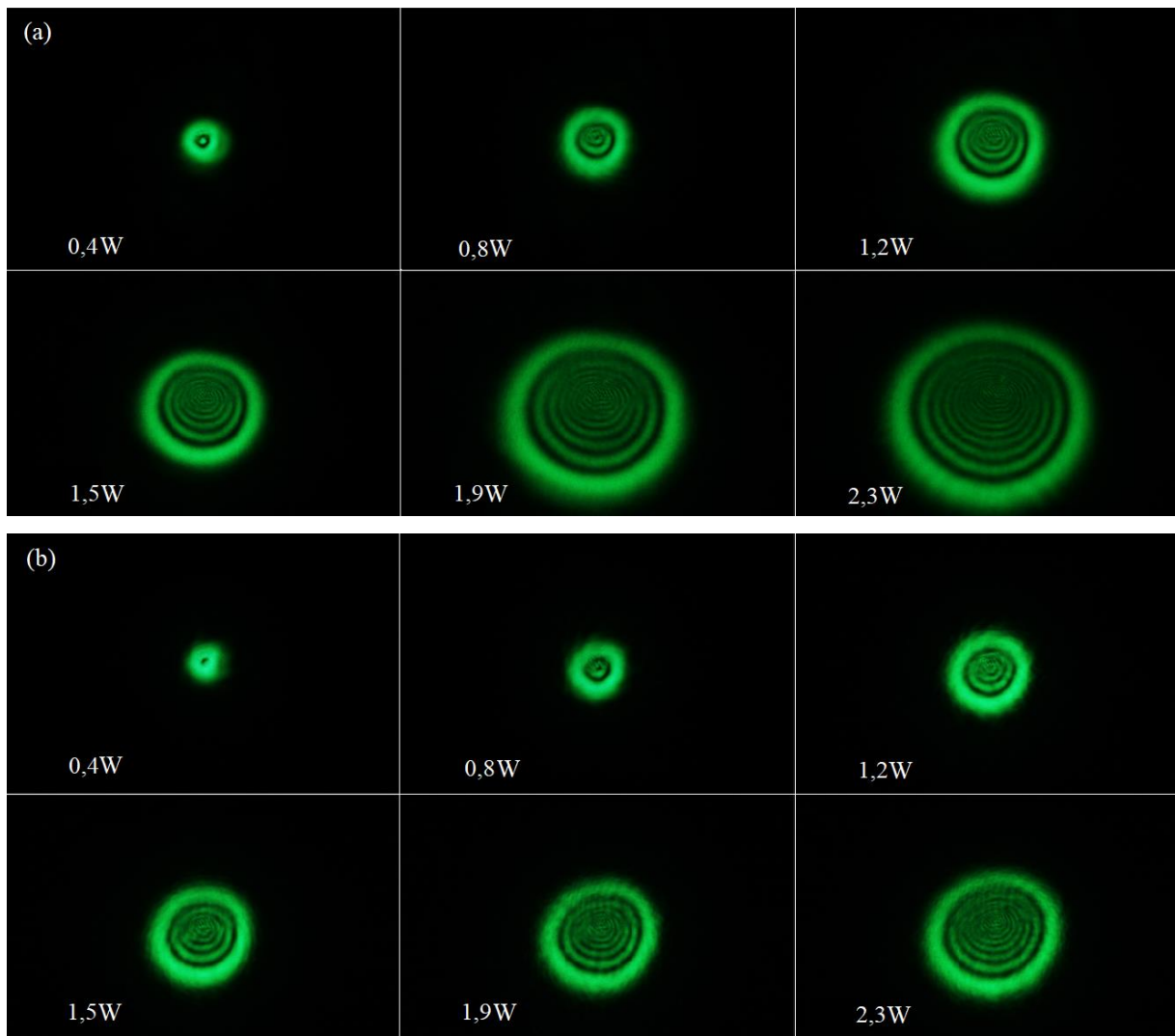
Figura 40 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C13 com concentração de (a) 100% e (b) 60%. A seta azul indica a convecção no nanofluido provocado pelo aquecimento local.



Fonte: A autora.

Para a amostra sintetizada com exposição de 10 minutos sob irradiação do LED de 650 nm (C16), os padrões de difração obtidos para as duas concentrações estão na Figura 41-a e 41-b, respectivamente.

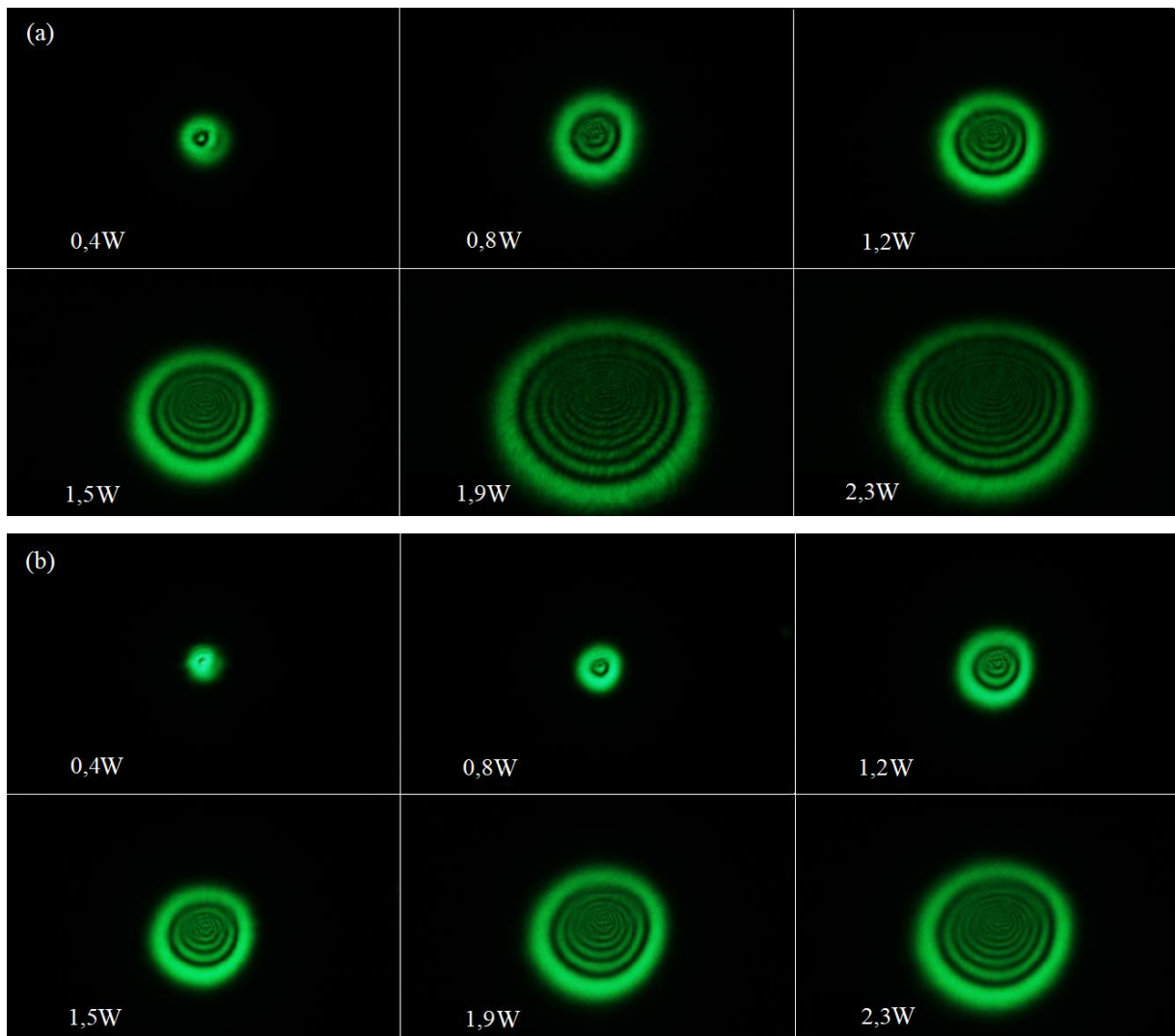
Figura 41 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C16 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

Para a amostra sintetizada com exposição de 120 minutos sob irradiação do LED de 650 nm (C18), os padrões de difração obtidos para as duas concentrações estão na Figura 42-a e 42-b, respectivamente.

Figura 42 - Padrões de anéis com aumento da potência do laser obtidos para amostra C18 com concentração de (a) 100% e (b) 60%.



Fonte: A autora.

