

Jeann César Rodrigues de Araújo

**Síntese e caracterização microestrutural de
nanopartículas de ouro**

Uberlândia - MG

2019

Jeann César Rodrigues de Araújo

Síntese e caracterização microestrutural de nanopartículas de ouro

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Instituto de Física

Programa de Pós-graduação

Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos - GPMES

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano

Coorientador: Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto

Uberlândia - MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A663s
2019

Araújo, Jeann César Rodrigues de, 1994-
Síntese e caracterização microestrutural de nanopartículas de ouro
[recurso eletrônico] / Jeann César Rodrigues de Araújo. - 2019.

Orientador: Raimundo Lora Serrano.

Coorientador: Wellington Akira Iwamoto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.338>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. 2. Nanopartículas. 3. Raios X - Difração. 4. Microscopia eletrônica de transmissão. I. Serrano, Raimundo Lora, 1972- (Orient.). II. Iwamoto, Wellington Akira, 1979- (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



JEANN CESAR RODRIGUES DE ARAÚJO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 14 de Fevereiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
Universidade Federal de Uberlândia – IQ/UFU

*Aos meus sobrinhos,
Ana Júlia e Pedro Rafael.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por esta oportunidade e pelas conquistas na minha vida.

Aos meus pais, Paulo César e Sônia, de quem tanto me orgulho. Obrigado pelo apoio, carinho e incentivo.

Aos meus irmãos e sobrinhos pelo carinho e incentivo.

À família que encontrei em Uberlândia, Eduardo e Beatriz, pelo apoio, amizade, paciência e pelos momentos de descontração durante esses anos.

Ao meu orientador, Dr. Raimundo Lora Serrano, e coorientador, Dr. Wellington Akira Iwamoto, pelos ensinamentos e amizade.

Ao Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte, do Instituto de Física da UFU - INFIS-UFU, pela contribuição no estudo das propriedades ópticas das amostras estudadas nesse trabalho, e período como orientador substituto, no qual foram desenvolvidos os estudos sobre a absorbância das amostras

À Dr^a. Andrea Antunes Pereira, do Instituto de Física da UFU - INFIS-UFU, pelo auxílio no desenvolvimento dos *Phantoms*.

Aos amigos que fiz no grupo GPMES, Robert, João e Othon, pelo auxílio na discussão de vários resultados ao longo desses anos, e aos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU.

Agradeço aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física.

Aos técnicos de laboratório Rosiane e Roni, responsáveis respectivamente pelo laboratório de microscopia do Instituto de Ciências Biomédicas da UFU - ICBIM-UFU, e pelo laboratório multiusuário do Instituto de Química da UFU - IQ-UFU, que me ajudaram nas medidas apresentadas nesse trabalho.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a realização desta Dissertação de Mestrado.

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização microestrutural e óptica de nanopartículas de ouro (NPsAu) à temperatura ambiente, sintetizadas pelo método coloidal descrito por Tukevich e Frens. Para se investigar a evolução dos parâmetros microestruturais, em função das variáveis de síntese, foram utilizadas técnicas de Análise de Perfis de Máximos de Difração de Raios-X (*X-ray Profile Analysis-XPA*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Através da análise qualitativa dos difratogramas de raios-X comprovou-se a redução das dimensões das NPsAu em função do aumento da solução de Citrato de Sódio. Este comportamento foi confirmado pelo ajuste dos perfis de difração através do método CMWP-fit (*Convolutional Multiple Whole Profile Fitting*) utilizando parâmetros de contribuições dos tamanhos cristalinos e influência instrumental nas medidas. Mediante as medidas de MET, observou-se que foram obtidas NPsAu com simetria aproximadamente esférica, onde foi visualizado o processo de aglomeração através de fusão de duas ou mais partículas menores, resultado que pode explicar a diferença dos parâmetros microestruturais obtidos por difração de raios-X e microscopia. Para o estudo das propriedades ópticas, foram sintetizados *Phantoms* que simulam o comportamento de tecidos biológicos, através da adição das NPsAu em uma matriz composta de gelatina e quitosana. Os espectros de absorvância para esses *Phantoms* foram comparados aos obtidos para as soluções coloidais, onde pode se observar que o comportamento óptico das NPsAu é bastante sensível à sua dimensão e variação do meio, com o deslocamento dos máximos de absorção e alargamento dos espectros. Este resultado é de grande importância para a construção de marcadores biológicos, possibilitando o acompanhamento de atividades celulares diretamente pela alteração do comprimento de onda absorvido em função da alteração química do meio.

Palavras-chave: nanopartículas de ouro. análise de perfis de difração de raios-X. método CMWP-fit. microscopia eletrônica de transmissão. absorção óptica

Abstract

This work presents the results of the microstructural and optical characterization of gold nanoparticles (AuNPs) at room temperature, synthesized by the colloidal method described by Turkevich and Frens. The evolution of the microstructural parameters, as a function of the synthesis variables, were investigated by X-ray Profile Analysis (XPA) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques. The reduction of the AuNPs was verified through the qualitative analysis of the X-ray diffractograms as a function of the increase of the Sodium Citrate solution. This behavior was confirmed by the fitting of the diffraction profiles through the Convolutional Multiple Whole Profile fitting method (CMWP-fit), using parameters of crystalline sizes contributions and instrumental influence on the measurements. TEM measurements observed AuNPs with approximately spherical symmetry were obtained, where the agglomeration process was visualized through the fusion of two or more smaller particles. This result could explain the difference of the microstructural parameters obtained by X-ray diffraction as microscopy. For the study of optical properties, Phantoms were synthesized by adding AuNPs in a matrix composed of gelatin and chitosan to simulate the behavior of biological tissues. The absorbance spectra for these Phantoms were compared to those obtained for the colloidal solutions, where the optical behavior of the AuNPs is quite sensitive to their size and variation of the medium, with the shift of absorption maximum and breadth of the spectrum. This result is of great importance for the construction of biological markers, enabling the accompaniment of cellular activities directly by altering the wavelength absorbed as a function of the chemical alteration of the medium.

Keywords: gold nanoparticles. X-ray line Profile Analysis. CMWP-fit method. transmission electron microscopy. optical absorption.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	O Método XPA	19
1.2	O Método Coloidal	20
1.3	Propriedades Ópticas e <i>Phantoms</i>	21
1.4	Objetivos	22
1.4.1	Objetivos específicos	22
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
2.1	Os raios-X	24
2.2	A estrutura cristalina e a rede recíproca	24
2.3	A geometria do processo de difração	27
2.4	Intensidades dos picos de difração	29
2.4.1	Espalhamento por um elétron livre e por átomos	29
2.4.2	Espalhamento em redes cristalinas	31
2.5	O padrão de difração	33
2.6	Análise dos perfis de raios-X (XPA)	34
2.6.1	A equação de Scherrer	34
2.6.2	Método de Warren-Averbach	36
2.6.2.1	Efeito de tamanho - $A^S(L)$	36
2.6.2.2	Efeito dos deslocamentos - $A^D(L)$	44
2.6.3	Método de Williamson-Hall	46
2.6.4	Método CMWP-fit	48
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
3.1	Síntese das nanopartículas	51
3.2	<i>Phantoms</i>	53
3.3	Caracterizações	54
3.3.1	Difração de raios-X	54
3.3.2	Determinação dos parâmetros microestruturais - CMWP-fit	55
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
3.3.4	Absorção Óptica	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	Difração de raios-X	61
4.2	Caracterização microestrutural	65
4.3	Absorção Óptica	72

5	CONCLUSÕES	76
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	78
7	TRABALHOS DESENVOLVIDOS DURANTE O PERÍODO	79
	REFERÊNCIAS	80

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (MAN-NHEIMER, 2002).	18
Figura 1.2 – Representação esquemática da formação de partículas através de subgrãos separados por deslocamentos estruturais e a dimensão consideradas através dos métodos de microscopia (MET) e as dimensões consideradas por Raio-X (XPA).	19
Figura 1.3 – Diâmetro médio das NPsAu produzidas pelo método de Turkevich e Frens como função do volume de solução a 1% w/w de citrato de sódio adicionado a um volume de 500 ml de solução de ácido cloroáurico em concentração $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Figura de (GOODMAN et al., 1981).	21
Figura 2.1 – Representação tridimensional do arranjo periódico da rede cristalina com a célula unitária em destaque, onde os pontos da rede estão representados pelos círculos sólidos.	25
Figura 2.2 – Planos designados pelos índices de Miller e as distâncias interplanares d_{hkl}	25
Figura 2.3 – Exemplo de conversão entre os planos cristalográficos em duas dimensões na rede cristalina e no ER. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).	27
Figura 2.4 – Representação das relações vetoriais envolvidas na formulação da lei de Bragg. Figura adaptada de (WARREN, 1990).	28
Figura 2.5 – Representação bidimensional da esfera de reflexões na rede recíproca. A lei de Bragg é satisfeita para os planos cujos pontos na rede recíproca caem sobre a superfície da esfera de raio $1/\lambda$. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).	28
Figura 2.6 – Espalhamento clássico para um feixe primário não polarizado por um elétron livre na origem. Figura adaptada de (WARREN, 1990).	29
Figura 2.7 – Representação para o espalhamento por um grupo de elétrons na posição \vec{r}_n . Figura adaptada de (WARREN, 1990).	30
Figura 2.8 – Perfil da função $\text{sen}^2(Nx)/\text{sen}^2(x)$ para os valores de $N=5, 7$ e 10	32
Figura 2.9 – Representação de um padrão de difração: (a) Posição dos picos de difração dados pela lei de Bragg para cada família de planos; (b) Intensidades dos picos dada pelo fator de estrutura F e fator de multiplicidade dos planos com mesma distância interplanar; (c) efeito da adição de parâmetros instrumentais (perfil pontilhado laranja) e o alargamento característico da amostra (perfil verde); (d) padrão resultante da convolução das contribuições. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).	33

Figura 2.10–Representação das reflexões de Bragg em um conjunto de planos perpendiculares ao vetor de difração \vec{g}_{hkl} . a) No exato ângulo de Bragg, b) para um pequeno desvio ($\theta_B + \delta\theta$); c) o diagrama esquemático para o alargamento do perfil de difração para um cristal de dimensões finitas, onde em $I_{máx}/2$ o alargamento $w \approx 2\delta\theta$. Figura adaptada de (HAMMOND, 2009).	34
Figura 2.11–Representação do alargamento da distribuição de intensidades nos nodos do espaço recíproco a); e o perfil do pico medido b). Figura adaptada de (GUBICZA, 2014)	38
Figura 2.12–Representação do cristal e seu "deslocamento" por um vetor \vec{u} , onde a região comum de volume $v(\vec{u})$ é indicada pela região hachurada.	39
Figura 2.13–Representação esquemática da subdivisão do volume da região comum em colunas cristalinas perpendiculares aos planos (hkl).	40
Figura 2.14–Representação gráfica da determinação da dimensão L_o através dos coeficientes da transformada de Fourier para os parâmetros de tamanho de um perfil de intensidade para partículas esféricas com distribuição de tamanhos tipo log-normal. Figura adaptada de (RIBÁRIK, 2008).	42
Figura 2.15–Esquema de um cristal com distorções cristalinas normais aos planos (hkl).	45
Figura 2.16–Valores de FWHM dos picos de difração para as reflexões hkl em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} para nanopartículas esféricas de Cu a) com diâmetro igual a 166 nm sem defeitos e b) com uma densidade de deslocamentos $\rho = 17 \times 10^{14}m^{-2}$. Figura de (GUBICZA, 2014).	47
Figura 2.17–Fluxograma do processo de ajuste pelo método CMWP-fit (Figura adaptada de (GUBICZA, 2014)).	50
Figura 3.1 – Fotografia das amostras de soluções coloidais de Au obtidas em função do volume da solução de citrato de sódio utilizada (representadas pelos códigos da Tabela 3.1).	52
Figura 3.2 – Representação de um fragmento da estrutura molecular da quitosana	53
Figura 3.3 – Fotografia dos <i>Phantoms</i> preparados em matriz de gelatina e quitosana para as soluções coloidais de ouro (representados pelos códigos da Tabela 3.2).	54
Figura 3.4 – Imagem interna do equipamento Shimadzu XRD-6000. Diagrama adaptado de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).	55
Figura 3.5 – Interface JAVA do programa CMWP.	56
Figura 3.6 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão HITACHI HT7700 do Instituto de Ciências Biomédicas - ICBIM-UFU.	58
Figura 3.7 – Representação esquemática dos componentes principais da montagem experimental da esfera integradora utilizada para a obtenção das intensidades transmitidas nas amostras de interesse.	59

Figura 4.1 – Evolução das intensidades dos difratogramas de raios-X para as NPsAu. As intensidades dos picos com seus respectivos índices de Miller para o padrão teórico ICSD:44362 foram colocadas para comparação (perfil inferior).	61
Figura 4.2 – Evolução das distâncias interplanares d_{hkl} em função do volume de citrato de sódio utilizado no processo de síntese. As barras de erro para d_{hkl} ($\pm 0,0001$) não são visíveis na escala utilizada.	62
Figura 4.3 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores do alargamento integral β em função do módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} para os picos referentes às reflexões (hkl). Os gráficos estão identificados pelos códigos das amostras na parte inferior de cada conjunto de dados.	63
Figura 4.4 – Diagrama do crescimento de cristais com defeitos de fronteira (<i>Twin Boundaries</i>), resultando na formação de dois cristais distintos ligados ao longo de uma superfície contendo os mesmos pontos da rede cristalina.	64
Figura 4.5 – a) Imagens de MET de alta resolução mostrando a fusão de nanopartículas. A seta indica a superfície comum dos cristalitos de orientação cristalina diferente. b) Gráficos de Williamson-Hall do alargamento à meia altura (FWHM) dos picos de difração como função do módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} . Figura de (GUBICZA et al., 2013).	64
Figura 4.6 – Gráficos do ajuste dos padrões teóricos calculados (perfil vermelho) aos padrões de difração de raios-X medidos (perfil pontilhado em verde) e sua diferença (perfil pontilhado em azul) para as nanopartículas de ouro em função do volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au021, Au030 e Au050.	66
Figura 4.7 – Gráficos do ajuste dos padrões teóricos calculados (perfil vermelho) aos padrões de difração de raios-X medidos (perfil pontilhado em verde) e sua diferença (perfil pontilhado em azul) para as nanopartículas de ouro em função do volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au075, Au100 e Au175.	67
Figura 4.8 – Imagens de MET, e seus respectivos histogramas, das NPsAu pelo método de Turkevich e Frens para o volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au021, Au030 e Au050. Os diâmetros médios para todas as amostras também são dados na Tabela 4.2.	68
Figura 4.9 – Imagens de MET, e seus respectivos histogramas, das NPsAu obtidas pelo método de Turkevich e Frens para o volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au075, Au100 e Au175. Os diâmetros médios para todas as amostras também são dados na Tabela 4.2. A região em destaque na imagem da amostra Au175 representa o critério de determinação dos diâmetros das NPsAu.	69

Figura 4.10—Comparação dos valores \bar{D}^* , publicados por (HANDLEY, 1989), aos valores dos diâmetros médios das nanopartículas encontrados por microscopia \bar{D} , pelo ajuste das intensidades dos picos (d) e para os coeficientes de Fourier (L_0) em função do volume da solução redutora.	71
Figura 4.11—Imagens de MET da fusão de nanopartículas na amostra Au075. As setas indicam as regiões das superfícies de fusão.	71
Figura 4.12—Evolução do espectro de absorvância para a amostra Au030 em função da diluição da solução em água deionizada.	72
Figura 4.13—Espectros normalizados de absorvância para as nanopartículas de ouro obtidas através da variação do volume da solução de citrato de sódio utilizada durante o processo de síntese. a) em solução coloidal, b) em <i>Phantoms</i> com matriz de gelatina e quitosana, simulando um tecido com marcadores biológicos. . .	73
Figura 4.14—Evolução dos valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as NPsAu em solução coloidal como função do diâmetro obtido através de MET. O perfil em vermelho representa um guia da evolução do $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as nanopartículas com diâmetro médio maior que 20 nm, utilizando a equação 4.1. As barras de erro no eixo $\lambda_{m\acute{a}x}$ ($\pm 0,1\text{nm}$) não são visíveis na escala adotada.	74
Figura 4.15—Valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para NPsAu em solução coloidal e aprisionadas em <i>Phantoms</i> como função do diâmetro obtido através de MET para o método de síntese de Turkevich e Frens. As barras de erro no eixo $\lambda_{m\acute{a}x}$ ($\pm 0,1\text{nm}$) não são visíveis na escala adotada.	75

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Volume das soluções iniciais utilizadas para a obtenção das amostras coloidais de Au.	52
Tabela 3.2 – Composição dos <i>Phantoms</i> contendo as NPsAu.	54
Tabela 4.1 – Resultado dos parâmetros microestruturais d , L_o , σ e $Goof$ obtidos pelo de ajuste das intensidades e coeficientes de Fourier dos perfis de difração através do método CMWP-fit.	65
Tabela 4.2 – Resultado dos diâmetros médios obtidos por MET.	70
Tabela 4.3 – Preparação das soluções diluídas de Au030.	72
Tabela 4.4 – Resultado dos parâmetros $\lambda_{m\acute{a}x}$ e o alargamento do pico à meia altura (PWHM) obtidos para as NPsAu, medidas no espectro visível entre 450 nm e 1000 nm para a solução coloidal e <i>Phantoms</i>	74