As amostras sem diluição apresentaram formação de um número maior de anéis do que no caso das amostras diluídas, para a mesma potência do feixe incidente. Um resultado também observado no trabalho de Sadrolhosseini et al. (2016) em que observaram aumento na formação de anéis em amostras de acordo com o aumento da concentração de nanopartículas em solução. Com a diluição da solução para 60%, a formação de anéis diminuiu e a potência necessária para formação dos anéis foi maior quando comparada com os valores obtidos nas amostras sem diluição. Com a amostra C1 concentrada (100%) a quantidade de anéis que se formaram na potência máxima do laser foi de 16 anéis (Figura 35-a). Quando a amostra foi diluída para 60% da sua concentração (Figura 35-b), a quantidade de anéis formados na potência máxima foi de 12 anéis. Comportamento similar foi observado para todas as amostras

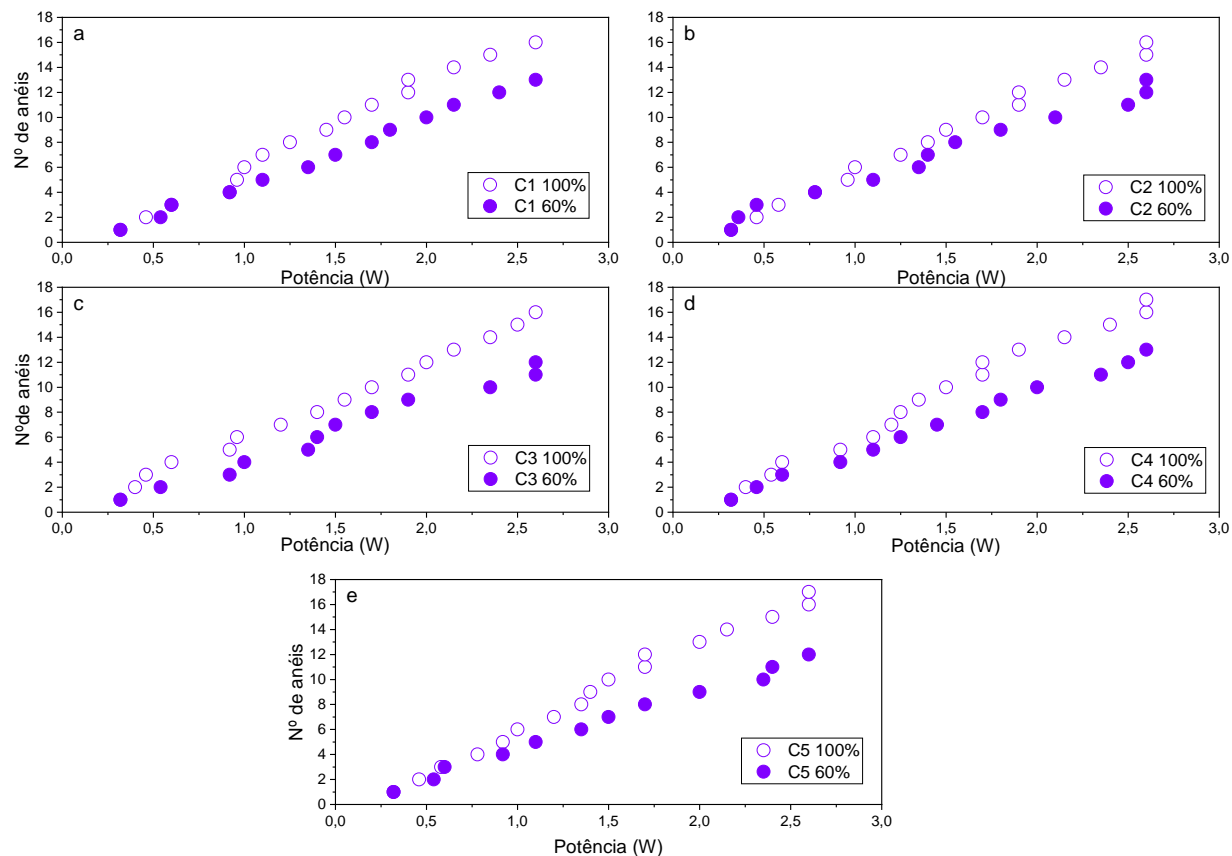
analisadas. Outro fator observado é que para as amostras sintetizadas com LEDs de 530 e 650 nm, a quantidade de anéis cai mesmo nas amostras concentradas quando comparadas com as sintetizadas com LEDs de 395 e 473 nm para a mesma potência de laser incidente. Um comparativo é a amostra C3 que apresenta 16 anéis (Figura 36-a) formados, já para a amostra C8 são 15 anéis (Figura 38-a). No entanto, para as amostras C13 e C18 a quantidade de anéis formados foi de 13 anéis.

Algo comum observado em ambas as concentrações (100 e 60%), foi que a espessura do anel mais externo em cada padrão aumenta com o aumento da potência. Esse comportamento foi observado também por Yang et al. (2020) em estudo do efeito de SSPM em ferrofluido

A resposta óptica não-linear observada em todas as soluções é devido a absorção da radiação incidente pelas AuNPs e posteriormente aquecimento das mesmas, que por consequência resulta em uma convecção não axial caracterizada pela distorção na forma dos anéis à medida que a potência do laser é elevada, aumentando a temperatura e modificando o perfil do índice de refração local no fluido.

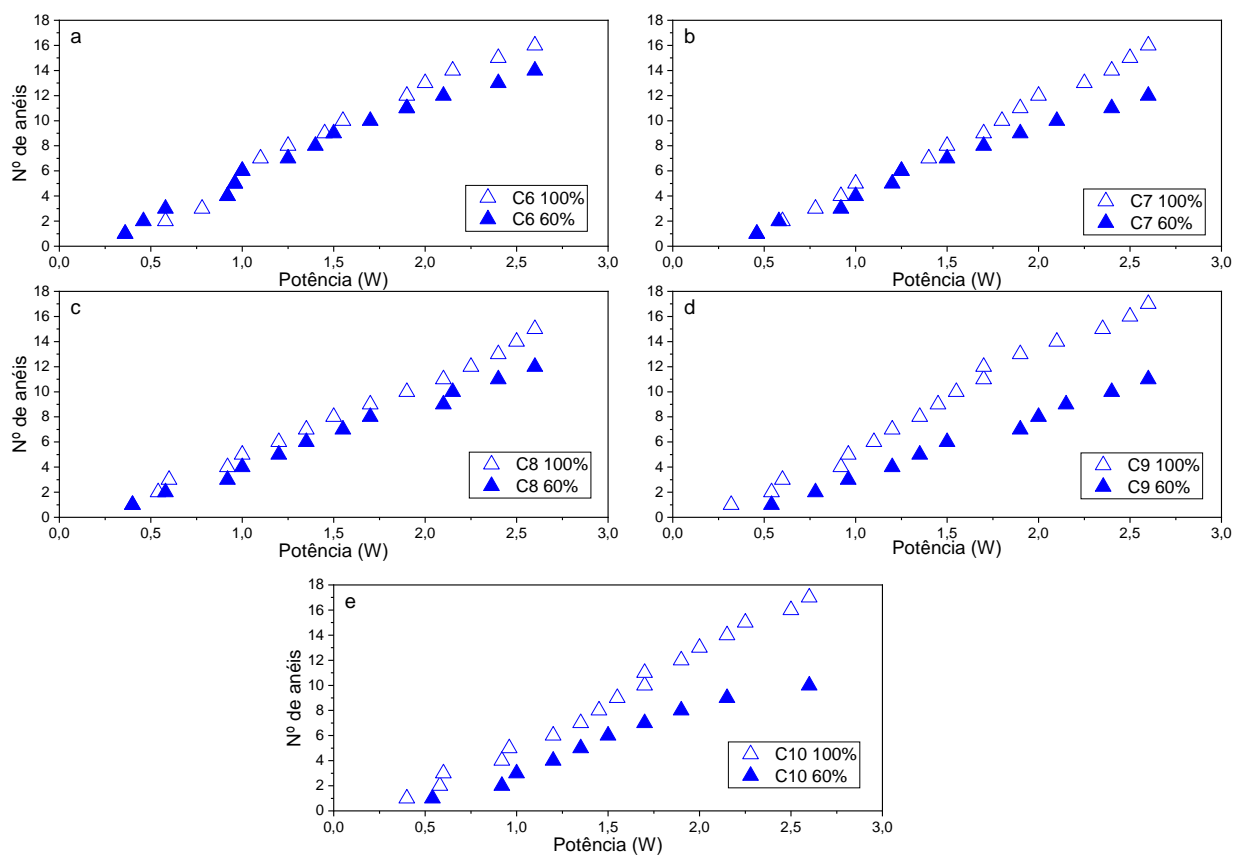
A fim de avaliar melhor a influência da diluição das soluções, foram feitos gráficos do número de anéis em função da potência nas duas diluições para cada uma das 20 amostras preparadas pela síntese fotoquímica e que são apresentados nas Figuras 43-46 abaixo.

Figura 43 – Gráficos dos números de anéis formados em função da potência do laser de excitação das amostras obtidas pela síntese fotoquímica com LED 395 nm. As amostras com concentração de 100% são representadas pelos círculos vazados e as amostras com 60% de concentração são representadas pelos círculos cheios.



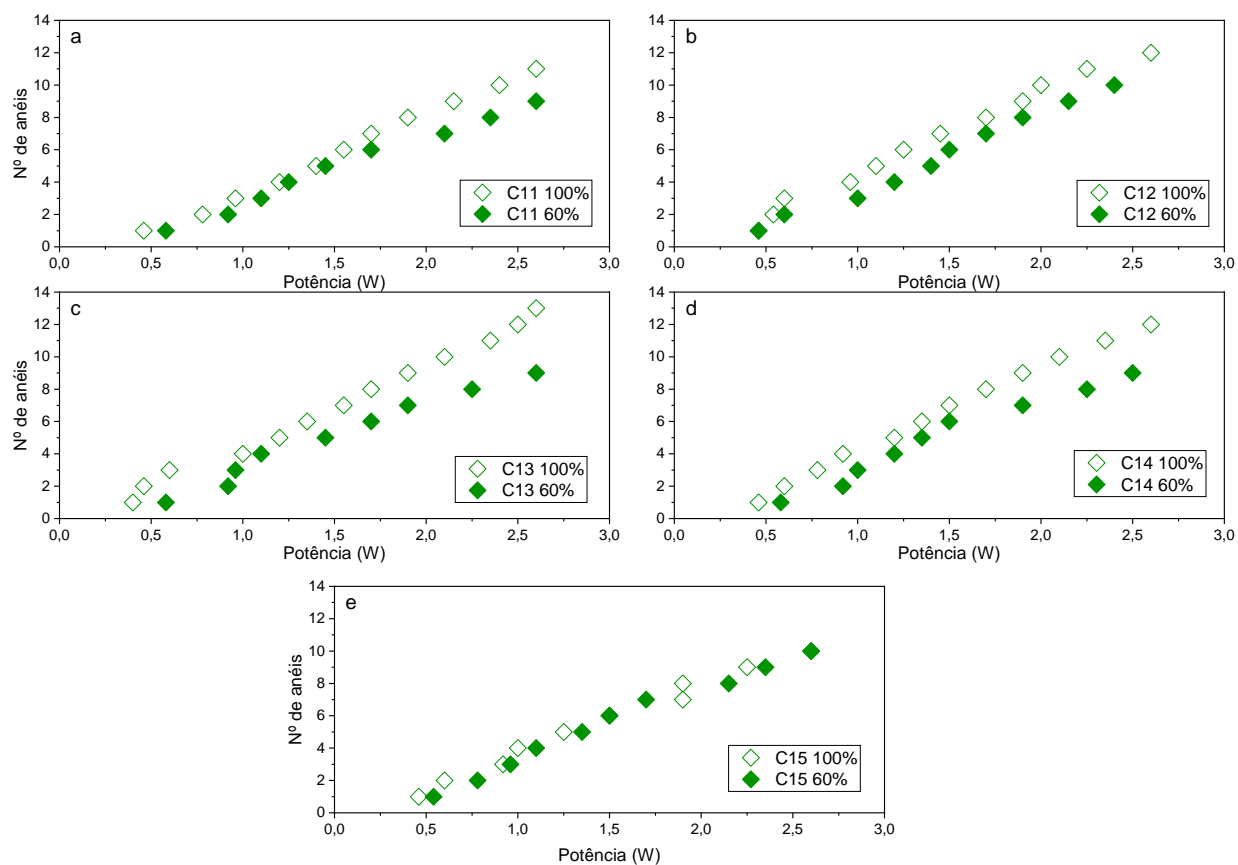
Fonte: A autora.

Figura 44 – Gráficos dos números de anéis formados em função da potência do laser de excitação das amostras obtidas pela síntese fotoquímica com LED 473 nm. As amostras com concentração de 100% são representadas pelos triângulos vazados e as amostras com 60% de concentração são representadas pelos triângulos cheios.



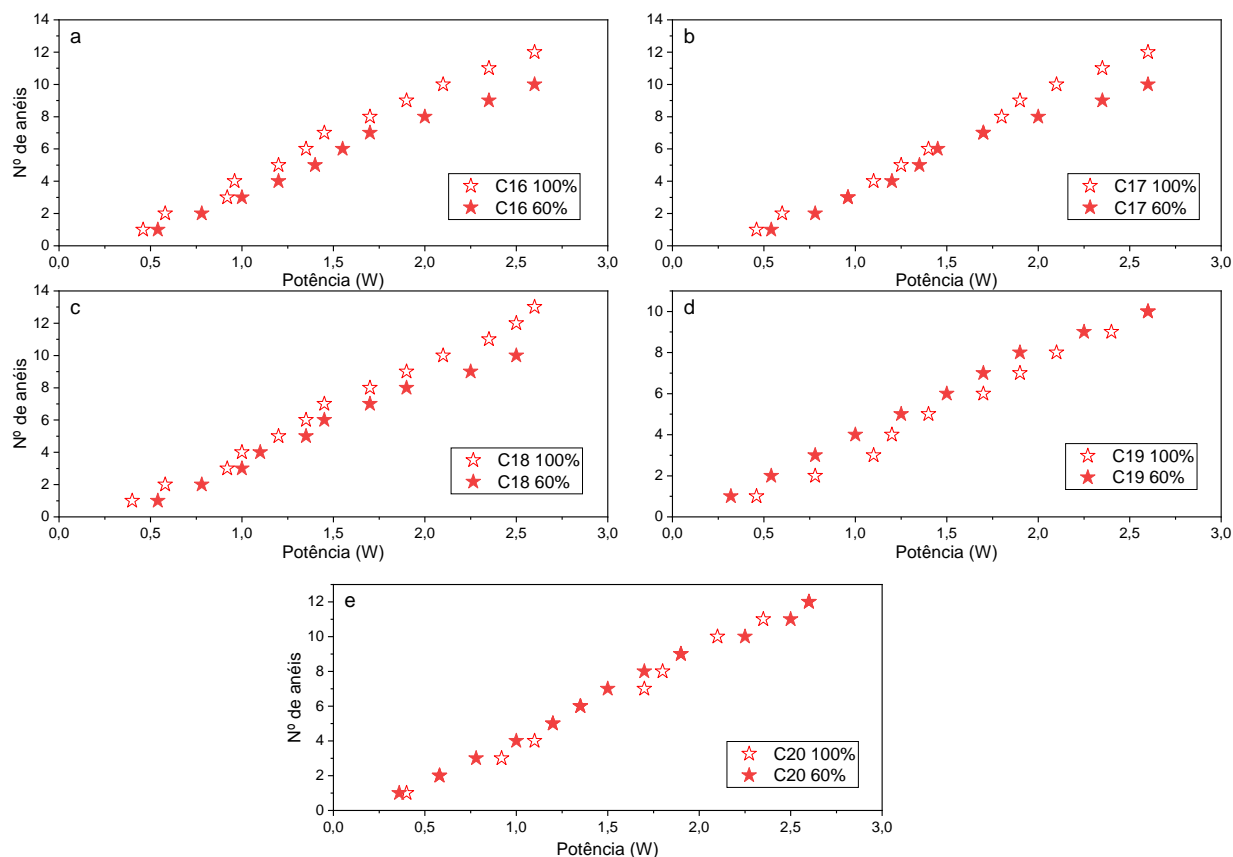
Fonte: A autora.

Figura 45 – Gráficos dos números de anéis formados em função da potência do laser de excitação das amostras obtidas pela síntese fotoquímica com LED 530 nm. As amostras com concentração de 100% são representadas pelos losangos vazados e as amostras com 60% de concentração são representadas pelos losangos cheios.



Fonte: A autora.

Figura 46 – Gráficos dos números de anéis formados em função da potência do laser de excitação das amostras obtidas pela síntese fotoquímica com LED 650 nm. As amostras com concentração de 100% são representadas pelas estrelas vazadas e as amostras com 60% de concentração são representadas por estrelas cheias.



Fonte: A autora.

Com os dados de formações de anéis em função da potência em ambas as concentrações para todas as amostras mais claro observar a diminuição na formação de anéis com a diluição das soluções. Para as amostras obtidas pela iluminação do LED 395 nm, a diminuição na concentração exigiu um aumento na potência para que os anéis pudessem ser formados no anteparo. Para as soluções obtidas por exposição ao LED de 473 nm, a diferença entre a formação de anéis nas duas concentrações já foi menor, porém, ainda significativa, principalmente nas amostras C9 que para concentração de 100% apresentou máximo de 17 anéis e que com a diluição apresentou apenas 11 (Figura 44-d), e a amostra C10 igualmente apresentou máximo de 17 anéis quando na sua concentração 100% e com a diluição o número máximo de anéis formados foi 10 (Figura 44-e). Já para as amostras obtidas pelas sínteses com exposição aos LEDs de 530 e 650 nm, respectivamente, a diferença no aparecimento de anéis

com diminuição da concentração foi menor. Para estas amostras, tanto para as amostras concentradas quanto para as com diluição, a potência necessária para o aparecimento da mesma quantidade de anéis quase não difere. As Figuras 45-e e Figura 46-e ilustram muito bem esse comportamento. Uma hipótese para explicar esse efeito é que nessas soluções mesmo com a diluição, a presença de aglomerados de partículas como observados nas micrografias nas Figuras 30 e 31 ainda se faz significativamente presente, resultando em pouca alteração na resposta óptica destas amostras. A diluição de amostras demonstrou que para as soluções obtidas por irradiação com LEDs de 395 nm e 473 nm a potência do laser foi maior para produzir a mesma quantidade de anéis de difração das mesmas amostras quando não diluídas.

Ribeiro et. al (2019) observaram também diminuição na formação de anéis de difração com a diluição de refrigerantes e suco de uva com água. Esses resultados corroboram para o fato que o efeito de SSPM é proporcional à concentração das amostras. Amostras com maior concentração necessitam de menor potência para aparecimento dos anéis de difração, como foi observado na formação de anéis nas Figuras 35- 42 e explicitadas nas comparações entre cada amostra nos gráficos das Figuras 43 - 46.