Lista de abreviaturas e siglas

MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XPA	<i>X-ray Profile Analysis</i> - Análise dos Perfis de Máximos de difração de Raios-X
CMWP-fit	<i>Convolutional Multiple Whole Profile Fitting</i> - Convolução de perfis completos de difração
FMWH	Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura
GPMEs	Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos
LIMF	Laboratório de Imagens Médicas
INFIS	Instituto de Física
ICBIM	Instituto de Ciências Biomédicas
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
IQ	Instituto de Química
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> - Base de Dados estruturais de cristais inorgânicos
AuNPs	Nanopartículas de Ouro

Lista de símbolos

λ	Comprimento de onda
Å	Ångström - unidade de comprimento $1\text{Å} = 10^{-10}$ metros
δ_{ij}	Delta de Kronecker
V_c	Volume da célula unitária
d_{hkl}	Distância interplanar
\vec{s}_o	Vetor do feixe incidente
\vec{s}	Vetor do feixe espalhado
θ_B	Ângulo de Bragg
\vec{g}_{hkl}	Vetor da rede recíproca
f_c	Fator de espalhamento por elétron
$A(\vec{k})$	Amplitude da onda espalhada
$F(\vec{k})$	Fator de estrutura
$I(\vec{k})$	Intensidade da onda espalhada
\mathcal{F}	Transformada de Fourier
\mathcal{F}^{-1}	Transformada inversa de Fourier
L	Variável de Fourier
$A^S(L)$	Coefficiente de tamanho
$A^D(L)$	Coefficiente de distorções
d	Comprimento médio ponderado por volume
L_o	Comprimento médio ponderado por área
ϵ	Deformação da rede cristalina
β	Alargamento integral
Cu	Elemento Químico Cobre

Au	Elemento Químico Ouro
H	Elemento Químico Hidrogênio
Cl	Elemento Químico Cloro
Na	Elemento Químico Sódio
C	Elemento Químico Carbono
O	Elemento Químico Oxigênio
HAuCl ₄	Ácido cloroáurico
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Citrato de sódio
α	Coefficiente de absorção
A	Absorbância
σ_{ext}	Coefficiente de extinção
σ_{esp}	Coefficiente de espalhamento
ω	Frequência angular da radiação incidente
ϵ_m	Constante dielétrica do meio
m	Valor da mediana da distribuição de tamanhos
σ	Variância da dispersão
$b_{Burgers}$	Valor absoluto do vetor de Burgers
ρ	Densidade de deslocamentos
\bar{C}_{hkl}	Valor médio do fator de contraste

1 Introdução

É conhecido dentro da área de pesquisa e desenvolvimento de materiais que o fator determinante das propriedades físicas, químicas e mecânicas de uma amostra cristalina está ligado à sua microestrutura. A forma em que as propriedades se manifestam depende da dimensionalidade das interações entre os átomos e dos comprimentos das correlações atômicas (comprimento de periodicidade), a densidade e tipo de defeitos estruturais, do tamanho e da distribuição dos domínios atômicos (domínios de espalhamento coerente). Dessa forma, acompanhar a evolução da estrutura cristalina é um exercício importante como forma de sistematizar o entendimento em nível fundamental e/ou aplicado na Física do Estado Sólido

Segundo Ungár et al. (2005), entre as técnicas de estudo microestrutural de materiais cristalinos, se destacam a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que permite a obtenção das dimensões cristalinas de forma direta e a Análise dos Perfis de Máximos de Difração de raios-X (XPA - X-ray Profile Analysis), classificado como um método indireto de análise, onde são criados modelos teóricos para simular os dados de difração em policristais e extrair a informação contida no perfil de difração.

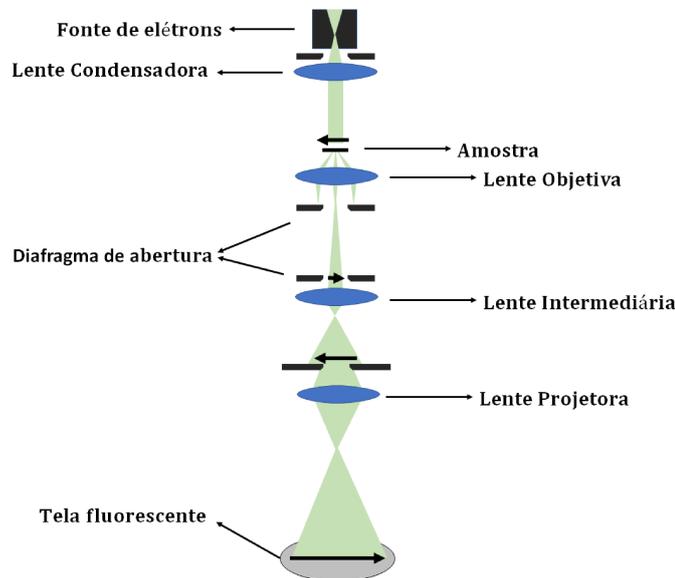


Figura 1.1 – Esquema de um Microscópio Eletrônico de Transmissão. Adaptado de (MANNHEIMER, 2002).

Na técnica de MET, um feixe luminoso de elétrons acelerados por alta tensão, com comprimento de onda dado por $\lambda = \sqrt{1,5/V}nm$, onde V é a tensão de aceleração, atravessa e interage com uma amostra, cujo processo é esquematizado na Figura 1.1,

sofrendo processos de espalhamento que dependem da estrutura e composição do material analisado, com espessura aproximadamente entre 10 nm a 50 nm.

Os feixes espalhados são focalizados por um conjunto de lentes magnéticas que por aumentos sucessivos formam a imagem final projetada em uma tela fluorescente (MANNHEIMER, 2002). Deve-se destacar que a determinação dos domínios atômicos ou distribuição de tamanhos por MET é uma tarefa difícil sem a utilização de equipamentos de alta resolução, especialmente quando existem defeitos na estrutura cristalina e/ou há redução do tamanho dos cristalitos (domínios de coerência).

Na análise dos perfis de difração através do método XPA, pequenas diferenças de orientação dos planos cristalinos, ou a existência de subgrãos separados por regiões afetadas por defeitos (e.g. deslocamentos) entre planos atômicos (KERBER et al., 2011), podem ser captadas na difração de Raios-X - DRX (assunto aprofundado no capítulo de Fundamentos Teóricos), levando à obtenção de dimensões cristalinas menores do que as determinadas por microscopia (Figura 1.2).

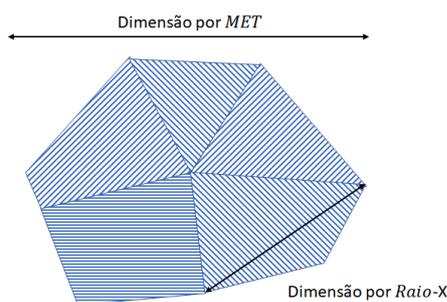


Figura 1.2 – Representação esquemática da formação de partículas através de subgrãos separados por deslocamentos estruturais e a dimensão consideradas através dos métodos de microscopia (MET) e as dimensões consideradas por Raio-X (XPA).

Este trabalho será focado, do ponto de vista teórico, no entendimento do método XPA e, do ponto de vista experimental, em paralelo com a síntese das NPs, em sua aplicação (parcial) à análise dos dados de difração de AuNPs. Deste modo, o interesse metodológico do trabalho gira em torno da síntese das NPs e do método XPA.

1.1 O Método XPA

A obtenção dos parâmetros microestruturais através do método XPA teve seu início em 1918, com o trabalho desenvolvido por Paul Scherrer ao relacionar o alargamento das linhas de difração ao tamanho de partículas metálicas. Em 1920, o foco do XPA era voltado para a determinação dos tamanhos e formas de difração dos cristais, mas com o desenvolvimento da técnica e o surgimento de novas fontes de raios-X, a melhora de detectores e métodos de refinamento computacional, a aplicação do método foi estendida

para outros campos, principalmente para a determinação de defeitos, como estresse residual interno e suas distribuições que facilmente escapam na análise por técnicas de microscopia (GUBICZA, 2014).

De acordo com a teoria cinemática da difração de raios-X, para materiais policristalinos com partículas de dimensões não muito maiores que $10\mu m$ (onde a estrutura cristalina apresenta defeitos, tais como microestresse, desordem nos planos cristalográficos ou diminuição das dimensões dos domínios de coerência), os perfis de difração têm seu comportamento ideal apresentado como funções do tipo delta de Dirac (WARREN; AVERBACH, 1950), adicionados de distorções, que se apresentam como deslocamentos de suas posições ideais e alargamentos. Métodos computacionais como o CMWP-fit (*Convolutional Multiple Whole Profile Fitting*), descrito por Ribárik (2008), utilizam o método de Warren-Averbach para obter o tamanho médio dos cristalitos e suas distribuições de tamanho através da informação contida no perfil de difração, para simetrias cúbicas, hexagonais ou ortorrômbicas, obtendo resultados muito próximos aos do método de microscopia eletrônica.

Dentre os materiais cristalinos, as nanopartículas metálicas são objeto de grande interesse devido a suas propriedades físicas incomuns, que variam em função tanto de seu tamanho e de sua morfologia, permitindo uma vasta aplicação nas áreas de eletrônica e biotecnologia. Um dos materiais de mais destaque são as nanopartículas de ouro (NPsAu), graças às suas propriedades elétricas, ópticas e biomédicas em função de sua alta biocompatibilidade e sensibilidade à mudança do meio onde estão inseridas (KIMLING et al., 2006).

1.2 O Método Coloidal

Em relação os métodos de síntese desenvolvidos até o momento, a produção de NPsAu vem sendo enfatizada no método coloidal, onde o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas ocorre em meio aquoso na presença de moléculas tensoativas que se aderem à superfície dos cristais, controlando a morfologia e o processo de crescimento (TALAPIN et al., 2009).

Em todos os métodos de síntese de NPsAu, o foco vem sendo a produção de soluções coloidais de maneira simples, visando o controle da homogeneidade e de seus diâmetros. Esses métodos são geralmente baseados na utilização de ácido cloroáurico (HAuCl_4), mas variam consideravelmente em respeito aos agentes redutores, tanto na ordem da adição quanto nos parâmetros físicos de concentração, temperatura e tempo de reação, alterando as características morfológicas das partículas (HANDLEY, 1989).

Neste trabalho, as nanopartículas foram sintetizadas seguindo o método padrão descrito por Turkevich, Stevenson e Hillier (1951), Frens (1973) através da redução direta

dos íons Au^{+3} dispersos em solução contendo citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente redutor.

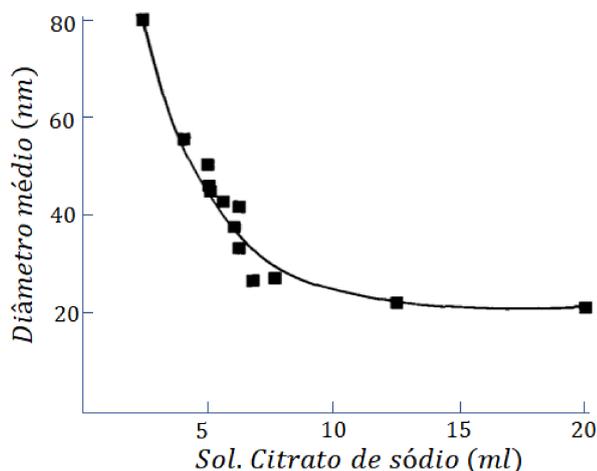


Figura 1.3 – Diâmetro médio das NPs Au produzidas pelo método de Turkevich e Frens como função do volume de solução a 1% w/w de citrato de sódio adicionado a um volume de 500 ml de solução de ácido cloroáurico em concentração $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Figura de (GOODMAN et al., 1981).

Este método garante nanopartículas esféricas com diâmetro médio em função do volume da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado (GOODMAN et al., 1981), como representado na Figura 1.3. Neste processo, o citrato de sódio age como redutor ao formar centros de nucleação e posteriormente como agente de estabilização ao aderir às superfícies dos centros de nucleação, diminuindo os processos de agregação e crescimento das partículas.

A reprodutibilidade desse método depende do volume da solução redutora utilizada, sendo que para volumes muito pequenos os resultados são muito imprevisíveis e ocorre o aumento da excentricidade das partículas.

1.3 Propriedades Ópticas e *Phantoms*

Para as partículas metálicas, as propriedades ópticas são determinadas por seus tamanhos e morfologia, sendo o surgimento de colorações intensas em soluções coloidais atribuído à intensa absorção causada pelos processos de ressonância de plásmos de superfície (rápidas oscilações da densidade de elétrons), induzida pela interação com o campo eletromagnético da luz incidente (KIMLING et al., 2006; FERREIRA et al., 2016; LINK; EL-SAYED, 1999).

Na resolução proposta por Mie (1908), para partículas pequenas comparadas ao comprimento de onda da luz incidente, tal que $D \ll \lambda$ ou $D < \lambda/10$, o processo de interação com as ondas eletromagnéticas cria campos de dipolo induzido. Utilizando uma

aproximação de dipolo, é possível obter um coeficiente óptico de extinção dado pela soma do coeficiente de absorção α e o coeficiente de espalhamento σ_{esp} , dessa forma

$$\sigma_{ext} = \alpha + \sigma_{esp} = \frac{9V\epsilon_m^{3/2}\omega\epsilon_2(\omega)}{c[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (1.1)$$

onde V é o volume da partícula, c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular da radiação incidente e ϵ_m é a constante dielétrica do meio. Os valores $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ representam a parte real e a parte imaginária da função dielétrica da composição da partícula, sendo que para que ocorra a ressonância $\epsilon_1(\omega) \approx -2\epsilon_m$ (LECHNER, 2005).

Para NPsAu com diâmetros $D > 25\text{nm}$ os efeitos na absorção são visíveis com o deslocamento dos valores máximos dos picos para comprimentos de onda maiores, acompanhados do alargamento do perfil de absorção (LINK; EL-SAYED, 1999).

Uma das possíveis aplicações de NPsAu está no desenvolvimento de novos sistemas de distribuição de medicamentos (*drug delivery*), a melhoria dos métodos de localização de regiões de interesse (ex. células cancerosas no corpo humano) ou a criação de *Phantoms*.

Phantoms são objetos com propriedades ópticas definidas, que podem ser utilizados na simulação de processos de interação óptica, sendo aplicados no desenvolvimento de novos sistemas de distribuição de medicamentos ou a melhora de métodos de localização de regiões de interesse, como células cancerosas acopladas à nanopartículas (MOFFITT; CHEN; PRAHL, 2006). Nesse contexto, este trabalho contém uma parte relacionada às propriedades ópticas de NPsAu embebidas em matrizes que simulam o comportamento de um tecido biológico, compostas de gelatina e quitosana, utilizados na área de engenharia de tecidos (MADIHALLY; MATTHEW, 1999). Este estudo será correlacionado com a análise morfológica e de distribuição de tamanho através do método XPA e MET. O intuito é sistematizar a forma dos espectros de absorção com as diferentes dimensões das NPsAu.

1.4 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo central utilizar o potencial da metodologia de XPA como ferramenta de estudo da evolução da morfologia e distribuição de tamanhos de sistemas nanoestruturados (com potencial aplicação tecnológica) em função da variação dos parâmetros de síntese utilizados.

1.4.1 Objetivos específicos

- Sintetizar sistemas coloidais de NPsAu através de rotas aquosas.
- Sintetizar *Phantoms* contendo as nanopartículas obtidas para o estudo do comportamento óptico das nanopartículas quando inseridas em matrizes que simulam um tecido biológico.

- Aplicação do método computacional CMWP-fit para a análise dos perfis de difração de raios-X e obtenção dos tamanhos médios das NPsAu e sua distribuição de tamanho.
- Criação de um arquivo instrumental para a deconvolução dos parâmetros instrumentais durante a análise dos difratogramas de raios-X.
- Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), visando a caracterização morfológica e comparação com os dados obtidos durante o ajuste computacional dos perfis de difração de raios-X.
- Acompanhar qualitativamente o crescimento das nanopartículas através dos espectros de absorvância em função do processo de síntese, observando a evolução do deslocamento da posição dos máximos de absorvância.
- Acompanhar qualitativamente a evolução das propriedades ópticas de absorvância das nanopartículas inseridas em matrizes que simulam o tecido humano (*Phantoms*), como forma de estudar o efeito da mudança do meio onde estão inseridas.

O presente trabalho está dividido da seguinte forma:

Após este capítulo introdutório, no Capítulo 2 serão abordados os conceitos básicos e modelos necessários para se entender a técnica de XPA, que é o foco deste trabalho. No Capítulo 3 são descritos os procedimentos utilizados para a síntese das amostras e a obtenção dos dados experimentais. No Capítulo 4 serão mostrados e discutidos os resultados encontrados. No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e, por fim as perspectivas de continuação deste trabalho.