4.2.3 Cálculo do índice de refração não-linear

A equação (2.100) da seção 2.8 do Capítulo 2 apresenta uma relação linear entre o número de anéis e a potência, dessa forma foi possível determinar o índice de refração não-linear através da curva de ajuste do gráfico do número de anéis pela potência, em que podemos estimar uma constante de proporcionalidade C entre o número de anéis formados e a potência do laser, escrita como:

$$C = \frac{2n_2 L_{ef} T_{ef}}{\pi \omega_0^2 \lambda} \quad , \quad (4.2)$$

onde C corresponde ao ajuste linear dos gráficos apresentados nas Figuras 4.24-4.27 e assim, isolando n_2 podemos obter o índice de refração não-linear das amostras caracterizadas pelo efeito de SSPM:

$$n_2 = \frac{\pi \lambda \omega_0^2}{2L_{ef} T_{ef}} C \quad . \quad (4.3)$$

Para o cálculo de L_{ef} , foram utilizados dados de intensidade integrada para obtenção da absorção máxima dos picos de absorção das amostras obtidas pelos espectros de UV-Vis e

inseridos na equação (2.95) e o coeficiente de transmitância efetivo $T_{ef} = 0,963$ foi obtido com a equação (2.101) com valores do índice de refração da cubeta ($n_c \approx 1,461$) e do índice de refração linear das amostras ($n_0 = 1,332 \pm 0,002$) medido utilizando refratômetro, o qual foi o mesmo para todas as amostras. Os valores de α , L_{ef} e de dn/dT para equação (4.3) de n_2 são apresentados na Tabela 4. O coeficiente termo-óptico negativo indica a formação de uma lente térmica divergente, originando um efeito de desfocalização (*self-defocusing*).

Tabela 5 - Valores de absorção linear, L_{ef} , T_{ef} e do coeficiente termo-óptico das amostras obtidas pela síntese fotoquímica.

Amostra	α (m ⁻¹)	L_{ef} (×10 ⁻⁶ m)	dn/dT (×10 ⁻⁴ °C ⁻¹)
C1	38,82	6,30	-1,87 ± 0,03
C2	99,98	9,39	-1,87 ± 0,03
C3	103,96	9,65	-1,82 ± 0,03
C4	110,12	10,07	-1,874 ± 0,03
C5	120,52	10,83	-1,77 ± 0,04
C6	26,74	5,86	-1,87 ± 0,01
C7	35,02	6,16	-1,80 ± 0,04
C8	82,58	8,35	-1,74 ± 0,03
C9	104,04	9,65	-1,81 ± 0,02
C10	102,78	9,57	-1,97 ± 0,02
C11	13,64	5,41	-1,73 ± 0,06
C12	25,7	5,82	-1,62 ± 0,07
C13	45,8	6,58	-1,66 ± 0,06
C14	81,24	8,28	-1,74 ± 0,05
C15	87,26	8,61	-1,79 ± 0,02
C16	13,54	5,41	-1,85 ± 0,03
C17	23,36	5,74	-1,66 ± 0,02
C18	54,22	6,94	-1,78 ± 0,02
C19	73,68	7,87	-1,68 ± 0,03
C20	85,94	8,54	-1,97 ± 0,01

Fonte: A autora.

A média dos valores para dn/dT das amostras obtidas foi de $-1,84 \times 10^{-4} \pm 0,04$ °C⁻¹ para as amostras obtidas por irradiação 395 nm, $-1,83 \times 10^{-4} \pm 0,08$ °C⁻¹ para as amostras obtidas com

o LED 473 nm, $-1,71 \times 10^{-4} \pm 0,06 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras obtidas com o LED 530 nm e $-1,79 \times 10^{-4} \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras obtidas com o LED 650 nm. Os valores indicam maior eficiência térmica na variação do índice de refração não-linear das amostras obtidas pela síntese utilizando comprimento de onda de 395 nm.

A partir dos dados da Tabela 4, foram obtidos valores para o cálculo do índice de refração não-linear n_2 de acordo com a equação (4.3) para todas as amostras com concentração de 100% e estão expressos na Tabela 5.

Tabela 6 - Valores do índice de refração não-linear das amostras com concentração de 100%.

Amostra	$n_2 (\times 10^{-13} \text{m}^2/\text{W})$
C1	$-10,41 \pm 0,03$
C2	$-6,37 \pm 0,01$
C3	$-5,99 \pm 0,01$
C4	$-6,32 \pm 0,01$
C5	$-5,99 \pm 0,01$
C6	$-11,35 \pm 0,04$
C7	$-10,55 \pm 0,01$
C8	$-6,75 \pm 0,01$
C9	$-7,13 \pm 0,02$
C10	$-7,32 \pm 0,01$
C11	$-8,48 \pm 0,01$
C12	$-8,25 \pm 0,02$
C13	$-7,28 \pm 0,01$
C14	$-5,88 \pm 0,01$
C15	$-4,59 \pm 0,01$
C16	$-9,13 \pm 0,02$
C17	$-8,74 \pm 0,02$
C18	$-7,31 \pm 0,01$
C19	$-5,16 \pm 0,01$
C20	$-5,73 \pm 0,01$

Fonte: A autora.

O índice de refração não-linear medido pela técnica de SSPM apresentou magnitudes na ordem de $10^{-12} \sim \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{W}$, como também observado por Shahriari, Yunus e Saion (2010) para AuNPs recobertas com PVP. Para a maioria dos líquidos, o índice de refração local diminui com o aumento da temperatura, resultando em uma alteração no índice de refração local da solução. No caso da irradiação com laser CW com comprimento de onda 530 nm, o calor é efetivamente produzido pela absorção de radiação incidente, já que a energia dos fótons incidentes é próxima da LSPR das AuNPs (GOVOROV et al., 2006). Os resultados fornecidos pela Figura 47 colocam que o tamanho desempenha um papel importante no processo fototérmico. As partículas com tamanhos de $\sim 13 \text{ nm}$ e $\sim 17 \text{ nm}$ (Figura 47-a) apresentam um valor de n_2 quase constante, assim como as partículas com tamanhos $\sim 22 \text{ nm}$ (Figura 47-b). Já as com tamanhos superiores a $\sim 40 \text{ nm}$ (Figura 47-c e 47-d), apresentam um decréscimo de n_2 à medida que os tamanhos de partículas aumentam. Esse comportamento pode ser explicado através da Teoria de Mie, uma vez que a seção de extinção das partículas até 40 nm é praticamente igual à absorção (como apresentado na seção 2.4.2), o que permite a geração de calor na superfície das AuNPs e conseqüentemente transferência da energia térmica para o fluido. Já para as amostras que apresentam tamanhos $> 100 \text{ nm}$ pelo DLS (C6, C11 e C16), os valores de n_2 observados se devem possivelmente pela aglomeração das AuNPs, uma vez que os tamanhos dessas partículas quando observadas pelo MET (Figura 30-b, 30-c e 30-d) foram menores, mas ainda é possível observa maior aglomeração de partículas à medida que o comprimento de onda utilizado na síntese foi aumentado, como apresentado valores de FWHM da Figura 23. Na seção 2.5 do Capítulo 2, é apresentado que o aquecimento na superfície das AuNPs pode ser amplificado quando considerado um conjunto de partículas, isso porque o fluxo de calor de cada partícula individual se soma as demais partículas, o que pode explicar o maior valor de n_2 para essas amostras quando comparada as mesmas sintetizadas nos mesmos comprimentos de onda (473, 530 e 650 nm, respectivamente).

Posteriormente, optou-se por avaliar o efeito da diluição das amostras na resposta óptica não-linear nas soluções obtidas pela síntese fotoquímica pelos dados obtidos pela seção 4.2.2. Os valores obtidos para cálculo do índice de refração não-linear n_2 de acordo com a equação (4.3) para todas as amostras com concentração de 60% são apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 - Valores do índice de refração não-linear das amostras com concentração de 60%.

Amostra	$n_2 (\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{W})$
C1_60	-7,91 ± 0,01
C2_60	-4,64 ± 0,01
C3_60	-4,61 ± 0,02
C4_60	-4,70 ± 0,01
C5_60	-4,01 ± 0,01
C6_60	-9,43 ± 0,03
C7_60	-7,94 ± 0,02
C8_60	-5,67 ± 0,01
C9_60	-4,74 ± 0,01
C10_60	-4,74 ± 0,02
C11_60	-6,95 ± 0,02
C12_60	-7,67 ± 0,02
C13_60	-5,76 ± 0,03
C14_60	-4,80 ± 0,03
C15_60	-4,74 ± 0,02
C16_60	-7,84 ± 0,03
C17_60	-7,32 ± 0,03
C18_60	-6,43 ± 0,02
C19_60	-4,85 ± 0,01
C20_60	-5,36 ± 0,01

Fonte: A autora.