2 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são discutidos os conceitos essenciais e os modelos teóricos que servem de base para o entendimento e obtenção dos parâmetros microestruturais de amostras cristalinas através da técnica de Análise dos Perfis de Máximo de Difração de Raios-X (XPA).

2.1 Os raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen, mas sua natureza como radiação eletromagnética apenas foi estabelecida em 1912, com o descobrimento do fenômeno de difração de raios-X por cristais, inaugurando um método investigativo da estrutura da matéria.

Os raios-X são produzidos por dois processos: (i) quando elétrons com altas velocidades são lançados contra um alvo metálico, sofrendo um processo de desaceleração ao interagir com o campo elétrico do núcleo de um átomo com número atômico elevado. Esse processo reduz a energia cinética do elétron ao desviar a direção de propagação, provocando a liberação de energia em forma de ondas eletromagnéticas (raios-X de freamento); ou (ii) quando elétrons mais energéticos se chocam com o alvo metálico, removendo por colisão elétrons das camadas mais internas dos átomos, gerando processos de decaimento dos elétrons de camadas superiores com liberação de um espectro característico.

O fenômeno de difração de raios-X, ou espalhamento Thomson (com comprimento de onda entre $\lambda = 0,5 - 2,5 \text{ \AA}$) é um processo elástico, o feixe espalhado tem o mesmo comprimento de onda que o feixe incidente, no qual a onda eletromagnética interage com o arranjo periódico de átomos na estrutura cristalina, que possui espaçamentos entre seus átomos da mesma ordem de grandeza, sofrendo processos de interferência construtiva e destrutiva dos feixes espalhados (CULLITY B. D.; STOCK, 2001).

2.2 A estrutura cristalina e a rede recíproca

Um cristal ideal pode ser entendido como uma rede tridimensional de átomos, íons ou moléculas, dispostos em um arranjo periódico no espaço real. Esta rede pode ser dividida em unidades de repetição por translação chamadas de células unitárias, representadas na Figura 2.1, com vetores que caracterizam a periodicidade no espaço dados por \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , onde qualquer ponto da rede pode ser representado por um vetor \vec{R}_n em relação à origem,

dados por (CULLITY B. D.; STOCK, 2001)

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.1)$$

onde $n_i = 1, 2, 3, \dots, N$.

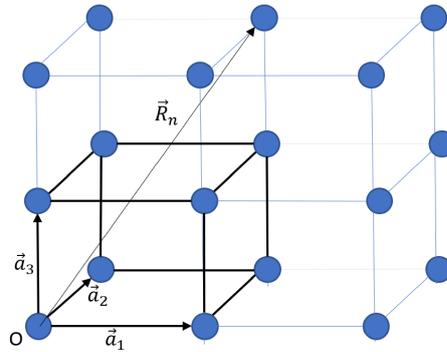


Figura 2.1 – Representação tridimensional do arranjo periódico da rede cristalina com a célula unitária em destaque, onde os pontos da rede estão representados pelos círculos sólidos.

Nesta rede cristalina, podem ser definidas uma série de planos cristalográficos (Figura 2.2) paralelos e igualmente espaçados, passando pelos pontos \vec{a}_1/h , \vec{a}_2/k e \vec{a}_3/l , onde os índices hkl são denominados índices de Miller e caracterizam uma certa família de planos (hkl) que interceptam todos os pontos da rede cristalina.

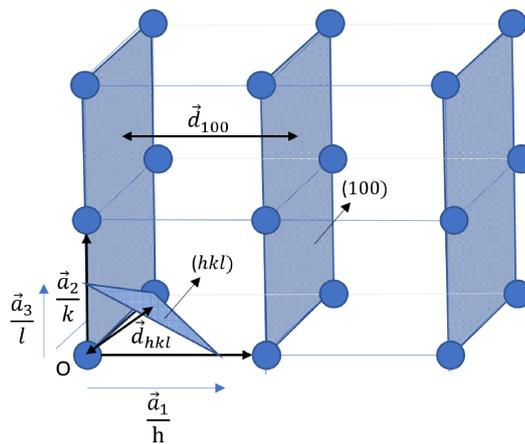


Figura 2.2 – Planos designados pelos índices de Miller e as distâncias interplanares d_{hkl} .

A própria representação das coordenadas dos pontos de intercepção como inversos/recíprocos dos inteiros h , k e l , indica que estes últimos representam os planos cristalinos reais em um espaço virtual, recíproco do real, chamado de espaço recíproco (ER). Qualquer vetor neste espaço tem coordenadas h , k e l .

O ER constitui a base matemática do cálculo do processo de difração. A representação do ER foi introduzida por P. P. Ewald, representando uma rede com periodicidade semelhante à periodicidade da rede cristalina, de forma que a distância entre dois pontos na rede recíproca é igual ao inverso da distância dos mesmos dois pontos na rede cristalina. Na rede recíproca, o vetor de rede \vec{g}_{hkl} é perpendicular às famílias de planos definidas pelos índices de Miller, e o recíproco de seu valor é igual ao valor da distância interplanar d_{hkl} .

Em termos dos vetores da rede cristalina, os vetores que representam a periodicidade da rede recíproca são construídos de modo que cada vetor é perpendicular ao plano definido por dois vetores da rede cristalina com diferentes índices (WARREN, 1990). Desse modo,

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \\ \vec{b}_2 &= \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \\ \vec{b}_3 &= \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3},\end{aligned}\tag{2.2}$$

de forma que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$ onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = V_c$ é igual ao volume da célula unitária do cristal. O vetor da rede recíproca pode então ser descrito como $\vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$.

Pela Figura 2.2, podemos observar que o vetor $(\vec{a}_1/h - \vec{a}_3/l)$ pertence ao plano (hkl) e seu produto pelo vetor \vec{g}_{hkl} é igual a zero devido a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$. Se o espaçamento entre os planos d_{hkl} é a distância perpendicular entre os planos dada por

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \hat{n}\tag{2.3}$$

onde \hat{n} é um vetor unitário perpendicular ao plano, podemos reescrever essa equação como:

$$\begin{aligned}d_{hkl} &= \frac{\vec{a}_1}{h} \cdot \frac{h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3}{|\vec{g}_{hkl}|} \\ d_{hkl} &= \frac{1}{|\vec{g}_{hkl}|}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

A relação entre a rede cristalina e a rede recíproca pode ser observada na Figura 2.3, onde a simetria da rede cristalina é mantida na rede recíproca.

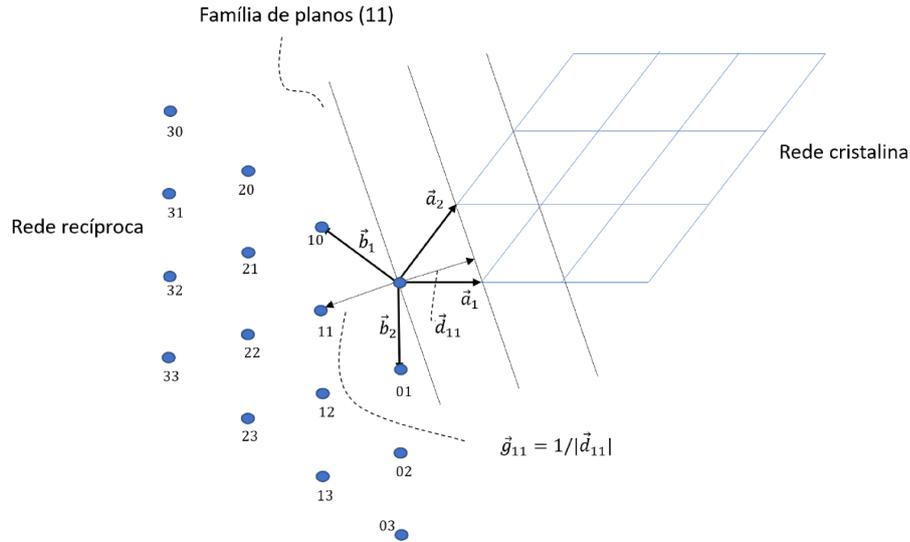


Figura 2.3 – Exemplo de conversão entre os planos cristalográficos em duas dimensões na rede cristalina e no ER. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

2.3 A geometria do processo de difração

A teoria cinemática do processo de difração em cristais é baseada no espalhamento elástico dos fótons de raios-X durante os eventos de interação, sendo o processo de difração coerente no qual cada fóton é espalhado uma única vez (GUBICZA, 2014).

A formulação de W. H. Bragg e W. L. Bragg explica o processo de difração na rede cristalina, estabelecendo certas relações entre os ângulos de incidência e de espalhamento dos feixes de raios-X, o comprimento de onda λ utilizado e o espaçamento d_{hkl} entre os planos cristalinos.

Na representação do processo de difração (Figura 2.4), os vetores \vec{s}_o e \vec{s} são vetores unitários nas direções de incidência e espalhamento dos feixes respectivamente (GUINIER, 1994). Sendo um processo elástico, esses vetores podem ser construídos de tal forma que \vec{s}_o/λ e \vec{s}/λ fazem um ângulo de θ_B com os planos cristalinos.

Para que se resulte um processo de interferência construtiva dos feixes, a diferença dada por 2δ deve ser igual a um comprimento de onda λ , obtendo-se:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B) = \lambda, \quad (2.5)$$

que representa a lei de Bragg para a difração, onde θ_B é o ângulo teórico de Bragg.

Como $d_{hkl} = 1/|\vec{g}_{hkl}|$, a equação (2.5) pode ser reescrita como:

$$\frac{2\text{sen}(\theta_B)}{\lambda} = |\vec{g}_{hkl}| = \left| \frac{\vec{s} - \vec{s}_o}{\lambda} \right|. \quad (2.6)$$

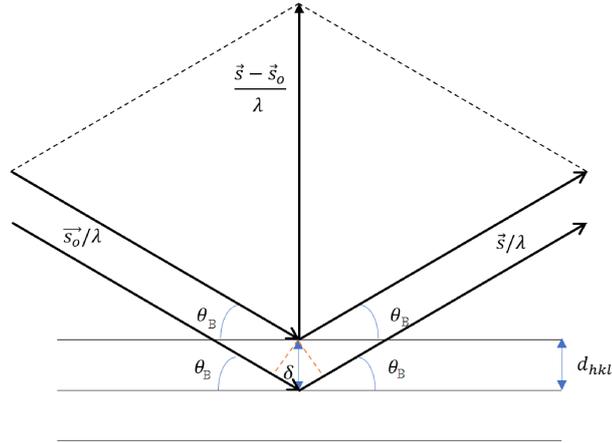


Figura 2.4 – Representação das relações vetoriais envolvidas na formulação da lei de Bragg. Figura adaptada de (WARREN, 1990).

onde a lei de Bragg é satisfeita quando o vetor de difração $|\vec{s} - \vec{s}_o|/\lambda$ tem a mesma direção e magnitude do vetor \vec{g}_{hkl} .

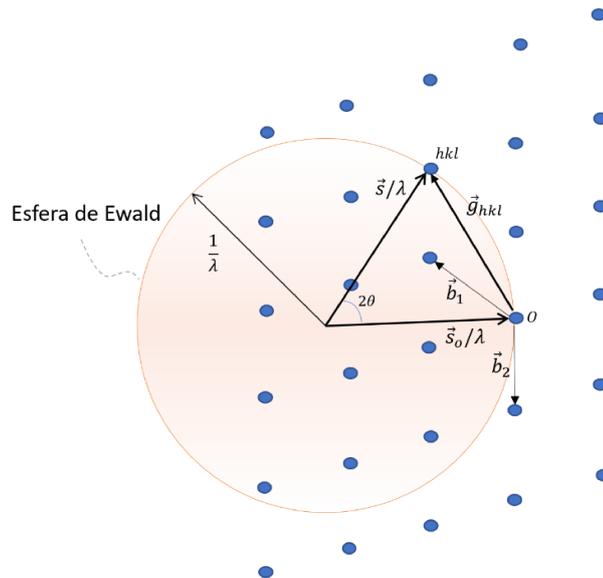


Figura 2.5 – Representação bidimensional da esfera de reflexões na rede recíproca. A lei de Bragg é satisfeita para os planos cujos pontos na rede recíproca caem sobre a superfície da esfera de raio $1/\lambda$. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

Esta condição de difração pode ser visualizada através da construção da esfera de reflexões proposta por Ewald, ilustrada pela Figura 2.5. Nesta representação, um máximo de difração é formado apenas se um dos pontos hkl da rede recíproca coincidir com a superfície da esfera de raio $1/\lambda$, permitindo determinar quais planos serão difratados e em qual direção os feixes serão espalhados para uma dada condição experimental.

2.4 Intensidades dos picos de difração

As intensidades dos picos de difração dependem dos processos de interação dos feixes de raios-X com os átomos dispostos na rede cristalina. Os feixes espalhados podem ser então afetados devido a processos de absorção e os efeitos que diferentes sítios espalhadores, como elétrons e o núcleo atômico, podem causar. Nesta seção serão avaliados os efeitos dos centros espalhadores, considerado que os efeitos de absorção são desprezíveis.

2.4.1 Espalhamento por um elétron livre e por átomos

Para se compreender a influência que o arranjo espacial dos centros espalhadores exercem na amplitude difratada, devemos inicialmente considerar o espalhamento proveniente de um elétron livre, utilizando a teoria clássica para o espalhamento coerente.

No caso tratado na Figura 2.6, um feixe não polarizado ao longo do eixo x atinge um elétron posicionado na origem. Por se tratar de uma partícula carregada, o campo elétrico do feixe gera uma força no elétron, forçando-o a oscilar na frequência da onda eletromagnética incidente e a emitir radiação eletromagnética de mesma frequência para todos os lados.

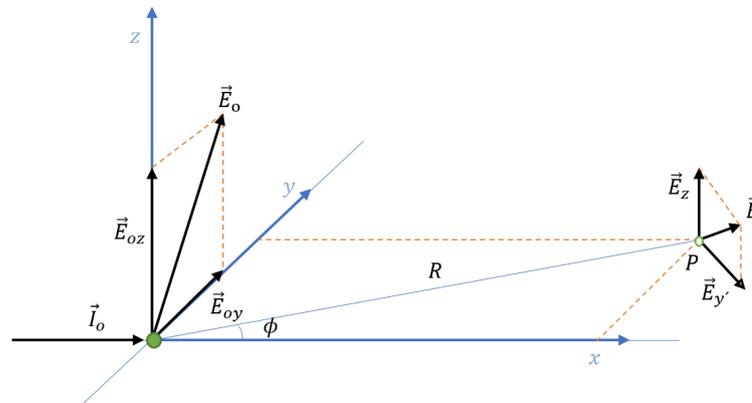


Figura 2.6 – Espalhamento clássico para um feixe primário não polarizado por um elétron livre na origem. Figura adaptada de (WARREN, 1990).

A intensidade da radiação espalhada no ponto P a uma distância R da origem é dada por

$$I = \frac{c}{8\pi} \langle E^2 \rangle, \quad (2.7)$$

onde c é a velocidade da luz e

$$\langle E^2 \rangle = \langle E_z^2 + E_{y'}^2 \rangle = \left\langle \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} (E_{oz}^2 + E_{oy}^2 \cos^2 \phi) \right\rangle. \quad (2.8)$$

Considerando que E_o pode assumir orientações no plano yz com probabilidades iguais (WARREN, 1990) de modo que $\langle E_{oy}^2 \rangle = \langle E_{oz}^2 \rangle = 1/2 \langle E_o^2 \rangle$ e que as interferências construtivas ocorrem quando $\phi = 2\theta$, substituindo estes valores na equação 2.7 se obtém:

$$I = \frac{c}{8\pi} \langle E_o^2 \rangle \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) = I_o \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (2.9)$$

na qual $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ é o fator de polarização para um feixe incidente não polarizado.

No caso de um átomo, o espalhamento é proveniente de um grupo de elétrons confinados em uma região delimitada pelo seu volume. Usando o tratamento de ondas planas, a amplitude A do campo elétrico proveniente do espalhamento por um elétron em uma posição \vec{r}_n do centro do átomo, representado na Figura 2.7, em um ponto P é igual a

$$A_n = A_o \cos \left[2\pi vt - \frac{2\pi}{\lambda} (X_1 + X_2) \right] \quad (2.10)$$

onde A_o é a amplitude inicial de uma onda polarizada perpendicularmente ao plano da figura e com caminho total dado por $X_1 + X_2$.

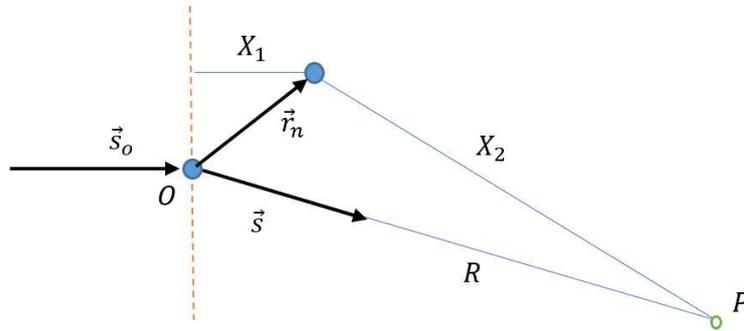


Figura 2.7 – Representação para o espalhamento por um grupo de elétrons na posição \vec{r}_n . Figura adaptada de (WARREN, 1990).