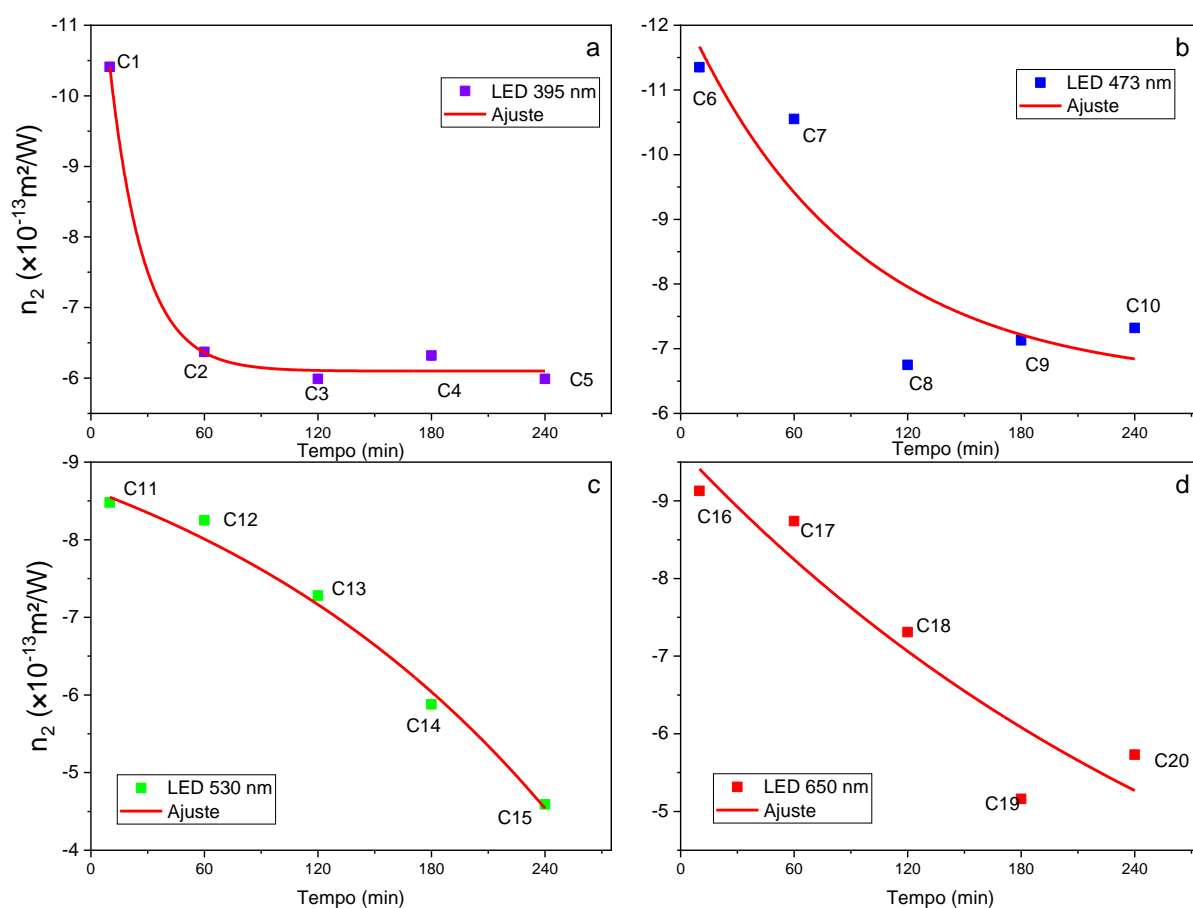
A quantidade de partículas presentes na solução coloidal afeta diretamente esse processo de absorção e transferência de calor das partículas para o meio, de forma que quanto maior for a fração volumétrica de partículas, maior será o efeito de absorção e transferência de energia térmica das NPs para o fluido, como observados pelos dados presentes nas Tabelas 5 e 6.

O índice de refração não-linear das amostras diluídas apresentou um decréscimo em comparação com as amostras sem diluição, resultado da menor presença de NPs em solução, uma vez que isso afeta diretamente a absorção de luz pelas partículas e consequentemente os efeitos ópticos e térmicos induzidos pela radiação incidente, resultado que também foi

observado no trabalho de Gamernyk et al. (2015), onde observaram dependência do índice de refração não-linear com a concentração das partículas de soluções coloidais de nanopartículas de ouro revestidas com um invólucro polimérico.

Na Figura 47 apresentados gráficos comparativos com os valores de índice de refração não-linear obtidos na Tabelas 5. As cores são referentes a cada comprimento de onda utilizado na síntese das amostras, como apresentado na seção 4.1.

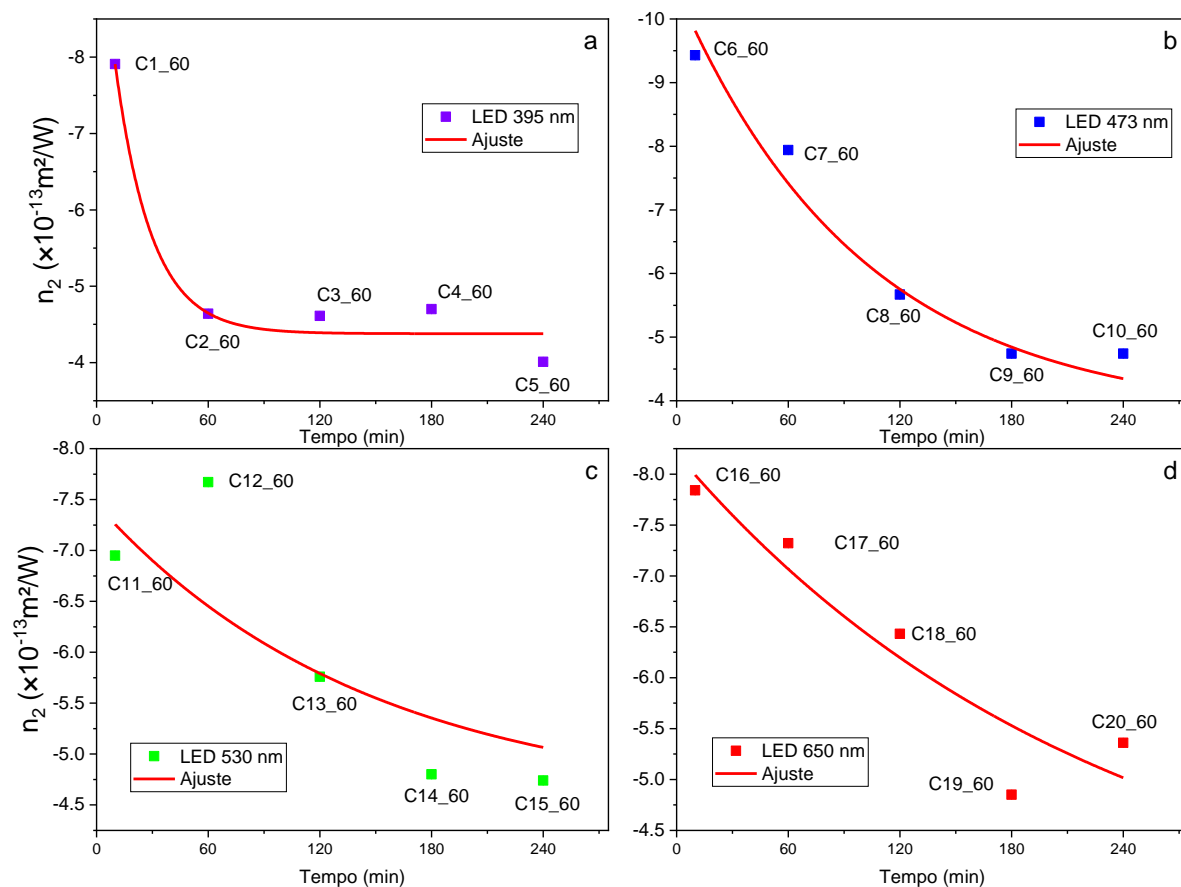
Figura 47 – Índice de refração não-linear de amostras obtidas pela técnica de SSPM com concentração de 100% através da técnica de SSPM nas amostras obtidas pela síntese fotoquímica por (a) iluminação LED 395 nm; (b) iluminação LED 473 nm; (c) iluminação LED 530 nm e (a) iluminação LED 650 nm.



Fonte: A autora.

Na Figura 48 apresentados gráficos comparativos com os valores de índice de refração não-linear obtidos na Tabelas 6.

Figura 48 – Índice de refração não-linear obtidos pela técnica de SSPM com laser CW 530 nm das amostras com concentração de 60% obtidas pela síntese fotoquímica por (a) iluminação LED 395 nm; (b) iluminação LED 473 nm; (c) iluminação LED 530 nm e (a) iluminação LED 650 nm



Fonte: A autora.

Os ajustes realizados nos gráficos das Figuras 48 e 49 foram através de uma função de decaimento exponencial para entender a evolução dos valores de n_2 com a variação das concentrações. Como observado, o efeito não-linear de terceira ordem é afetado diretamente pela concentração das partículas presentes no fluido. Com a diluição da solução, todas as amostras apresentaram diminuição nos valores de n_2 , como era esperado uma vez que a diminuição na formação de número de anéis foi observada com a diminuição da concentração dos nanofluidos. As amostras obtidas por irradiação de LED UV (395 nm) e LED azul (473 nm) são as mais afetadas com a diluição tendo um decréscimo de uma ordem de magnitude nos seus valores (indo de 10^{-12} para $10^{-13} \text{ m}^2/\text{W}$) nas amostras obtidas por 10 minutos em exposição. A hipótese para esse resultado é de que as soluções obtidas por comprimentos de onda maiores apresentam maior aglomeração, como indicam as micrografias nas Figuras 30 e 31, e assim a diluição das soluções ainda permite a presença de aglomerados de partículas que contribuem

para a difusão de calor dentro do fluido e conseqüentemente no índice de refração não-linear. Com base na caracterização das partículas obtidas, pode-se propor para as soluções concentradas, existe uma maior transferência de energia das NPs para o meio, aumentando a temperatura local. Quando a solução sofre diluição, a quantidade de partículas disponíveis para interação diminui e conseqüentemente a mudança de temperatura é menor, refletindo na atenuação de n_2 . Esse resultado do efeito de concentração também é observado no trabalho de Zamiri et al. (2012) onde estudaram os efeitos fototérmicos de adição de nanopartículas de prata em óleo de palma e para diferentes concentrações do coloide através do efeito de SSPM e também observaram o aumento do índice de refração não-linear com o aumento da concentração de partículas presentes na solução.