Considerando a distância do ponto de observação $R \gg r_n$, o valor de $X_2 \rightarrow R$ e o caminho total percorrido pela onda pode ser dado por $X_1 + X_2 \rightarrow \vec{R} - (\vec{s} - \vec{s}_o) \cdot \vec{r}_n = \vec{R} - \lambda \vec{k} \cdot \vec{r}_n$ para interferências construtivas, sendo \vec{k} um vetor arbitrário do espaço recíproco $\vec{k} = (\vec{s} - \vec{s}_o)/\lambda$.

Utilizando a forma de exponenciais complexas, o campo total em P é dado como a soma sobre todos os elétrons no volume atômico na forma

$$A_n = A_o e^{-2\pi i [vt - (R/\lambda)]} \sum_n e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_n}. \quad (2.11)$$

Considerando que os elétrons estão dispostos em uma nuvem de cargas negativas, caracterizada pela densidade de carga ρ , a equação 2.11 para cada elétron pode ser reescrita em função dos elementos de carga $\rho(\vec{r})dV$ nas posições \vec{r} , de modo que a amplitude é dada como uma função do vetor da rede recíproca \vec{k}

$$A_n(\vec{k}) = A_o e^{-2\pi i[vt - (R/\lambda)]} \int e^{-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r})dV \quad (2.12)$$

na qual a integral representa o fator de espalhamento por elétron

$$f_e = \int e^{-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r})dV. \quad (2.13)$$

Para um átomo contendo vários elétrons, a amplitude do campo elétrico por átomo pode então ser escrita como

$$A(\vec{k}) = A_o e^{-2\pi i[vt - (R/\lambda)]} f, \quad (2.14)$$

sendo então a intensidade dada por:

$$I(\vec{k}) = |A(\vec{k})|^2 = I_o |f|^2. \quad (2.15)$$

2.4.2 Espalhamento em redes cristalinas

O espalhamento em uma rede cristalina depende das posições que os átomos ocupam e o fator de espalhamento para cada tipo de átomo presente. Para átomos localizados nas posições $\vec{R}_n^m = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 + \vec{\delta}_m$, onde m representa o tipo de átomo, a amplitude observada de cada átomo é (WARREN, 1990):

$$A_m(\vec{k}) = A_o f_m e^{-2\pi i[vt - (R/\lambda)]} \sum_n e^{-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{R}_n^m}. \quad (2.16)$$

Considerando um cristal de pequenas dimensões com bordas N_1a_1 , N_2a_2 e N_3a_3 paralelas aos eixos cristalinos, sendo N_j um número inteiro, a amplitude observada será:

$$A_m(\vec{k}) = A_o e^{-2\pi i[vt - (R/\lambda)]} \sum_m f_m e^{-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_m} \prod_{j=1}^3 \sum_{n_j=0}^{N_j-1} e^{-2\pi i\vec{k}\cdot n_j\vec{a}_j}, \quad (2.17)$$

na qual o termo

$$F(\vec{k}) = \sum_m f_m e^{-2\pi i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_m}, \quad (2.18)$$

denominado Fator de Estrutura, carrega toda a informação das posições atômicas e varia de acordo com as estruturas cristalinas.

Na equação 2.17, a soma sobre os valores de n_j tem a forma de uma progressão geométrica cujo valor é dado por $[e^{-2\pi i \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j} - 1]/[e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{a}_j} - 1]$, deste modo

$$A_m(\vec{k}) = A_o e^{-2\pi i [vt - (R/\lambda)]} F(\vec{k}) \prod_{j=1}^3 \frac{e^{-2\pi i \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j} - 1}{e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{a}_j} - 1} \quad (2.19)$$

sendo a intensidade dada por

$$I(\vec{k}) = I_o |F(\vec{k})|^2 \prod_{j=1}^3 \frac{\sin^2(\pi \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j)}{\sin^2(\pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j)}. \quad (2.20)$$

na qual $[\sin^2(\pi \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j)]/[\sin^2(\pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j)]$ é a função de interferência que dá a forma do pico de intensidade.

Para se analisar a evolução do perfil de intensidades dado pela equação 2.20, considerando a função

$$y = \frac{\text{sen}^2(Nx)}{\text{sen}^2(x)}, \quad (2.21)$$

onde $x = \pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j$ e N é o número de átomos na direção do vetor \vec{a}_j , seu valor máximo ocorre no limite de $x \rightarrow n\pi$ com $y = N^2$, sendo a forma do perfil representada na Figura 2.8.

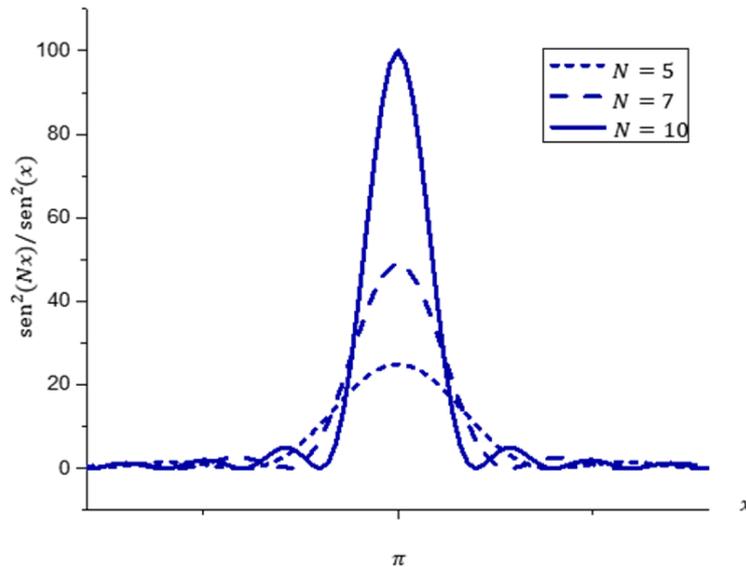


Figura 2.8 – Perfil da função $\text{sen}^2(Nx)/\text{sen}^2(x)$ para os valores de $N=5, 7$ e 10 .

Os picos da função para os valores de x são múltiplos integrais de π e essencialmente zero para os demais valores, deste modo, com a diminuição do cristalito ocorre o alargamento do perfil e uma redução da intensidade.

2.5 O padrão de difração

Em uma amostra cristalina, o padrão de difração é obtido através da contagem dos fótons de raios-X espalhados por difração em função do ângulo de incidência do feixe. Sua forma é dada principalmente pela convolução dos parâmetros geométricos instrumentais e parâmetros característicos da amostra cristalina, onde os alargamentos dos perfis de difração são causados principalmente pela dimensão dos cristais, sendo a posição angular dos máximos de difração dada pelo fator de estrutura.

A Figura 2.9 mostra o processo de construção do padrão de difração através da convolução dos parâmetros físicos da amostra e parâmetros instrumentais.

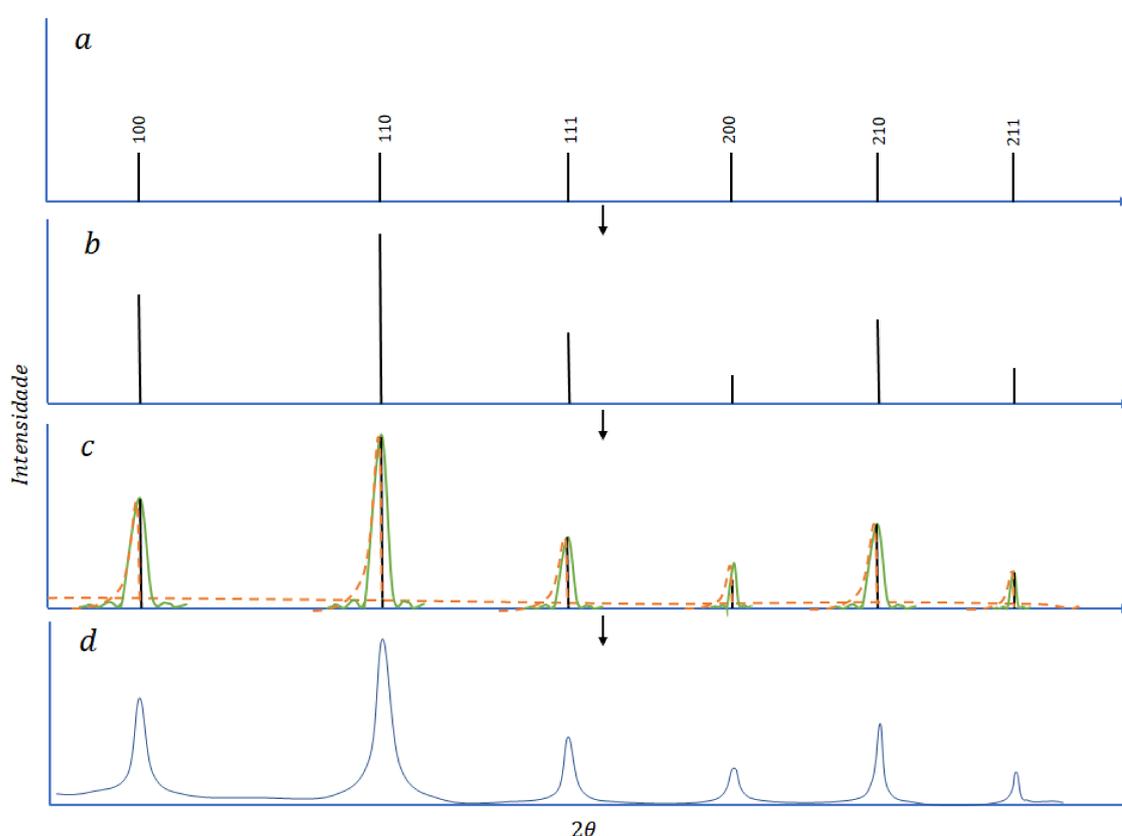


Figura 2.9 – Representação de um padrão de difração: (a) Posição dos picos de difração dados pela lei de Bragg para cada família de planos; (b) Intensidades dos picos dada pelo fator de estrutura F e fator de multiplicidade dos planos com mesma distância interplanar; (c) efeito da adição de parâmetros instrumentais (perfil pontilhado laranja) e o alargamento característico da amostra (perfil verde); (d) padrão resultante da convolução das contribuições. Figura adaptada de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

2.6 Análise dos perfis de raios-X (XPA)

A determinação dos parâmetros físicos microestruturais, através da análise dos perfis de raios-X (XPA), foi inaugurada em 1918 com o trabalho desenvolvido por Scherrer, que buscou a obtenção do valor aproximado para a média dos domínios de espalhamento coerente (definido abaixo) nas amostras cristalinas em função dos alargamentos dos perfis de difração.

Tendo em foco a caracterização de nanomateriais, a determinação dos parâmetros microestruturais, como dimensões dos cristalitos e defeitos, por XPA é tida como uma técnica superior a outros métodos como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), permitindo uma melhor estatística em respeito ao maior volume analisado da amostra. Em princípio, o tamanho determinado é igual ao comprimento da coluna cristalina perpendicular ao vetor de difração (será mostrado pictoricamente abaixo). Esse valor pode ser convertido posteriormente em uma distribuição de tamanhos assumindo uma função de distribuição (KERBER et al., 2011).

2.6.1 A equação de Scherrer

No modelo representado na Figura 2.10a, um cristal de dimensão finita t , formado por N planos cristalinos perpendiculares ao vetor de difração \vec{g}_{hkl} e igualmente espaçados por d_{hkl} , é inteiramente banhado por um feixe de raios-X no ângulo teórico de Bragg.

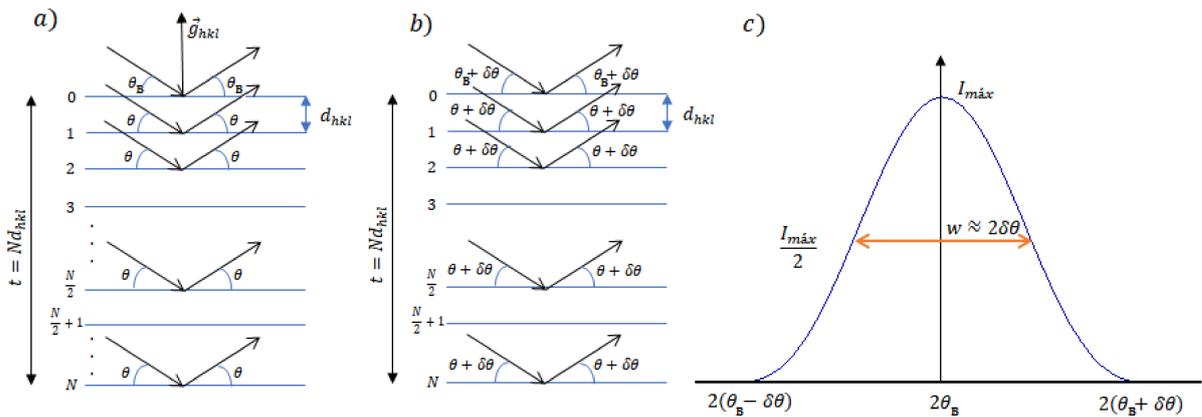


Figura 2.10 – Representação das reflexões de Bragg em um conjunto de planos perpendiculares ao vetor de difração \vec{g}_{hkl} . a) No exato ângulo de Bragg, b) para uma pequeno desvio ($\theta_B + \delta\theta$); c) o diagrama esquemático para o alargamento do perfil de difração para um cristal de dimensões finitas, onde em $I_{m\acute{a}x}/2$ o alargamento $w \approx 2\delta\theta$. Figura adaptada de (HAMMOND, 2009).

Neste cristal, para os primeiros 2 planos, denominados 0 e 1, através da equação 2.5 a diferença de caminho dos feixes é dada por $\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B)$, para os planos 0 e 2 este valor é igual a $2\lambda = 4d_{hkl}\text{sen}(\theta_B)$ e assim por diante podendo ser generalizada na forma:

$$N\lambda = 2Nd_{hkl}\text{sen}(\theta_B) \quad (2.22)$$

O efeito de alargamento dos picos é obtido considerando as condições de um feixe incidente e refletido para um pequeno desvio angular $\delta\theta$ em relação ao exato ângulo de Bragg, representado na Figura 2.10b, com perfil dado na Figura 2.10c. Calculando a condição de interferência construtiva e destrutiva entre os planos 0 e $N/2$ a interferência construtiva é dada por (HAMMOND, 2009)

$$\frac{N}{2}\lambda = \frac{N}{2}2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B) \quad (2.23)$$

no exato ângulo de Bragg e a condição para a interferência destrutiva para o ângulo com pequeno desvio é dada por

$$\left(\frac{N}{2} + \frac{1}{2}\right)\lambda = \frac{N}{2}2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B + \delta\theta) \quad (2.24)$$

utilizando $\text{sen}(\theta_B + \delta\theta) = \text{sen}(\theta_B)\cos(\delta\theta) + \text{sen}(\delta\theta)\cos(\theta_B)$ e fazendo as aproximações $\cos(\delta\theta) \approx 1$ e $\text{sen}(\delta\theta) \approx \delta\theta$ obtém-se

$$\frac{N\lambda}{2} + \frac{\lambda}{2} = \frac{N}{2}2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B) + \frac{N}{2}2d_{hkl}\cos(\theta_B)\delta\theta \quad (2.25)$$

Cancelando os termos $N\lambda/2$ e $N\lambda/2d_{hkl}\text{sen}(\theta_B)$ e substituindo $t = Nd_{hkl}$, obtém-se

$$\begin{aligned} \lambda &= 2\delta\theta t \cos(\theta_B) \\ 2\delta\theta &= \frac{\lambda}{t \cos(\theta_B)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde observando a Figura 2.10c, o alargamento w do perfil para $I_{m\acute{a}x}/2$ é aproximadamente $w = 2\delta\theta$. Substituindo este valor na equação 2.26

$$\begin{aligned} w &= \frac{\lambda}{t \cos(\theta_B)} \\ t &= \frac{\lambda}{w \cos(\theta_B)} = \frac{2tg(\theta_B)}{N} \end{aligned} \quad (2.27)$$

denominada equação de Scherrer para a dimensão cristalina aproximada t ou número de planos cristalinos N .

Para amostras policristalinas é incluído um fator de correção K em função do formato das partículas. Para partículas esféricas $K \approx 0,9$, assim a equação 2.27 é reescrita como:

$$t = \frac{K\lambda}{w \cos(\theta_B)} = \frac{0,9\lambda}{w \cos(\theta_B)} \quad (2.28)$$

2.6.2 Método de Warren-Averbach

De acordo com a teoria cinemática do processo de difração em amostras policristalinas, o perfil de intensidades é dado pela convolução dos parâmetros de tamanho e de deformações nos cristais na forma

$$I^F = I^S \otimes I^D \quad (2.29)$$

onde os sobrescritos F , S e D se referem ao valor físico medido, a contribuição do tamanho dos domínios de coerência e os defeitos na rede cristalinas, respectivamente, sendo \otimes o operador convolução (GUBICZA et al., 2005).

A transformada de Fourier da equação 2.29 para a convolução de duas funções é dada na forma do produto das transformadas individuais para cada termo, sendo igual a

$$\mathcal{F}[I^F] = A^F(L) = A^S(L)A^D(L) \quad (2.30)$$

onde \mathcal{F} representa a transformada de Fourier, $A^F(L)$ é o valor absoluto dos coeficientes de Fourier dos picos físicos representado pelo produto dos coeficientes de tamanho $A^S(L)$ e os coeficientes de distorção $A^D(L)$.

Na equação 2.30 L é a variável de Fourier na direção do vetor de difração \vec{g}_{hkl} , dada por $L = n\lambda/[2(\text{sen}(\theta) - \text{sen}(\theta_B))]$, para o perfil do pico de difração medido na extensão angular $(\theta_B - \theta)$ com n sendo um número inteiro (UNGÁR; TICHY, 1999).

Seguindo o tratamento de Warren e Averbach (1950), aplicando o logaritmo nos termos da equação 2.30 se obtém

$$\ln A^F(L) = \ln A^S(L) + \ln A^D(L) \quad (2.31)$$

denominada equação de Warren-Averbach, onde os coeficientes de tamanho e defeitos podem ser avaliados independentemente.

Nesta seção será mostrada a obtenção das expressões $A^S(L)$ e $A^D(L)$, onde, para os coeficientes $A^S(L)$ será atribuído uma função de densidade de distribuição de tamanhos e para os coeficientes $A^D(L)$ será assumido apenas um tipo de defeito relacionado à deslocamentos na rede cristalina.

2.6.2.1 Efeito de tamanho - $A^S(L)$

De acordo com a equação 2.12, a amplitude de um feixe de raios-X espalhado elasticamente por um átomo é proporcional à transformada de Fourier da densidade de

elétrons $\rho(\vec{r})$ em um pequeno elemento de volume na posição \vec{r} na forma:

$$A_n(\vec{k}) \propto \mathcal{F}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} dV \quad (2.32)$$

Para um cristal de dimensões finitas, a densidade eletrônica em um ponto \vec{r} da rede cristalina pode ser escrita como (GUINIER, 1994)

$$\rho(\vec{r}) = \rho_c(\vec{r}) \otimes [z(\vec{r})\sigma_f(\vec{r})] \quad (2.33)$$

onde $\rho_c(\vec{r})$ é a densidade eletrônica da célula unitária posicionada nos pontos \vec{R}_n da rede cristalina, $z(\vec{r})$ representa a função que descreve a periodicidade da rede na forma de uma série de funções de Dirac centradas nos pontos da rede igual a $z(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$ e $\sigma_f(\vec{r})$ representa o fator de forma que define os limites do cristal cujos valores são 0 ou 1 para o vetor \vec{r} fora ou dentro do cristalito respectivamente.

Utilizando a equação 2.33, a amplitude dos raios-X espalhados por um cristal finito pode então ser reescrita como

$$\begin{aligned} A(\vec{k}) &= \mathcal{F}[\rho_c(\vec{r})] \mathcal{F}[z(\vec{r})\sigma_f(\vec{r})] \\ &= \mathcal{F}[\rho_c(\vec{r})] \mathcal{F}[z(\vec{r})] \otimes \mathcal{F}[\sigma_f(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.34)$$

nesta equação, a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho_c(\vec{r})$ para a célula unitária é dada pelo fator de estrutura $F(\vec{k})$ do cristal e a transformada da função $z(\vec{r})$ pode ser calculada como (GUBICZA, 2014)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[z(\vec{r})] &= \int \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{R}_n) e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} dV \\ &= \sum_n e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} \\ &= \sum_{hkl} \delta(\vec{k} - \vec{g}_{hkl}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Definindo $S(\vec{k})$ como a transformada de $\sigma_f(\vec{r})$ e substituindo o valor de $\mathcal{F}[z(\vec{r})]$ na equação 2.34, a amplitude é então dada por

$$\begin{aligned} A(\vec{k}) &= F(\vec{k}) \sum_{hkl} \delta(\vec{k} - \vec{g}_{hkl}) \otimes S(\vec{k}) \\ &= F(\vec{k}) \sum_{hkl} S(\vec{k} - \vec{g}_{hkl}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde a intensidade espalhada elasticamente para um ponto qualquer no espaço recíproco é calculada como seu módulo quadrado na forma

$$I(\vec{k}) \propto |F(\vec{k})|^2 \sum_{hkl} |S(\vec{k} - \vec{g}_{hkl})|^2, \quad (2.37)$$

na qual para um cristal infinito seu valor é diferente de zero apenas nos pontos da rede recíproca representados pelo vetor \vec{g}_{hkl} .

Para cristais finitos é observado que a distribuição de intensidades se comporta como domínios alargados perto dos pontos da rede recíproca denominados nodos (GUINIER, 1994), representado na Figura 2.11a, que se estreitam com o aumento do tamanho dos cristais.

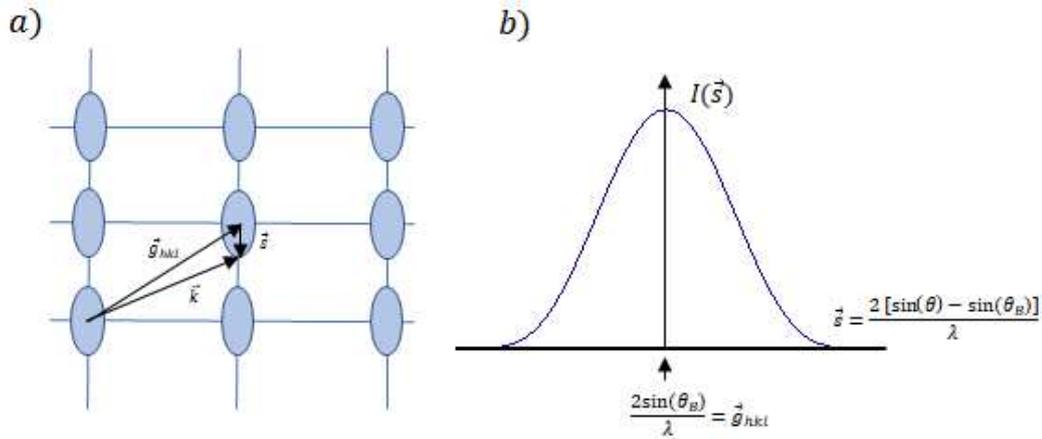


Figura 2.11 – Representação do alargamento da distribuição de intensidades nos nodos do espaço recíproco a); e o perfil do pico medido b). Figura adaptada de (GUBICZA, 2014)

Considerando um cristalito sem defeitos e de dimensões não tão pequenas, a extensão dos domínios de reflexão não possuem um alargamento muito grande e a sobreposição dos domínios pode ser desprezada, assim $|F(\vec{k})|^2$ pode ser aproximado por $|F(\vec{g}_{hkl})|^2$ para todos os vetores \vec{k} . Deste modo, a forma do perfil de distribuição de intensidades é determinada por $|\sum_{hkl} S(\vec{k} - \vec{g}_{hkl})|^2$ e a equação 2.37 pode ser expressa como

$$I(\vec{s}) \propto |S(\vec{s})|^2, \quad (2.38)$$

na qual $\vec{s} = \vec{k} - \vec{g}_{hkl} = [2(\text{sen}(\theta) - \text{sen}(\theta_B))]/\lambda$, com o perfil de pico representado na Figura 2.11b.

Sendo $|S(\vec{s})|^2$ dado por

$$|S(\vec{s})|^2 = \int_{V_r} \sigma_f(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} dV_r \int_{V_{r'}} \sigma'_f(\vec{r}') e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}'} dV_{r'} \quad (2.39)$$

em termos de novas variáveis \vec{r} e $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$

$$\begin{aligned} |S(\vec{s})|^2 &= \int_{V_u} \left\{ \int_{V_r} \sigma_f(\vec{r}) \sigma_f'(\vec{u} + \vec{r}) dV_r \right\} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{u}} dV_u \\ &= \mathcal{F}^{-1} \left[\int_{V_r} \sigma_f(\vec{r}) \sigma_f(\vec{u} + \vec{r}) dV_r \right], \end{aligned} \quad (2.40)$$

na qual o produto $\sigma_f(\vec{r}) \sigma_f(\vec{u} + \vec{r})$ é igual a 1 apenas se ambos os termos forem diferentes de zero, deste modo os vetores \vec{r} e $\vec{u} + \vec{r}$ devem apontar para dentro do cristalito, representado na Figura 2.12.

Os pontos onde esta condição é satisfeita estão na região de interseção do cristalito e seu "deslocamento" por um vetor \vec{u} , sendo a integral em relação ao volume V_r igual ao volume da região comum $v(\vec{u})$ em função do vetor \vec{u} .

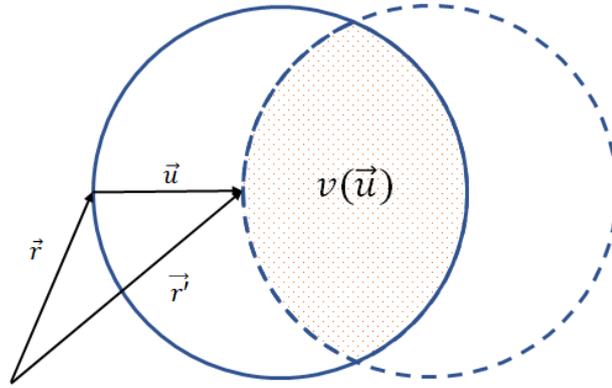


Figura 2.12 – Representação do cristal e seu "deslocamento" por um vetor \vec{u} , onde a região comum de volume $v(\vec{u})$ é indicada pela região hachurada.

Se a área sob o perfil do pico é normalizada tal que

$$\int I(\vec{s}) d\vec{s} = 1 \quad (2.41)$$

a intensidade é dada por

$$I(\vec{s}) = \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{v(\vec{u})}{V} \right] = \mathcal{F}^{-1}[V(\vec{u})], \quad (2.42)$$

na qual V é o volume do cristal e a função $V(\vec{u})$ é o volume normalizado da região comum obtida pela transformada de Fourier da intensidade $I(\vec{s})$ na forma

$$V(\vec{u}) = \int I(\vec{s}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{u}} dV_s \quad (2.43)$$

Segundo Bertaut (1950), o volume $V(\vec{u})$ para materiais policristalinos, com orientação aleatória dos planos cristalinos, pode ser dado como a soma dos volumes das colunas

crystalinas perpendiculares aos planos (hkl) , dependendo do tamanho médio e distribuição de forma dos cristalitos.

Nesta construção, esquematizada na Figura 2.13, a região comum formada por um cristal de dimensão M e seu "deslocamento" por um valor L é dividida em colunas cilíndricas perpendiculares aos planos hkl , com área de seção transversal da .

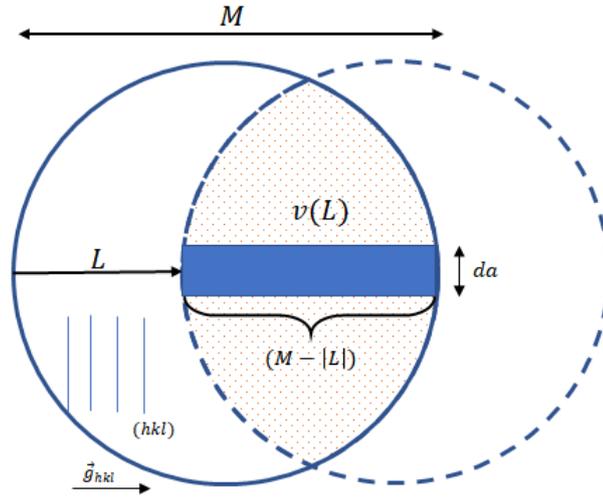


Figura 2.13 – Representação esquemática da subdivisão do volume da região comum em colunas cristalinas perpendiculares aos planos (hkl) .

Assumindo partículas esféricas, para uma coluna cristalina com comprimento M , sua fração na região comum tem dimensão $(M - |L|)$ tal que

$$\begin{aligned}
 V(L) &= \frac{v(L)}{V} \\
 &= \frac{1}{V} \int_{M=|L|}^{\infty} (M - |L|) da \\
 &= \int_{M=|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{|L|}{M}\right) \frac{M da}{V} \\
 &= \int_{M=|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{|L|}{M}\right) g(M) dM
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

onde $g(M)dM$ é a fração das colunas com comprimento entre M e $M + dM$ (GUINIER, 1994) dada como

$$g(M)dM = \frac{M da}{V} \tag{2.45}$$

Esta construção mostra que $V(L)$ tem as seguintes propriedades:

- $V(0) = 1$ quando o cristal e sua posição deslocada coincidem ($L = 0$).
- $V(L)$ é centrossimétrico devido $V(L) = V(-L)$.

• $V(L)$ tem seu valor reduzido quando L aumenta e é igual a zero para valores $|L| > M$.

Através da equação 2.30, 2.31 e 2.42 é obtido que os coeficientes de Fourier para os parâmetros de tamanho são dados pela função $V(L)$ de modo que

$$\begin{aligned} I^S &= \mathcal{F}^{-1}[A^S(L)] = \mathcal{F}^{-1}[V(L)] \\ A^S(L) &= \int_{M=|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{|L|}{M}\right) g(M) dM \end{aligned} \quad (2.46)$$

assim, o valor da intensidade por efeitos de tamanho é dada por

$$\begin{aligned} I^S(\vec{s}) &= \mathcal{F}^{-1}[A^S(L)] = \int_0^{\infty} \mathcal{F}^{-1} \left[1 - \frac{|L|}{M}\right] g(M) dM \\ &= \int_0^{\infty} \frac{M \sin^2(\pi M s)}{(\pi M s)^2} g(M) dM \end{aligned} \quad (2.47)$$

na qual $M \sin^2(\pi M s)/(\pi M s)^2$ dá a intensidade dos feixes espalhados por uma coluna cristalina de comprimento M .

O valor médio do comprimento das colunas cristalinas perpendiculares aos planos (hkl) é obtido através da avaliação do alargamento e forma dos picos de difração normalizados. Para o pico representado na Figura 2.11b, o alargamento integral do perfil é definido como

$$\beta = \frac{\int I(\vec{s}) d\vec{s}}{I^S(0)} \quad (2.48)$$

onde $I^S(0)$ é o valor máximo para $s = 0$ ($\vec{k} = \vec{g}_{hkl}$). Se a área sob o pico for normalizada, o recíproco do valor β ($d = 1/\beta$) pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} d &= \frac{I^S(0)}{\int I(\vec{s}) d\vec{s}} \\ &= I^S(0) \\ &= \int_0^{\infty} \left[\frac{M \sin^2(\pi M s)}{(\pi M s)^2} \right]_{s=0} g(M) dM \\ &= \int_0^{\infty} M g(M) dM = \langle M \rangle_{vol} \end{aligned} \quad (2.49)$$

na qual $\langle M \rangle_{vol}$ representa o valor do comprimento médio ponderado por volume.

$$d = \langle M \rangle_{vol} \quad (2.50)$$

Outra forma de se obter o valor do comprimento dessas colunas é através dos coeficientes normalizados de Fourier para a equação 2.46. Utilizando as propriedades da função $A^S(L)$, seu valor máximo ocorre quando $L = 0$, deste modo, através primeira derivada da equação 2.46 em $L = 0$ se obtém

$$\begin{aligned} \left[\frac{dA^S(L)}{dL} \right]_{L=0} &= - \left[\int_0^\infty \frac{1}{M} g(M) dM \right]_{L=0} \\ &= - \frac{1}{\langle M \rangle_{\acute{a}rea}} \end{aligned} \quad (2.51)$$

na qual $\langle M \rangle_{\acute{a}rea}$ representa o valor do comprimento médio ponderado por área. A dimensão média obtida através dos coeficientes normalizados de Fourier é então dada como

$$L_o = \langle M \rangle_{\acute{a}rea} = - \frac{1}{[dA^S(L)/dL]_{L=0}}. \quad (2.52)$$

Neste caso, o parâmetro L_o também pode ser determinado graficamente para os valores dos coeficientes $A^S(L)$ em função de L como a interseção da abscissa e a tangente de $A^S(L)$ para $L = 0$, representado na Figura 2.14.

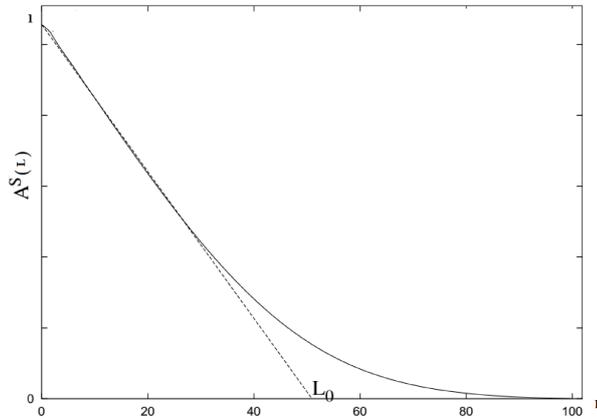


Figura 2.14 – Representação gráfica da determinação da dimensão L_o através dos coeficientes da transformada de Fourier para os parâmetros de tamanho de um perfil de intensidade para partículas esféricas com distribuição de tamanhos tipo log-normal. Figura adaptada de (RIBÁRIK, 2008).