Alencar et al. (2006) verificaram que o número de anéis observados para o óleo de rícino puro em comparação com o óleo dopado com AuNPs aumenta quando comparado com o óleo sem adição das partículas. Como o efeito SSPM depende da intensidade do laser e do n_2 do meio, o maior número de anéis observados para o sistema coloidal indica que o n_2 do óleo de rícino é altamente potencializado pela presença de AuNPs. Esse resultado indica que a presença de AuNPs na solução melhora a resposta óptica não-linear do meio. A não-linearidade apresentada pelas AuNPs nas soluções obtidas pela síntese fotoquímica são de ordem térmica, uma vez que a utilização de um laser CW foi o responsável pelos aparecimentos dos padrões de anéis. Souza et al. (2006) atribuem a melhora na resposta óptica não-linear de soluções coloidais devido ao dn/dT da NP que contribui para aumento do dn/dT do meio, como foi observado neste trabalho também.

Diante dos resultados obtidos, é possível afirmar que as AuNPs presentes nas soluções absorvem a luz incidente e aquecem, transferindo parte do calor para o meio ao qual estão imersas. O aquecimento provoca uma mudança no índice de refração local devido a mudança na densidade do líquido pelo efeito de convecção, resultando na variação do índice de refração não-linear. A variação local de temperatura permite também uma mudança na fase da onda incidente, permitindo que o efeito de SSPM seja utilizado para avaliar o efeito térmico-óptico das amostras preparadas pela síntese fotoquímica.

Apesar da simplicidade apresentada na equação (4.3) para estimativa de n_2 , é necessário tomar cuidado, uma vez que o coeficiente angular da relação do número de anéis e da potência depende fortemente da posição média em relação ao plano focal e, se essa relação não for conhecida com precisão, o valor de n_2 será calculado erroneamente (NASCIMENTO et al., 2006).

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

As sínteses utilizando excitação por meio de LEDs com comprimentos de onda de 385 nm, 473 nm, 530 nm e 650 nm mostraram-se efetivas na produção de AuNPs. A evolução temporal da exposição demonstrou que com o aumento no tempo de exposição as bandas de absorção LSPR das amostras obtidas pela exposição aos comprimentos de onda de 395 nm e 473 nm tiveram um deslocamento para o azul, o que corresponde a uma diminuição no tamanho das partículas, também apontada pelos resultados do DLS. Já as obtidas pelos comprimentos de onda de 530 e 650 nm apresentaram menor evolução da banda de absorção LSPR quando comparadas as expostas a comprimentos de onda mais curtos, indicando um maior tempo necessário para formação e crescimento das NPs. Isso indica que a energia fornecida pelos LED de 395 e 473 nm fornecem maior energia para ativação de íons em solução e formação de AuNPs mais rapidamente. Essa velocidade na formação das AuNPs favorece a formação de NPs mais estáveis e com menor agregação, além de formato mais próximo do esférico, como foi observado pelas micrografias obtidas pelo MET. Assim, podemos concluir com que o uso de LEDs comerciais de comprimento de onda de 395 nm é eficaz na produção de AuNPs monodispersas e com baixa aglomeração quando comparadas as obtidas com comprimentos de onda maiores. A vantagem no uso de LEDs se provou benéfica para controle na síntese de nanofluidos plasmônicos.

As curvas cinéticas de nucleação e crescimento caracterizadas pelos picos de absorbância LSPR dos nanofluidos obtidos pela síntese fotoquímica se comportou como o modelo sigmoidal proposto por Finke e Watzy (1997), indicando que o processo de nucleação é mais rápido quanto maior for a energia fornecida para a solução durante a redução do sal de ouro.

As medidas do índice de refração linear através do refratômetro de Abbe não indicou mudança nos valores para os nanofluidos obtidos por síntese fotoquímica nos quatro comprimentos de onda selecionados. Mas para obtenção do coeficiente termo-óptico observou-se uma variação entre as amostras obtidas, onde as sintetizadas com exposição de 395 nm tiveram um valor maior do que as obtidas por 473, 530 e 650 nm, indicando maior resposta termo-óptica. Esse comportamento está relacionado aos maiores valores de absorção óptica também medidos para estas amostras (Tabela 4), resultando em maior absorção da radiação incidente e conseqüentemente maior transferência de calor para o meio ao redor.

A obtenção dos valores de n_2 a partir da equação (4.3) se mostrou eficaz e simples quando comparada a outras técnicas como Z-scan, em que é necessário um arranjo experimental mais complexo. Os dados obtidos forneceram informações concisas a respeito da influência de forma, tamanho e concentração das AuNPs em solução para resposta óptica não-linear dos fluidos obtidos pela síntese fotoquímica. A variação maior nos valores de n_2 para a diluição das amostras obtidas pela irradiação de LED 395 nm aponta que fluidos produzidos com esse comprimento de onda podem ser mais facilmente modulados opticamente do que os obtidos em comprimentos de onda maiores.

Através dos resultados obtidos pela caracterização fototérmica empregada neste trabalho é possível concluir que a melhora na resposta óptica com a obtenção de AuNPs a partir de uma rota de síntese simples e rápida proporciona uma nova ferramenta para obtenção de nanofluidos para as mais diversas aplicações.

Importante frisar que neste trabalho a abordagem adotada foi puramente clássica. Em nossos resultados, observamos uma melhora significativa na resposta não-linear devido a variação de concentração e tamanho menor das AuNPs obtidas pelo método fotoquímico, o qual permite uma seleção mais apurada do tamanho e distribuição de partículas e evidenciando a importância desses parâmetros para uma melhora na resposta óptica não-linear de um nanofluido.

Capítulo 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese fotoquímica aplicada ao método de Turkevich se mostrou eficaz no controle de tamanho e forma das AuNPs obtidas através da energia fornecida para a síntese. A obtenção de nanopartículas por esta rota de síntese pode ser melhor investigada com técnicas *in situ* para compreender os mecanismos fundamentais e espécimes envolvidos na obtenção das AuNPs. Essa seria uma importante ferramenta para entendimento dos processos de nucleação e crescimento, essenciais para entendimento da formação e estabilização das NPs pelo método fotoquímico, uma vez que por limitações técnicas não conseguimos fazer a avaliação de tamanho de partícula por imagem logo após a síntese.

A ampliação do uso de luz para obter NPs de outros metais nobres ou mesmo de AuNPs utilizando outro fotossensibilizador é de grande interesse, principalmente focando na utilização de reagentes verdes, uma vez a preocupação com a obtenção de produtos tecnológicos com menor impacto ambiental se faz cada vez mais necessária.

A técnica de SSPM devido a sua simplicidade pode ser empregada para avaliação de concentração de NPs presentes na água, por exemplo, uma vez que atualmente devido ao aumento do emprego de NPs na indústria tecnológica, a contaminação por esses materiais tem se verificado um problema ambiental, como pode é apresentado nos trabalhos de Howard (2009) e Goodwin Jr. et al. (2018). Como demonstrado neste trabalho, mesmo através de diluição, o comportamento óptico não-linear pode ser aferido em amostras contendo diferentes concentrações de NPs.

A caracterização fototérmica de AuNPs em outras geometrias pela técnica de SSPM pode ser investigada para melhor validação dos resultados obtidos. Como apresentado na seção 2.5 do Capítulo 2, estudos utilizando simulação computacional apontam a alteração na distribuição de temperatura em uma nanopartícula à medida que sua forma é alterada. A avaliação do comportamento óptico não-linear utilizando a técnica de SSPM pode contribuir com a compreensão da geração de calor em NPs de um mesmo material, mas em diferentes formatos devido à absorção óptica.

Um parâmetro importante que pode ser avaliado nos nanofluidos produzidos é a difusividade térmica. A técnica amplamente empregada para a medição da difusividade térmica em nanofluidos é a espectroscopia de lente térmica (LT), uma abordagem altamente sensível frequentemente utilizada na determinação da difusividade térmica em líquidos. A obtenção dos

valores de difusividade térmica dos nanofluidos pode proporcionar uma compreensão mais aprofundada da taxa de geração de calor decorrente da absorção óptica das nanopartículas em suspensão, permitindo estabelecer correlações com seu impacto sobre o comportamento óptico não linear caracterizado neste estudo por meio da SSPM.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, M. A. R.C.; NASCIMENTO, C. M.; CHÁVEZ-CERDA, S.; DA SILVA, M. G. A.; MENEGHETTI, M. R.; HICKMANN, J. M. Large spatial self-phase modulation in castor oil enhanced by gold nanoparticles. **In: Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications V. SPIE**, p. 25-32, 2006.
- AL-HAMDANI, A. H.; A MADLOOL, R.; ABDULAZEEZ, N. Z. Effect of gold nanoparticle size on the linear and nonlinear optical properties. **In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing**, 2020.
- AMENDOLA, V.; PILOT, R.; FRASCONI, M.; MARAGO, O. M.; IATÌ, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal Physics: Condensate Matter**, v. 29, n. 20, p. 203002, 2017.
- AMJAD, M.; RAZA, G.; XIN, Y.; PERVAIZ, S.; XU, J.; DU, X.; WEN, D. Volumetric solar heating and steam generation via gold nanofluids. **Applied Energy**, v. 206, p. 393-400, 2017.
- BAESSO, M. L.; PEREIRA, J. R. D.; BENTO, A. C.; PALANGANA, A. J.; MANSANARES, A. M.; EVANGELISTA, L. R. Thermal lens spectrometry to study complex fluids. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n.4, 1998.
- BAFFOU, G.; QUIDANT, R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. **Laser & Photonics Reviews**, v. 7, n. 2, p. 171-187, 2013.
- BAFFOU, G.; QUIDANT, R.; GIRARD, C. Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 15, 2009.
- BENTEA, L.; WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Sigmoidal Nucleation Growth Curves Across Nature Fit By the Finke-Watzky Model of Slow Continuous Nucleation and Autocatalytic Growth: Explicit Formulas fo the Lag and Growth Times Plus Other Key Insights. **Journal Physics Chemistry C**. 121, 5302-5312, (2017).
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential—what they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.
- BHUI, D. K.; BAR, H; SARKAR, P.; SAHOO, G. P.; PRASAD DE, S.; MISRA, A. Synthesis and UV–vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 145, p. 33–37, 2009.
- BOHREN, D. R. H. C. F. Absorption and scattering of light by small particles. [S.l.]: **Wiley-VCH**, p. 83-101, 1998.
- BURGOLD, S.; FILSER, S.; DOROSTKAR, M. M.; SCHMIDT, B.; HERMS, J. In vivo imaging reveals sigmoidal growth kinetic of β -amyloid plaques. **Acta Neuropathologica Communications**, v. 2, p. 1-11, 2014.
- COURROL, L. C.; SILVA, F. R. de O.; GOMES, L. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 305, p. 54–57, 2007.
- CUNHA, P. H. C. Óptica Gaussiana. *In*: COURTEILLE, Ph.W. **Eletromagnetismo Avançado**. Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo – IFSC., 2020. Disponível em: <https://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material20202%207600035%20Eletroavancado/TeachingMain7600035.htm>. Acesso em: Setembro de 2023.