De acordo com observações para a microestrutura de materiais nanoestruturados, as distribuições das dimensões dos cristalitos geralmente seguem uma função tipo log-normal (GUBICZA et al., 2001; GUBICZA et al., 2005; RIBÁRIK; UNGÁR; GUBICZA, 2001), deste modo, para os cristalitos com função de distribuição de comprimento $f(x)dx$

para diâmetros entre x e $x + dx$, todos os cristalitos com diâmetros $x \geq M$ contém os comprimentos de colunas M , assim:

$$g(M)dM \approx \left(\int_M^\infty f(x)dx \right) M^2 dM \quad (2.53)$$

onde $f(x)$ é a função log-normal da densidade de distribuição de tamanhos dada por

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{x} \exp\left(\frac{-[\log(x/m)]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.54)$$

na qual m é o valor da mediana da distribuição e σ é o coeficiente de dispersão dos tamanhos cristalinos.

Utilizando as equações 2.53 e 2.54 os coeficientes $A^S(L)$ e a intensidade $I^S(s)$ podem ser escritos como (RIBÁRIK; UNGÁR; GUBICZA, 2001)

$$\begin{aligned} A^S(L) &= \frac{1}{V} \left[\frac{m^3 e^{(9/4)(\sqrt{2}\sigma)^2}}{3} \operatorname{erfc}\left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3\sqrt{2}\sigma}{2}\right) \right] \\ &- \frac{1}{V} \left[\frac{m^2 e^{\sqrt{2}\sigma^2}}{2} |L| \operatorname{erfc}\left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma\right) \right] \\ &+ \frac{1}{V} \left[\frac{|L|^3}{6} \operatorname{erfc}\left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.55)$$

na qual $V = \{m^3 \exp[(9/4)(\sqrt{2}\sigma)^2]\}/3$.

Aplicando a transformada de Fourier inversa na equação 2.55 é obtida a intensidade teórica devido aos efeitos de tamanho das cristalitas I^S , dada como

$$I^S(s) = \int_0^\infty M \frac{\sin^2(M\pi s)}{(\pi M)^2} \operatorname{erfc}\left[\frac{\log(M/m)}{\sqrt{2}\sigma}\right] dM. \quad (2.56)$$

onde erfc é a função complementar de erro dada por

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-l^2} dl. \quad (2.57)$$

Assim, usando as equações 2.49 e 2.52, os valores d e L_o para nanopartículas esféricas seguindo uma distribuição tipo log-normal são dados por:

$$d = \frac{3m \exp\left[(7/4)(\sqrt{2}\sigma)^2\right]}{4} \quad (2.58)$$

e

$$L_o = \frac{2m \exp\left[(5/4)(\sqrt{2}\sigma)^2\right]}{3} \quad (2.59)$$

2.6.2.2 Efeito dos deslocamentos - $A^D(L)$

Os defeitos na rede cristalina são geralmente observados nos perfis de difração como a ocorrência de deslocamentos das posições angulares ideais dos picos e pequenos alargamentos, causados pela variação do fator de estrutura para as células unitárias devido a alteração do espaçamento médio interatômico.

Para um cristal perfeito onde as células unitárias se repetem por toda a extensão do material, o fator de estrutura é dado pela equação 2.18, mas para casos onde os átomos apresentam deslocamentos de suas posições ideais o fator de estrutura varia para cada célula unitária na forma

$$F_m(\vec{k}) = f_m e^{-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{\delta}_m} \quad (2.60)$$

onde m é o índice da célula unitária e $\vec{\delta}_m$ é a posição do átomo deslocado na m -ésima célula unitária. Assumindo um único tipo de átomo tal que $f_m = f$, a amplitude da onda espalhada é então dada como

$$A(\vec{k}) = \sum_m F_m \exp[-2\pi i \vec{k} \cdot \vec{\delta}_m] \quad (2.61)$$

e a intensidade espalhada pelo cristal é proporcional ao módulo quadrado da amplitude na forma

$$I(\vec{k}) \propto \sum_m \sum_{m'} F_m F_{m'}^* \exp[-2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{\delta}_m - \vec{\delta}_{m'})] \quad (2.62)$$

Considerando o esquema representado na Figura 2.15, para o caso de um cristal ideal onde a soma dos deslocamentos $\sum_i \vec{\delta}_i = 0$, dois pontos são separados por uma distância L normal aos planos (hkl) , e L' é o espaçamento entre esses dois pontos no cristal com deslocamentos.

Sendo $\vec{\delta}_{m'} = \vec{\delta}_m + \vec{\delta}_l = \vec{\delta}_{m+l}$, a equação 2.62 pode ser escrita como

$$I(\vec{k}) \propto \sum_l \sum_m F_m F_{m+l}^* \exp[2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{\delta}_{m+l} - \vec{\delta}_m)] \quad (2.63)$$

na qual para um número suficientemente grande de células unitárias a soma $\sum_m F_m F_{m+l}^*$, para o volume comum de um cristal e seu "deslocamento", é dada pela média em todo o cristal sobre o produto do fator de estrutura para duas células unitárias separadas por uma distância $L = ja$ (GUINIER, 1994), onde a é o comprimento da célula unitária normal aos planos (hkl) e j é um número inteiro, assim

$$\sum_m F_m F_{m+l}^* = \langle F_m F_{m+l}^* \rangle = f^2 \langle \exp[2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{\delta}_{m+l} - \vec{\delta}_m)] \rangle, \quad (2.64)$$

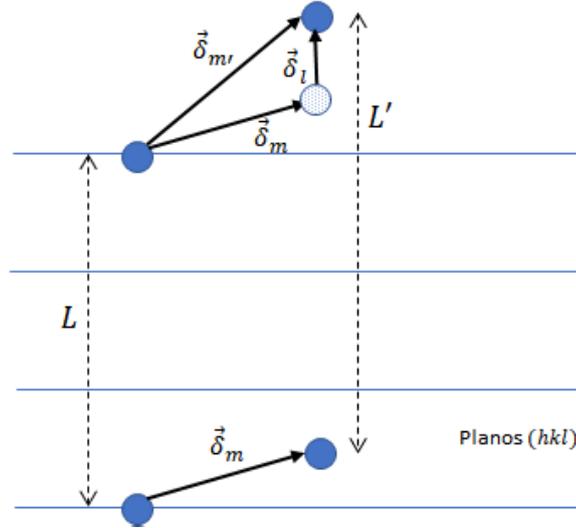


Figura 2.15 – Esquema de um cristal com distorções cristalinas normais aos planos (hkl) .

para as regiões dos nodos os valores de $\vec{k} \approx \vec{g}_{hkl}$, então

$$\langle F_m F_{m+l}^* \rangle = f^2 \langle \exp[2\pi i \vec{g}_{hkl} \cdot (\delta_{m+l} - \delta_m)] \rangle \quad (2.65)$$

onde \vec{g}_{hkl} é normal aos planos e o produto escalar pode ser escrito como

$$\vec{g}_{hkl} \cdot (\delta_{m+l} - \delta_m) = g_{hkl}(L' - L) \quad (2.66)$$

A deformação da rede é definida como a quantidade

$$\epsilon = \frac{L' - L}{L}, \quad (2.67)$$

supondo que $\langle F_m F_{m+l}^* \rangle$ é uma função regular tal que seu valor máximo ocorra quando $\vec{k} = \vec{g}_{hkl}$, é possível reescrever a equação 2.63 como

$$I(\vec{s}) \propto \sum_l f^2 \langle \exp[2\pi i g_{hkl} \epsilon L] \rangle \exp[2\pi i \vec{s} \cdot \vec{\delta}_l] \quad (2.68)$$

Substituindo o somatório na equação acima por uma integral, a intensidade espalhada para um cristal com distorções normais aos planos (hkl) é dada como

$$I(\vec{s}) \propto \int \frac{1}{V} [f^2 \langle \exp[2\pi i g_{hkl} \epsilon L] \rangle] \exp[2\pi i \vec{s} \cdot \vec{\delta}_l] d_v = \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{f^2 \langle \exp[2\pi i g_{hkl} \epsilon L] \rangle}{V} \right] \quad (2.69)$$

De forma semelhante à equação 2.46 é obtido

$$A^D(L) = \frac{f^2 \langle \exp[2\pi i g_{hkl} \epsilon L] \rangle}{V} \quad (2.70)$$

na qual para distorções muito pequenas a exponencial pode ser substituída pelos três primeiros termos da expansão em série de Taylor

$$A^D(L) = \frac{f^2}{V} (1 + 2\pi i g_{hkl} L \langle \epsilon \rangle - 2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle \epsilon^2 \rangle) \quad (2.71)$$

onde $\langle \epsilon \rangle = 0$ devido $\sum_i \vec{\delta}_i = 0$, deste modo

$$A^D(L) = \frac{f^2}{V} (1 - 2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle \epsilon^2 \rangle) \cong \frac{f^2}{V} \exp(-2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle \epsilon^2 \rangle) \quad (2.72)$$

Assumindo deslocamentos com distribuição aleatória, Wilkens (1970) determinou o valor médio $\langle \epsilon^2 \rangle$ como

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \left(\frac{b_{Burgers}}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \bar{C}_{hkl} f(\eta) \quad (2.73)$$

na qual $b_{Burgers}$ é o valor absoluto do vetor de Burgers, ρ é a densidade de deslocamentos, \bar{C}_{hkl} é o valor médio do fator de contraste dos deslocamentos e $f(\eta)$ é a função de Wilkens, deste modo os coeficientes $A^D(L)$ podem ser escritos como

$$A^D(L) = \exp \left[-\frac{\pi}{2} b_{Burgers}^2 g_{hkl}^2 L^2 \rho \bar{C}_{hkl} f(\eta) \right] \quad (2.74)$$

Dentro do modelo utilizado para a determinação da dimensão de partículas e distorções na rede cristalina, as expressões das equações 2.55 e 2.74 são consideradas as mais importantes dentro da metodologia de ajuste de perfis completos de difração de raios-X, que é a base do método computacional CMWP-fit (*Convolutional Multiple Whole Profile Fitting*), o qual é explicado na subseção 2.6.4.

No caso deste trabalho, a natureza do tipo de defeitos e sua quantificação, não foram determinadas devido aos dados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão não possuírem resolução suficiente para se avaliar a contribuição desses parâmetros nos refinamentos microestruturais, desta forma, a presença de defeitos foi visualizada de modo qualitativo através do método de Williamson-Hall, o qual é explicado a seguir.

2.6.3 Método de Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall consiste na avaliação do conjunto de dados do alargamento integral β ou a largura à meia altura, mais conhecida como *Full width at*

half maximum (FWHM) (onde $\beta \propto \text{FWHM}$), versus o módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} para os picos referentes às reflexões (hkl). Este procedimento, também conhecido como o método clássico de Williamson-Hall, assume que o alargamento é causado pela soma linear das contribuições dos efeitos de tamanho e distorções cristalinas e que o valor de $\langle \epsilon^2 \rangle$ é independente da orientação cristalográfica (WILLIAMSON; HALL, 1953), sendo possível avaliar qualitativamente as principais origens do alargamento dos picos (tamanhos e deslocamentos cristalinos) facilitando a escolha do modelo microestrutural utilizado para o ajuste dos perfis de difração.

No caso onde o perfil de intensidade dos picos de difração é afetado simultaneamente por efeitos de tamanho dos cristalitos e efeitos de distorções cristalinas, o alargamento integral para os picos de difração referentes às reflexões (hkl) é dado por

$$\beta = \beta^S + \beta^D = \frac{1}{\langle M \rangle_{vol}} + \frac{\int I^D(\vec{s}) d\vec{s}}{I^D(0)} = \frac{1}{\langle M \rangle_{vol}} + 2,5 \langle \epsilon^2 \rangle g_{hkl} \quad (2.75)$$

na qual β^S é o alargamento integral causado pelos tamanhos cristalinos e β^D é o alargamento causado pelas distorções cristalinas.

Na Figura 2.16 são ilustrados 2 casos do método clássico do gráfico de Williamson-Hall, onde os valores FWHM para os picos referentes às reflexões hkl foram colocados em função do módulo do vetor \vec{g}_{hkl} . A Figura 2.16a mostra o caso para partículas esféricas de cobre (Cu) com diâmetro igual a $D = 166\text{nm}$ sem defeitos cristalinos, onde é possível observar que os valores FWHM são independentes dos índices de reflexão. Para o caso onde estas nanopartículas sofrem o efeito de deslocamentos, o alargamento dos picos passa a depender dos índices de reflexão, Figura 2.16b, e os pares das reflexões harmônicas (111-222 e 200-400, ligados pelas linhas pontilhadas) possuem valores FWHM diferentes.

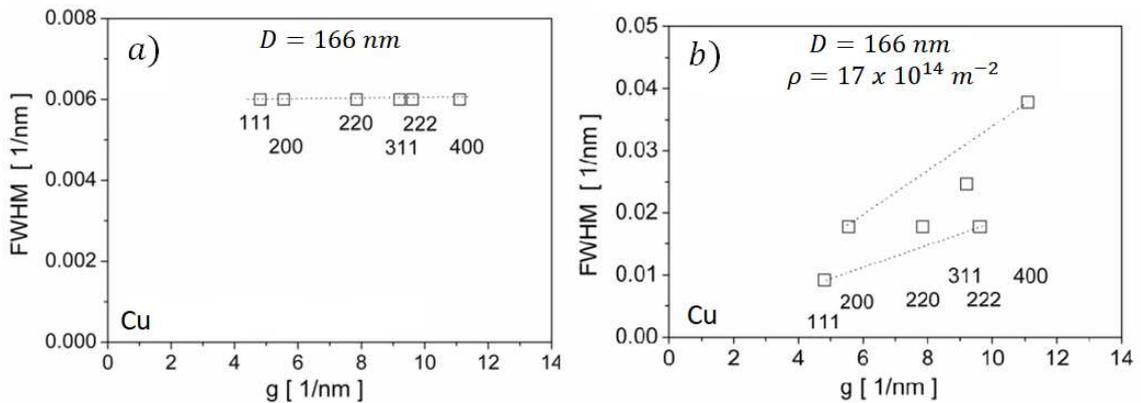


Figura 2.16 – Valores de FWHM dos picos de difração para as reflexões hkl em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} para nanopartículas esféricas de Cu a) com diâmetro igual a 166 nm sem defeitos e b) com uma densidade de deslocamentos $\rho = 17 \times 10^{14}\text{m}^{-2}$. Figura de (GUBICZA, 2014).

2.6.4 Método CMWP-fit

Desenvolvido por G. Ribárik, T. Ungár e J. Gubicza, o *Convolutional Multiple Whole Profile Fitting* (CMWP-fit) é um método computacional de ajuste de perfis completos de difração de raios-X para materiais com redes cristalinas cúbicas, hexagonais ou ortorrômbicas (RIBÁRIK; UNGÁR; GUBICZA, 2001; UNGÁR et al., 2001).

No método CMWP-fit, o padrão experimental de intensidades completo é ajustado pelo método de mínimos quadrados aos dados calculados através da soma de uma função de *background* (contribuição de fundo) e perfis teóricos de intensidade para as contribuições de tamanho dos cristalitos e defeitos da rede cristalina, na forma

$$I_T(2\theta) = BG(2\theta) + \sum_{hkl} I_{hkl}^{MAX} I_{hkl}(2\theta - 2\theta_B^{hkl}) \quad (2.76)$$

na qual $BG(2\theta)$ é a função de *background*, I_{hkl}^{MAX} e $2\theta_B^{hkl}$ são a intensidade máxima e a posição do pico hkl em 2θ , sendo I_{hkl} o perfil teórico normalizado calculado como

$$I_{hkl} = I_{hkl}^i \otimes I_{hkl}^S \otimes I_{hkl}^D \quad (2.77)$$

na qual I_{hkl}^i é o padrão de intensidade instrumental e I_{hkl}^S e I_{hkl}^D são os perfis de intensidade obtidos através das transformadas de Fourier inversas das equações 2.55 e 2.74 respectivamente.

Como forma de reduzir o tempo de cálculo, a intensidade I_{hkl} é calculada como a transformada de Fourier inversa do produto dos coeficientes

$$A_t(hkl, L_i) = A^i(hkl, L_i) A^S(hkl, L_i) A^D(hkl, L_i) \quad (2.78)$$

onde $A^i(hkl, L_i)$ são os dados da transformada de Fourier da contribuição instrumental para a medida de uma amostra padrão obtida na mesma condição experimental do arquivo analisado. Deste modo

$$I_{hkl} = F_{hkl}^c / F_{máx}^c, \quad (2.79)$$

onde F_{hkl}^c é dado por

$$F_{hkl}^c = 2 \int_0^\infty A^F(L) \cos(2\pi Lg) dL. \quad (2.80)$$

Durante o processo de ajuste, o programa tenta reduzir o valor da soma ponderada do resíduo (WSSR) simultaneamente para os coeficientes de Fourier e as intensidades na forma

$$\chi^2 = \sum_{hkl} \sum_i [A_m(hkl, L_i) - A_t(hkl, L_i)]^2 \quad (2.81)$$

$$\chi^2 = \sum_{hkl} \sum_i [I_m(hkl, L_i) - I_t(hkl, L_i)]^2 \quad (2.82)$$

onde os subscritos m se referem aos dados experimentais e t são os parâmetros teóricos.

Neste trabalho os perfis de difração foram ajustados apenas pelos parâmetros de efeito de tamanho ($A^S(hkl, L_i)$) e contribuição instrumental ($A^i(hkl, L_i)$) sendo que para os casos onde o valor absoluto do vetor de Burgers ($b_{Burgers}$) é dado como nulo a equação 2.74 é dada como $A^D(hkl, L_i)_{b=0} = 1$, dessa forma $A_t(hkl, L_i) = A^i(hkl, L_i)A^S(hkl, L_i)$.

A Figura 2.17 representa o fluxograma do processo do método CMWP-fit para a determinação dos parâmetros microestruturais, dos quais foram obtidos as dimensões médias d e L_o dados pelas equações 2.58 e 2.59.

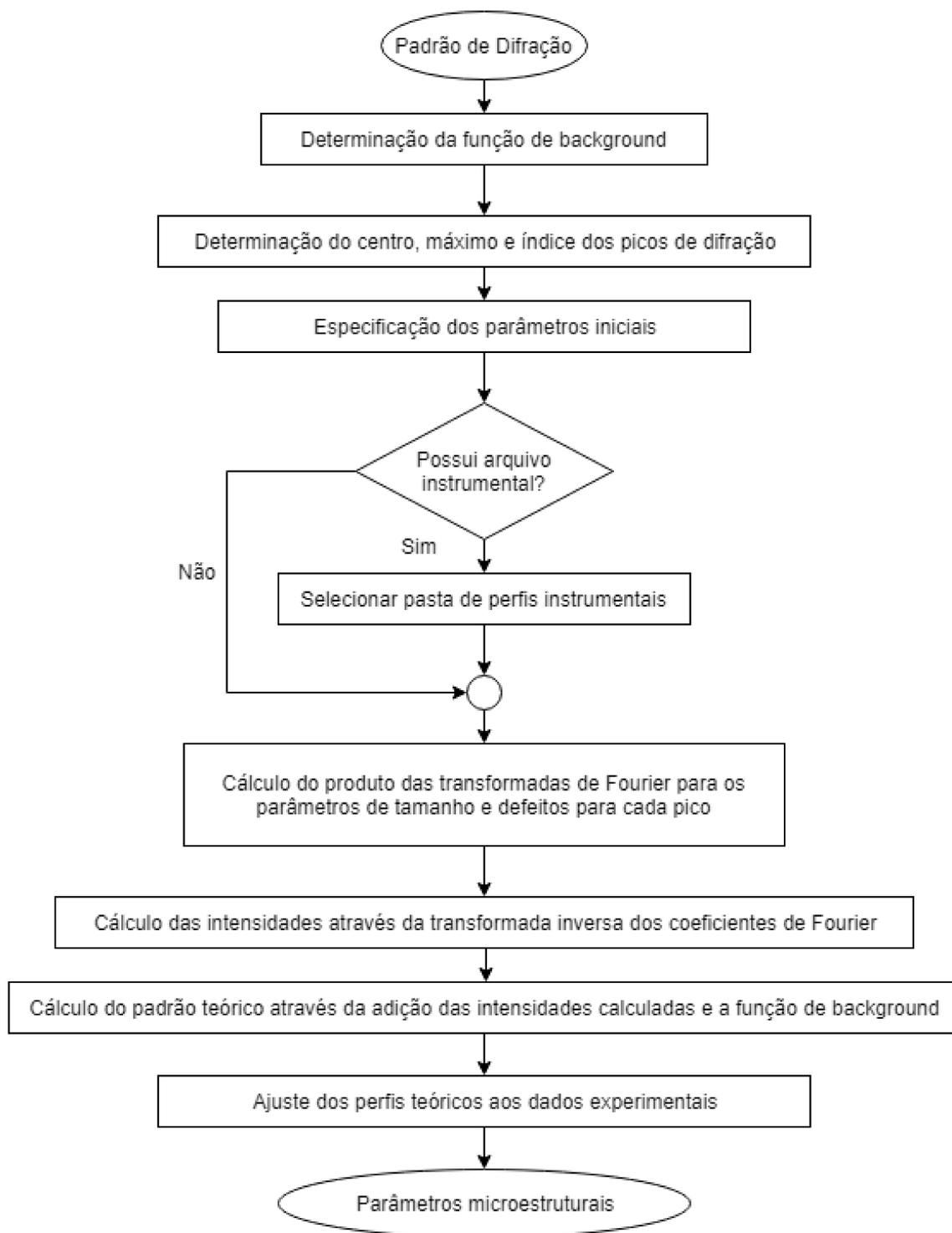


Figura 2.17 – Fluxograma do processo de ajuste pelo método CMWP-fit (Figura adaptada de (GUBICZA, 2014)).

3 Procedimentos experimentais

Neste capítulo serão discutidas as principais técnicas experimentais utilizadas para o processo de síntese e caracterização das nanopartículas estudadas neste trabalho. As nanopartículas foram sintetizadas no laboratório do Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos (GPMES) e os *Phantoms* preparados no Laboratório de Imagens Funcionais (LIMF) com a supervisão da Prof.^a Dr.^a Andrea Antunes Pereira, ambos laboratórios pertencentes ao Instituto de Física (INFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.1 Síntese das nanopartículas

Neste trabalho, as nanopartículas foram sintetizadas seguindo o método padrão descrito por Turkevich, Stevenson e Hillier (1951), Frens (1973) através da redução direta dos íons Au^{+3} dispersos em solução contendo Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como agente redutor.

Como forma de se evitar impurezas que atuassem como centro de agregação, foram utilizados reagentes de alta pureza e a vidraria foi lavada com uma solução de potassa alcoólica e água deionizada.

Para a síntese, um béquer contendo $50,0 \pm 0,1$ ml de uma solução de Ácido cloroáurico (HAuCl_4 , $\geq 99,99\%$ Sigma-Aldrich), na concentração de 3×10^{-4} mol L^{-1} em água deionizada (fornecida pelo Prof. Dr. Alexandre Marletta, do Grupo de Espectroscopia de Materiais, do Instituto de Física (GEM-UFU)), foi colocado em uma placa de aquecimento, sob agitação magnética, até atingir a temperatura de ebulição. Em seguida foram adicionados 0,21 ml de uma solução a Citrato de Sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) na concentração $3,87 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} em água deionizada. O recipiente foi tampado, mantendo a solução sob agitação e aquecimento, observando a mudança na coloração de amarelo claro para azul claro (processo ligado ao surgimento de centros de nucleação) seguido de uma rápida alteração para a coloração vermelha, indicando a formação de partículas esféricas monodispersas (FRENS, 1973). Após 15 minutos o béquer foi removido do aquecimento e a solução foi resfriada à temperatura ambiente, sendo armazenada por 24 horas para atingir um estado estável.

O processo foi repetido para os volumes da solução de citrato de sódio descritos na Tabela 3.1, obtendo as soluções coloidais representadas na Figura 3.1.

Tabela 3.1 – Volume das soluções iniciais utilizadas para a obtenção das amostras coloidais de Au.

Código	3×10^{-4} mol/L HAuCl ₄ (ml)	$3,87 \times 10^{-2}$ mol/L Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (ml)
Au021	50,0±0,1	0,21±0,01
Au030	50,0±0,1	0,30±0,01
Au050	50,0±0,1	0,50±0,01
Au075	50,0±0,1	0,75±0,01
Au100	50,0±0,1	1,00±0,01
Au175	50,0±0,1	1,75±0,01



Figura 3.1 – Fotografia das amostras de soluções coloidais de Au obtidas em função do volume da solução de citrato de sódio utilizada (representadas pelos códigos da Tabela 3.1).

3.2 *Phantoms*

Como forma de sistematizar a evolução dos espectros de absorção em função dos diferentes tamanhos obtidos no processo de síntese, as NPsAu foram aprisionadas em um phantom desenvolvido com matriz de gelatina e quitosana, simulando um tecido biológico.

A gelatina, constituída de polipeptídios derivados da hidrólise parcial do colágeno presente em tecidos conectivos, é um material translúcido solúvel em água que permite a homogeneização das soluções coloidais de ouro e previne a aglomeração das nanopartículas (TURKEVICH; GARTON; STEVENSON, 1954). Por ser um material orgânico, os *Phantoms* obtidos apenas com gelatina possuem tempo de vida reduzido devido sua degradação por bactérias e fungos. Para retardar o processo de degradação, foi introduzido uma pequena quantidade de quitosana na composição da matriz.

A quitosana é um polissacarídeo, representado na Figura 3.2, obtido pelo processo de desacetilação da quitina encontrada em exoesqueletos de crustáceos. Sua aplicação no processo de construção da matriz está na sua habilidade na formação de filmes com boas características mecânicas e flexibilidade, além de suas propriedades antibacterianas, permitindo maior durabilidade dos *Phantoms* (LIU et al., 2013; ZAJĄC et al., 2015).

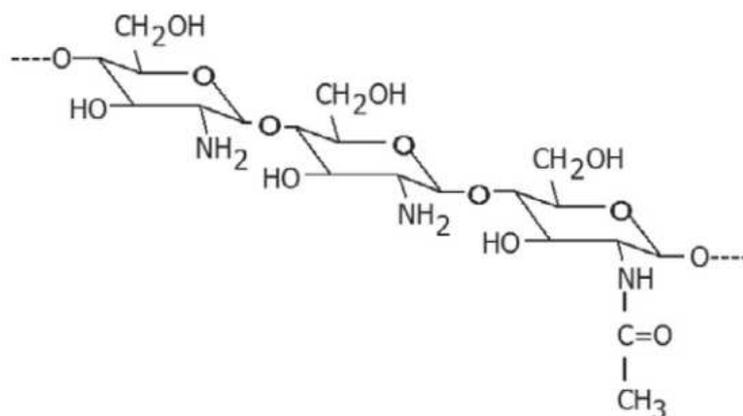


Figura 3.2 – Representação de um fragmento da estrutura molecular da quitosana

A matriz desenvolvida consiste de 5 ml de uma solução a 10% w/w em massa de gelatina tipo-A, derivada de pele suína, em água deionizada a uma temperatura de 40°C e 2 ml uma solução a 2% w/w em massa de quitosana dissolvida em uma solução a 2% w/w em massa de ácido acético glacial em água deionizada. Para os *Phantoms* contendo as NPsAu, a solução matriz foi resfriada até atingir 30°C sendo adicionada de 5 ml de solução coloidal de ouro e agitada por 1 minuto para homogeneização. Os volumes das soluções coloidais utilizadas estão representados na Tabela 3.2. A mistura foi despejada em uma placa de Petri de 8,5 cm de diâmetro e deixada em temperatura ambiente para

secar durante 48 horas até soltar da placa, sendo posteriormente cortada em quadrados de 1,5 cm de largura, representados na Figura 3.3.

Tabela 3.2 – Composição dos *Phantoms* contendo as NPsAu.

Código	Solução		Solução Coloidal
	Gelatina (ml)	Quitossana (ml)	
P021	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au021
P030	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au030
P050	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au050
P075	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au075
P100	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au100
P175	5,0±0,1	2,0±0,1	5,0±0,1 Au175
Matriz	5,0±0,1	2,0±0,1	-

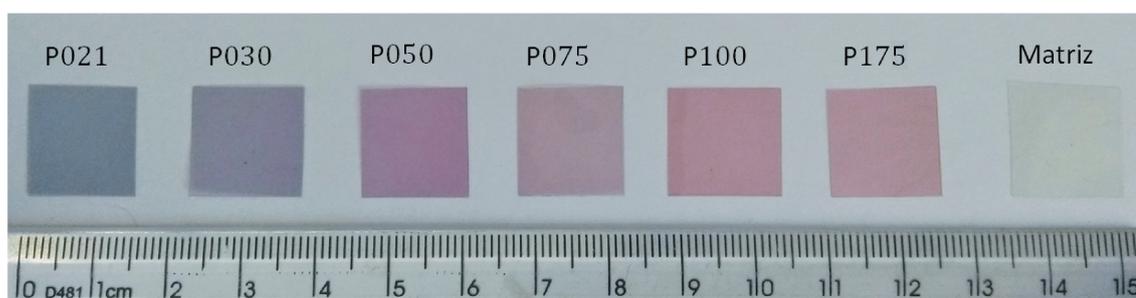


Figura 3.3 – Fotografia dos *Phantoms* preparados em matriz de gelatina e quitossana para as soluções coloidais de ouro (representados pelos códigos da Tabela 3.2).

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro convencional modelo Shimadzu XRD-6000, representado na Figura 3.4, com comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), pertencente ao laboratório multiusuário do Instituto de Química (IQ-UFU). O equipamento funciona na geometria Bragg-Brentano com tubo de raios-X fixo e raio do círculo focal igual a 185 mm, onde enquanto os feixes incidentes têm uma variação angular de θ os dados são coletados em 2θ .

Para a obtenção dos difratogramas das NPsAu, um volume de aproximadamente 10 ml de solução para cada amostra foi gotejado em um papel filtro quantitativo da marca J Prolab, de 80g/m^2 e maioria dos poros de $25\mu\text{m}$, até se obter uma camada homogênea de material. O filtro contendo as nanopartículas foi seco em temperatura ambiente e colocado no porta amostra, sendo as medidas feitas no intervalo 2θ de $35^\circ - 85^\circ$ com

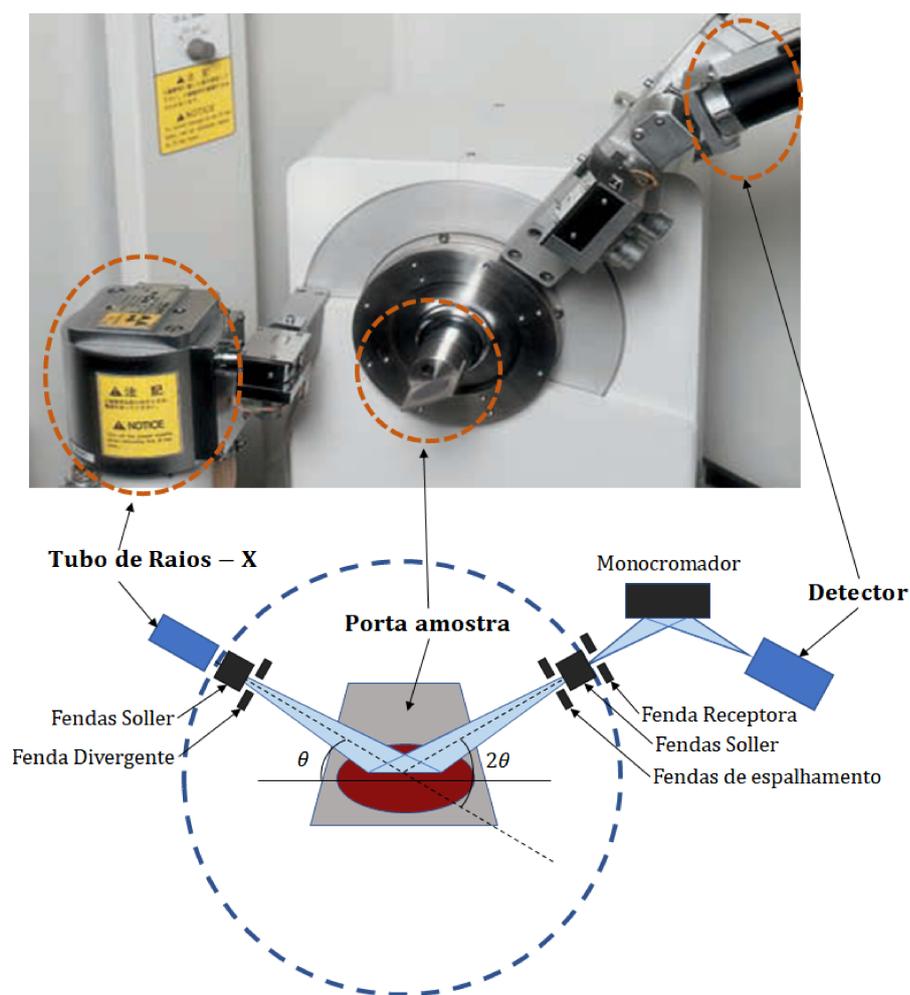


Figura 3.4 – Imagem interna do equipamento Shimadzu XRD-6000. Diagrama adaptado de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

passo angular igual a $0,03^\circ$ e tempo de 2 segundos por ponto. Para a coleta de dados utilizou-se o conjunto de fenda divergente de abertura angular de 1° e fenda receptora com comprimento de 0,3 mm. Os difratogramas finais foram obtidos removendo a contribuição do papel filtro medido nas mesmas condições experimentais.

3.3.2 Determinação dos parâmetros microestruturais - CMWP-fit

Os parâmetros microestruturais das NPsAu sintetizadas foram determinados utilizando o pacote computacional do método CMWP-fit, descrito na seção 2.6.4.