- DENG, L.; HE, K.; ZHOU, T.; LI, C. Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent Gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 7, n. 8, p. 409, 2005.
- EUTIS, S.; HSU, Hsan-Yin; EL-SAYED, M. A. Gold Nanoparticle Formation from Photochemical Reduction of Au³⁺ by Continuous Excitation in Colloidal Solutions. A Proposed Molecular Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B Letters**, v. 109, 4811-4815, 2005.
- DONG, S-A; ZHOU, S-P. Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles. **Materials Science and Engineering B**. v. 140, p. 153–159, 2007.
- DOYEN, M.; BARTIK, K.; BRUYLANTS, G. UV-Vis and NMR Study of the Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Reduction: Observation of Goldcitrate Aggregates. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 399, 1–5, 2013.
- FARADAY, M. "The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light". **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, 147: 145–181, 1857.
- FILIPPONI, L.; SUTHERLAND, D. **Nanotechnologies: principles, applications, implications and hands-on activities – a compendium for educators**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012.
- GAMERNYK, R. V.; MALYNYCH, S. Z.; PERIV, M. V.; ZAICHENKO, O. S.; SHEVCHUK, O. M.; DACYUK, Y. R. Nonlinear Refraction of Gold Nanoparticles Suspended in Water. **Журнал нано-и электронной физики**, v. 7, n. 3, p. 03030-03030, 2015.
- GAO, Y.; KONG, D. Nonlinear optical response of noble metal nanoparticles. **Laser Technology and its Applications**, p. 43, 2019.
- GOVOROV, A. O.; RICHARDSON, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 30-38, 2007.
- GOVOROV, A. O.; ZHANG, W.; SKEINI, T.; RICHARDSON, H.; LEE, J.; KOTOV, N. A. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. **Nanoscale Research Letters**, Springer-Verlag, v. 1, n. 1, p. 84–90, 2006.
- GRASSESCHI, D.; DOS SANTOS, D. P. Nanomateriais Plasmônicos: Parte I. Fundamentos da Espectroscopia de Nanopartículas e sua Relação com o Efeitos SERS. **Química Nova**, v. 43, No. 10, 1463-1481, 2020.
- GOODWIN JR, D. G.; ADELEYE, A. S.; SUNG, L.; HO, K. T.; BURGESS, R. M.; PETERSEN, E. J. Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 8, p. 4491-4513, 2018.
- HORVATH, H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, 110, p. 787–799, 2009.
- HOWARD, A. On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 1, p. 135-142, 2010.
- HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 89-96, 2008.

- HUA, Y.; CHANDRA, K.; DAM, D. H. M.; WIEDERRECHT, G. P.; ODOM, T. W. Shape-dependent nonlinear optical properties of anisotropic gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 24, p. 4904-4908, 2015.
- JAIN, S.; HIRST, D. G.; O'SULLIVAN, J. M. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy. **The British Journal of Radiology**, 85, p. 101-113, 2012.
- JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. 3rd Ed. ISBN 0-471-30932-X. **John Wiley & Sons, INC.**, 1998.
- JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. **Chemical Materials**, 13, 2313-2322, 2001.
- JEONG, H.-HO; CHOI, E.; ELLIS, E.; LEE, T.-C. Recent advances in gold nanoparticles for biomedical applications: from hybrid structures to multi-functionality. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 7, n. 22, p. 3480-3496, 2019.
- JIANG, K.; SMITH, D. A.; PINCHUK, A. Size-dependent photothermal conversion efficiencies of plasmonically heated gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 51, p. 27073-27080, 2013.
- KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **The Jour. of Physical Chemical B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.
- KURIHARA, K.; KIZLING, J.; SENIUS, P.; FENDLER, J.H. Laser and Pulse Radiolytically Induced Colloidal Gold Formation in Water and in Water-in-Oil Microemulsions. **Journal American Chemical Society**, 105, 2574, 1983.
- KUMAR, A.; CHAKRABART, A.; SHEKHAWAT, M. S.; MOLLA, A. R. Transparent ultra-low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics: Crystallization kinetics, structural and optical properties. **Thermochimica Acta**, v. 676, p. 155-163, 2019.
- LENART, V. M.; TURCHIELLO, R. F.; GOYA, G. F.; GOMÉZ, S. L. Enhanced thermal lens effect in gold nanoparticle-doped lyotropic liquid crystal by nanoparticle clustering probed by Z-scan technique. **Brazilian Journal of Physics**, v. 45, p. 213-218, 2015.
- LIAO, Y.; SONG, S.; XIANG, Y.; DAI, X. Recent Advances in Spatial Self-Phase Modulation with 2D Materials and its Applications. **Annalen der physik**, v. 532, n. 12, p. 2000322, 2020.
- MIE, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Annalen der Physik**, v. 330, n. 3, p. 377-445, 1908.
- MOITRA, P.; ALAFEEF, M.; DIGHE, K.; FRIEMAN, M. B.; PAN, D. Selective naked-eye detection of SARS-CoV-2 mediated by N gene targeted antisense oligonucleotide capped plasmonic nanoparticles. **ACS nano**, v. 14, n. 6, p. 7617-7627, 2020.
- MOORES, A.; GOETTMANN, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New Journal of Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1121-1132, 2006.
- MORAN, M.; SHE, Chiao-Yao; CARMAN, R. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS 2 in laser-system-related materials. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 11, n. 6, p. 259-263, 1975.

NASCIMENTO, C. M.; ALENCAR, M. A. R. C.; CHÁVEZ-LACERDA, S.; DA SILVA, M. G. S.; MENEGHETTI, M. R.; HICKMANN, J. M. 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**, v. 8, n. 11, p. 947, 2006.

NDOLOMINGO, M. J.; BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. **Journal of Materials Science**, 55, p. 6195–6241, 2020.

OKITSU, K.; NUNOTA, Y. One-pot synthesis of gold nanorods via autocatalytic growth of sonochemically formed gold seeds: the effect of irradiation time on the formation of seeds and nanorods. **Ultrason. Sonochem.**, 21, 1928-1932, 2014.

PAREEK, V.; BHARGAVA, A.; GUPTA, R.; JAIN, N.; PANWAR, J. Synthesis and Applications of Noble Metal Nanoparticles: A Review. **Advanced Science, Engineering and Medical**, v. 9, 527–544, 2017.

PÖLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles—a new perspective. **Cryst Eng Comm**, v. 17, n. 36, p. 6809-6830, 2015.

PROVENCHER, S. W. "CONTIN – A General-Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral-Equations." **Computer Physics Communications**, 27 (3):229-242. doi: 10.1016/0010-4655(82)90174-6, 1982.

QUINN, M.; MILLS, G. Surface-Mediated Formation of Gold Particles in Basic Mehtanol. **J. Physics Chemical**, 98, 9840-9844, 1994.

QUINTEN, M. Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond. **John Wiley & Sons**, 502 p., 2010.

RASBAND, W.S., **ImageJ**, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2018. Disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/>. Acesso em: 28 de junho de 2022.

ROHLING, J. H. **Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física – Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2004. Disponível em: <http://old.pfi.uem.br/site/index.html>. Acesso em: 5 de setembro de 2023.

RIBEIRO, K. C.; FERNANDES, L.; BECHLIN, M. A.; TURCHIELLO, R. F.; GÓMEZ, S. L. Effect of the Excitation Wavelength on the Photochemical Synthesis of Citrate-Capped Au Nanoparticles. **Brazilian Journal of Physics**, v. 53, n. 2, p. 41, 2023.

RIBEIRO, M.S.; TURCHIELLO, R.F.; GÓMES, S. L. Employment of Laser Beam Self-Phase Modulation for Detecting Adulterations in Light-Absorbing Commercial Fluids. **Food Analycal Methods**, 12, 908–913, 2019.

RIBEIRO, M. S.; RIBEIRO, K. C.; GÓMEZ, S. L.; LENART, V. M.; TURCHIELLO, R. F. Low-cost nonlinear optics experiment for undergraduate instructional laboratory and lecture demonstration: A second experiment. **American Journal of Physics**, 88, 102, 2020.

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. **Physics Status Solidi A**, v. 219, 2022.

RICARD, D.; ROUSSIGNOL, P.; FLYTZANIS, C. "Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids," **Optica Letters**, 10, 511-513, 1985.

RIOUX, D. LP2L, Numerical tools – **NFMie program**, Disponível em: <http://lp2l.polymtl.ca/en/outils>. Acesso: 14 de março de 2022.

RIOUX, D. **Synthèse et modélisation des propriétés optiques de nanoparticules d'alliage or-argent et leur application en imagerie hyperspectrale**. 2015. Tese de Doutorado. École Polytechnique de Montréal – Montréal – Canadá. Disponível em: <https://publications.polymtl.ca/1815/>. Acesso em 14 de março de 2022.

SADROLHOSSEINI, A. R.; RASHID, S. A.; SHOJANAZERI, H.; NOOR, A. S. M. Spatial self-phase modulation patterns in graphene oxide and graphene oxide with silver and gold nanoparticles. **Optical and Quantum Electronics**, v. 48, p. 1-13, 2016.

SAITO, F. **Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física – Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2009. Disponível em: <http://old.pfi.uem.br/site/index.html>. Acesso em: 5 de setembro de 2023.

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**, 10, p. 33–56, 2009.

SHAHRIARI, E.; YUNUS, W.; SAION, E. Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution. **Brazilian Journal of Physics**, v. 40, p. 256-260, 2010.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.-H.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE journal of quantum electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical Physics**, 165, p. 385-396, 1992.

SHI, X.; NGUYEN, T. A.; SUO, Z.; LIU, Y.; AVCI, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface & Coatings Technology**, 204, p. 237–245, 2009.

SHIRAIISHI, Y.; TANAKA, H.; SAKAMOTO, H.; ICHIKAWA, S.; HRAI, T. Photoreductive synthesis of monodispersed Au nanoparticles with citric acid as reductant and surface stabilizing reagent. **RSC Advances**, 7, p. 6187–6192, 2017.

SIEGMAN, A.E. **Lasers**. McGrawHill, New York, p. 665-674, 1986.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, 114 p. 7610 – 7630, 2014.

TOIT, H. du, MACDONALD, T. J., HUANG, H.; PARKIN, I. P.; GAVRIILIDIS, A. Continuous flow synthesis of citrate capped gold nanoparticles using UV induced nucleation. **RSC Advances**, 7, 9632, 2017.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J.. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.

TURCHIELLO, R. de F.; PEREIRA, L. A. A; GÓMEZ, S. L. Low-cost nonlinear optics experiment for undergraduate instructional laboratory and lecture demonstration. **American Journal of Physics**, v. 85, n. 7, p. 522-528, 2017.

YANG, S.; WANG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, R.; DING, B. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values. **Colloid. Surface. A.**, 301, 174-183, 2007.

WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 43, p. 10382-10400, 1997.

WENG, Y.; LIU, J.; JIN, S.; GUO, W.; LIANG, X.; HU, Z. Nanotechnology-based strategies for treatment of ocular disease. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 7, n. 3, p. 281-291, 2017.

WU, L.; YUAN, X.; MA, D.; ZHANG, Y.; HUANG, W.; GE, Y.; SONG, Y.; XIANG, Y.; LI, J.; ZHANG, H. Recent advances of spatial self-phase modulation in 2D materials and passive photonic device applications. **Small**, v. 16, n. 35, p. 2002252, 2020.

WUTHSCHICK, M.; BIRNBAUM, A.; WITTE, S.; SZTUCKI, M.; VAINIO, U.; PINNA, N.; RADEMANN, K.; EMMERLING, F.; KRAEHNERT, R.; PÖLTE, J. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. **ACS Nano**, 9, 7, 7052–7071, 2015.

ZAMIRI R.; PARVIZI, R.; ZAKARIA, A.; SADROLHOSSEINI, A. R.; ZAMIRI, G.; DARROUDI, M.; HUSIN, M. S. Investigation on nonlinear-optical properties of palm oil/silver nanoparticles. **Journal of the European Optical Society-Rapid publications**, v. 7, 2012.

ZHAO, J.; PINCHUK, A. O.; MCMAHON, J. M.; LI, S.; AUSMAN, L. K.; ATKINSON, A. L.; SHATZ, G. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1710-1720, 2008.

ZILIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, 2016. Disponível em: www.livrosabertos.sibi.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/book/96. Acesso em: 5 de setembro. 2023.

ZWIETERING, M. H.; JONGENBURGUER, I.; ROMBOUTS, F. M.; VAN'T RIET, K. Modeling of the Bacterial Growth Curve. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, 1875–1881, 1990.

ANEXO A – Dedução da equação para cálculo da concentração de NPs

Um mol de ácido cloroáurico HAuCl_4 contém 196,967 g de ouro, cuja densidade é $\delta_{\text{Au}}=19,3 \text{ g/cm}^3$. Assim, um 1 L de uma solução 1 milimolar contém 0,196967 g de ouro e, portanto, um volume V_s (em litros) da solução 1 milimolar terá uma massa de ouro M_{Au} , em gramas, dada por:

$$M_{\text{Au}} = V_s \times 0,196967 \quad . \quad (\text{A.1})$$

Conhecendo o valor do raio médio R (em cm^3) das nanopartículas (obtido pelas micrografias), o volume de uma nanopartícula v_{NP} (em cm^3) é dado por

$$v_{\text{NP}} = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad . \quad (\text{A.2})$$

A quantidade de massa presente em cada NP, em gramas, definido por m_{NP} é:

$$m_{\text{NP}} = \delta_{\text{Au}} v_{\text{NP}} \quad , \quad (\text{A.3})$$

e assim podemos estimar a quantidade de nanopartículas n_{NP} geradas pela razão entre M_{Au} e m_{NP} :

$$n_{\text{NP}} = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{NP}}} \quad (\text{A.4})$$

e a concentração final de nanopartículas N_{NP} (em $1/\text{cm}^3$) no volume V preparado (V_s + volume de água e citrato) será:

$$N_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{NP}}}{V} \quad . \quad (\text{A.5})$$

ANEXO B – Publicações

Brazilian Journal of Physics (2023) 53:41
 https://doi.org/10.1007/s13538-022-01251-z



CONDENSED MATTER



Effect of the Excitation Wavelength on the Photochemical Synthesis of Citrate-Capped Au Nanoparticles

Karen C. Ribeiro¹ · Luciano Fernandes² · Marcos A. Bechlin² · Rozane F. Turchiello³ · Sergio L. Gómez¹

Received: 9 August 2022 / Accepted: 19 December 2022
 © The Author(s) under exclusive licence to Sociedade Brasileira de Física 2023

Abstract

We present a study on the photochemical reduction of gold ions for synthesizing citrate-capped Au nanoparticles (AuNP), employing UV (395 nm) and visible light of different wavelengths (473, 530, and 650 nm) from high-power LEDs. UV-Vis spectra of the samples obtained with different wavelengths and times of irradiation were analyzed to determine the stability of the colloidal solution of nanoparticles and the kinetics of the production of nanoparticles. For all the evaluated conditions, the photochemical reduction follows the known sigmoidal law, with a fast nucleation phase and a growing phase, where speed becomes slower with the increase of the wavelength. AuNPs were obtained at all the employed wavelengths; nevertheless, the formation process was less efficient using larger wavelengths, producing also agglomeration and less rounded AuNPs.

Keywords Au nanoparticle · Photochemical synthesis · Photoreduction · Nanofluid

1 Introduction

The use of metallic nanoparticles (MNPs) has been extensively explored in the last years due to the interesting physical and chemical properties exhibited by these materials when compared to the same materials on the bulk scale. MNPs have been employed in many fields, for example,

like theragnostic agent [1], in the design of new biomaterials [2], in the construction of biosensors [3], catalysis processes [4], and in surface-enhanced Raman spectroscopy [5]. Many of these applications are due to the unique optical properties that MNPs have due to localized surface plasmon resonance (LSPR), resulting from the collective oscillation of electrons of the particles in response to their interaction with an incident electromagnetic wave. Factors such as shape, size, and aggregation of particles influence the position and intensity of the LSPR absorption band [6]. To obtain better control over the size and shape of the MNPs, several synthesis routes have been developed. Among these routes, we can list bottom-up routes as biogenic reduction [7, 8], chemical reduction [9], microwave-assisted [10] and photochemical reduction with UV radiation [11–20], and the top-down route as laser ablation [21]. Many factors, for example, the type of solvent [22] and the pH of the solution [23], define the outcomes of the synthesis, and its fine-tuning is essential for controlling the size and shape of the nanoparticles. The photochemical method is an effective way to obtain NPs, occurring at room temperature without using an excess of reducing agent, allowing a uniform reduction throughout the solution. It has been shown that UV light can photoreduce AuCl_4^- in an aqueous solution [24]; the mechanism was initially proposed by Kurihara et al. [25, 26]. On the other hand, the employment of visible light has not been extensively explored [27–29]. Shiraishi et al. [18] showed

✉ Sergio L. Gómez
 sgomez@uepg.br
 Karen C. Ribeiro
 karencristiane92@gmail.com
 Luciano Fernandes
 lfernandes@utfpr.edu.br
 Marcos A. Bechlin
 mabechlin@utfpr.edu.br
 Rozane F. Turchiello
 turchiel@utfpr.edu.br

¹ Department of Physics, State University of Ponta Grossa, Carlos Cavalcanti, 4748, Ponta Grossa 84030-900, PR, Brazil

² Chemistry Department, Federal University of Technology of Paraná, Doutor Washington Subtil Chueire, 330, Ponta Grossa 84017-220, PR, Brazil

³ Physics Department, Federal University of Technology of Paraná, Doutor Washington Subtil Chueire, 330, Ponta Grossa 84017-220, PR, Brazil