O programa CMWP-fit opera em sistemas Linux, possuindo uma interface interativa em JAVA, representada na Figura 3.5, onde o procedimento consiste em:

- 1 - Especificação dos dados de difração: é carregado um arquivo contendo duas colunas, sendo a primeira correspondente ao valor 2θ e a segunda contendo as respectivas intensidades.

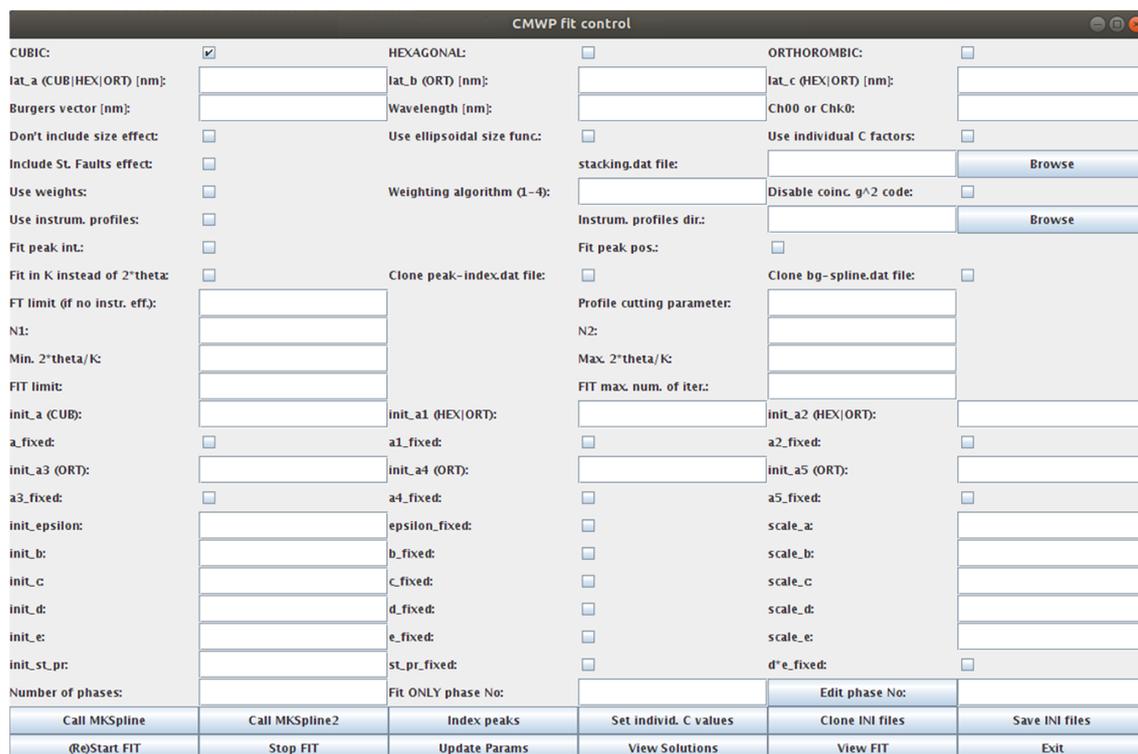


Figura 3.5 – Interface JAVA do programa CMWP.

- 2 - Seleção do sistema cristalino da amostra: cúbica, hexagonal ou ortorrômbica.
- 3 - Especificação das dimensões dos parâmetros da rede cristalina, valor absoluto do vetor de Burgers, comprimento de onda e valor médio do fator de contraste de deslocamentos C_{h00} (ou C_{hk0} no caso de sistema hexagonal).
- 4 - Caso haja indicações de defeitos planares é adicionado ao refinamento um arquivo contendo as informações do tipo de defeitos.
- 5 - Caso haja uma diferença muito grande nas intensidades dos picos podem ser estipulados pesos para os picos de menor intensidade durante o processo de ajuste.
- 6 - Especificação do arquivo de contribuição instrumental para uma amostra padrão medida nas mesmas condições experimentais, sendo a primeira coluna igual a $K - K_0$ e a segunda contendo os valores de intensidade normalizada, onde $K = 2 * \sin\theta/\lambda$ e K_0 é o valor de K no centro do pico. O programa seleciona automaticamente o perfil instrumental mais próximo do pico analisado.
- 7 - Caso não haja arquivo de contribuição instrumental é selecionado um valor para o critério de convergência do resíduo (weighted sum of squared residuals - WSSR) do refinamento entre duas iterações, sendo 10^{-7} o valor padrão.
- 8 - Especificação do valor de corte do alargamento de perfil dos picos, quanto maior esse valor maior o intervalo $\Delta 2\theta$ da base do pico utilizado no ajuste.

9 - Especificação do valor de pontos equidistantes na amostragem da extensão 2θ do padrão experimental (N1) e no padrão calculado (N2).

10 - Especificação do mínimo e máximo da extensão 2θ a ser ajustado nos perfis de difração.

11 - Determinação do critério de convergência com a utilização de arquivo instrumental na variação do WSSR entre duas iterações se o valor máximo de iterações (padrão:200) é alcançado.

12 - Especificação dos parâmetros q do valor médio do fator de contraste de deslocamentos dado por $\bar{C} = C_{h00}(1 - qH^2)$ onde $H^2 = [h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2]/[h^2 + k^2 + l^2]$, sendo $a = q$.

13 - Especificação dos valores iniciais para o refinamento, sendo

$$\begin{aligned} b &= \ln(m) \\ c &= \sigma\sqrt{2} \\ d &= \left(\frac{2}{\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{b_{Burgers}} \\ e &= \frac{1}{2} \frac{e^{-\frac{1}{4}}}{R_e^*} \end{aligned} \quad (3.1)$$

e seus valores de escala.

14 - Determinação da curva de Background (Call MKSpline).

15 - Especificação das posições 2θ do centro dos picos, intensidades, planos de reflexão (hkl) correspondentes e fase cristalina pertencente.

16 - Início do processo de ajuste

17 - Visualização das soluções dos parâmetros refinados e gráfico mostrando as diferenças entre os padrões teóricos e experimentais.

Os ajustes foram executados utilizando o padrão instrumental obtido para a amostra padrão NIST SRM660a LaB₆ no intervalo angular 2θ de 20° - 140° com 2 segundos por ponto, nas mesmas condições instrumentais onde foram medidas as NPsAu.

Para as NPsAu foram usadas as informações estruturais publicadas por (COUDERC et al., 1959), utilizando simetria cúbica com constante de rede igual a 0,40796 nm. No ajuste não foram utilizados parâmetros relacionados à defeitos, como o valor do vetor de Burgers e fator de contraste de deslocamentos.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Neste trabalho, as imagens de MET foram obtidas utilizando um microscópio modelo HITACHI HT7700 (Figura 3.6), operando com uma tensão de 100 kV no modo de imagem, pertencente ao Instituto de Ciências Biomédicas (ICBIM) da UFU, sob operação da técnica de laboratório Rosiane N. Alves.

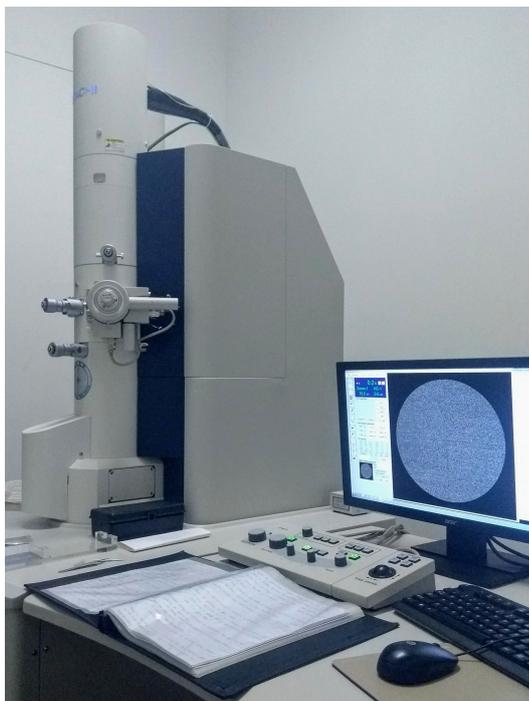


Figura 3.6 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão HITACHI HT7700 do Instituto de Ciências Biomédicas - ICBIM-UFU.

Para as amostras coloidais, uma gota da solução foi depositada numa grade de ouro, malha de 300, revestida com carbono (marca Ted Pella, Inc.), e após secar foi colocada no equipamento para análise. As imagens obtidas foram processadas utilizando o Software ImageJ, e o diâmetro médio das nanopartículas para cada solução foi obtido pelo histograma das contagens de tamanho.

3.3.4 Absorção Óptica

Neste trabalho foi calculada a grandeza de absorvância para um feixe luminoso ao atravessar as amostras de interesse. A absorvância (A) representa o processo de atenuação de intensidades ao atravessar um meio absorvedor, governada pelas leis de Lambert e Beer, que relacionam a intensidade incidente i_o e a intensidade transmitida i , onde a intensidade observada decresce proporcionalmente à espessura x da amostra atravessada na forma

(MANNHEIMER, 2002):

$$\frac{di}{i} = -\alpha dx \implies i = i_o e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

na qual α é o coeficiente de absorção óptico que se relaciona com a absorbância como

$$\alpha = \frac{2,303}{x} A \quad (3.3)$$

sendo a absorbância dada por (SWINEHART, 1962):

$$A = \log \left(\frac{i_o}{i} \right) \quad (3.4)$$

Para a obtenção dos espectros de absorbância, as intensidades transmitidas para uma fonte luminosa com espectro entre 450 nm e 1000 nm foram obtidas utilizando a montagem experimental representada na Figura 3.7.

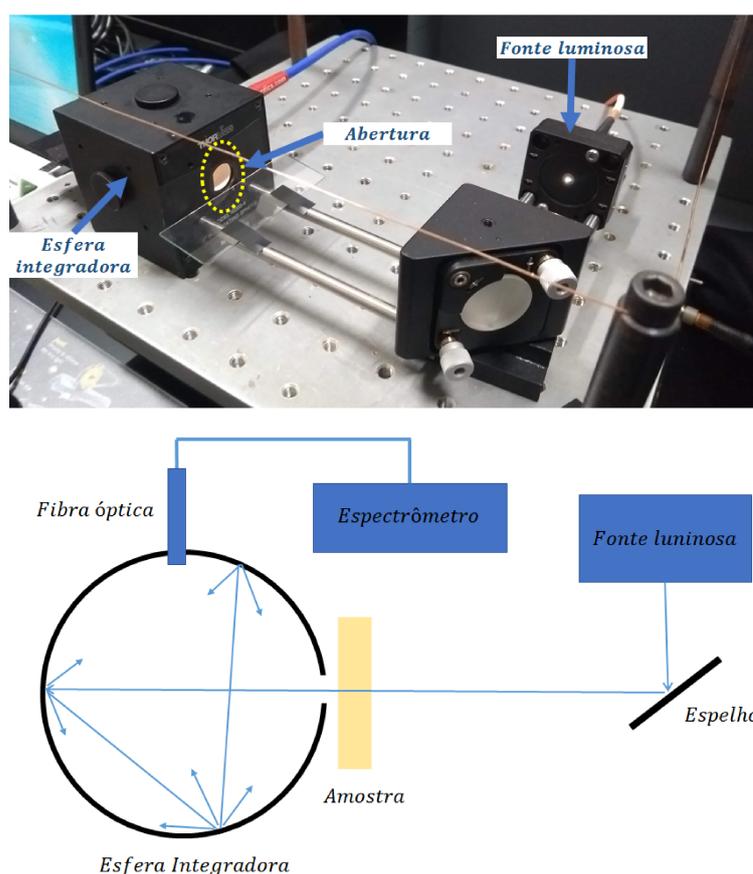


Figura 3.7 – Representação esquemática dos componentes principais da montagem experimental da esfera integradora utilizada para a obtenção das intensidades transmitidas nas amostras de interesse.

As amostras foram posicionadas em frente à abertura de uma esfera integradora modelo IS200 da ThorLabs ligada a um espectrômetro USB4000-UV-VIS da Ocean Optics,

salvando os dados em documentos de texto de duas colunas com o comprimento de onda e sua respectiva intensidade. Os espectros de absorbância foram calculados através da equação 3.4 utilizando o programa Origin, onde a posição dos máximos de absorbância $\lambda_{Máx}$ foi obtida utilizando o ajuste de picos através de funções Lorentzianas.

Para as amostras coloidais de ouro foi utilizada uma cubeta de vidro óptico retangular de 5 mm, já os *Phantoms* para cada amostra foram fixados na abertura da esfera integradora.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a síntese e caracterização microestrutural das NPsAu. Esses resultados foram organizados em diferentes seções, apresentando os diversos estudos realizados para as nanopartículas.

4.1 Difração de raios-X

A caracterização das NPsAu foi realizada inicialmente através do estudo qualitativo dos perfis de difração de raios-X. A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X para as amostras em pó, medidas em temperatura ambiente.

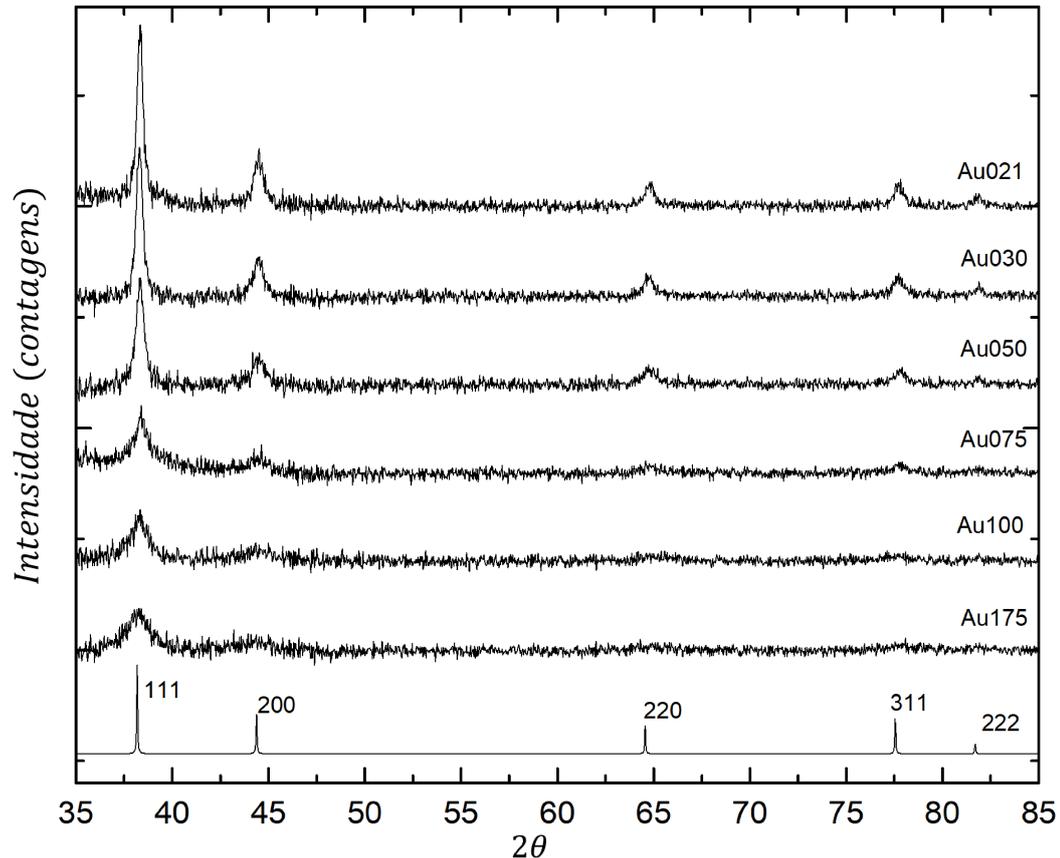


Figura 4.1 – Evolução das intensidades dos difratogramas de raios-X para as NPsAu. As intensidades dos picos com seus respectivos índices de Miller para o padrão teórico ICSD:44362 foram colocadas para comparação (perfil inferior).

Comparando os padrões de difração medidos com o padrão teórico de Au da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) com ficha técnica (ICSD:443620) (COUDERC et al., 1959), representado pelo perfil inferior na Figura 4.1, é possível confirmar

que não há nenhum pico adicional correspondente à formação de fases secundárias e as posições dos picos são correspondentes à fase cristalina cúbica de face centrada (CFC) com grupo espacial $Fm-3m$.

Pela evolução do pico de índice 111, é possível notar, de forma mais clara, que há um crescimento preferencial na direção dos planos (111) e que o aumento do volume da solução de citrato de sódio durante a síntese causou a diminuição da intensidade e um alargamento dos perfis, evidenciando a diminuição das dimensões cristalinas, conforme já relatado por Goodman et al. (1981) sobre o aumento da camada de citrato de sódio como fator de redução do processo de agregação e crescimento das nanopartículas.

Nos difratogramas de raios-X, observa-se também que não há deslocamentos dos picos (111), (200), (220), (311) e (222), sugerindo que não há mudança dos parâmetros da rede, conseqüentemente não havendo alteração da simetria cristalina com a variação do processo de síntese. Esse comportamento pode ser comprovado na Figura 4.2, onde os valores das distâncias interplanares $d_{hkl} = \lambda/2\text{sen}(\theta)$ permanecem constantes em função do volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese.

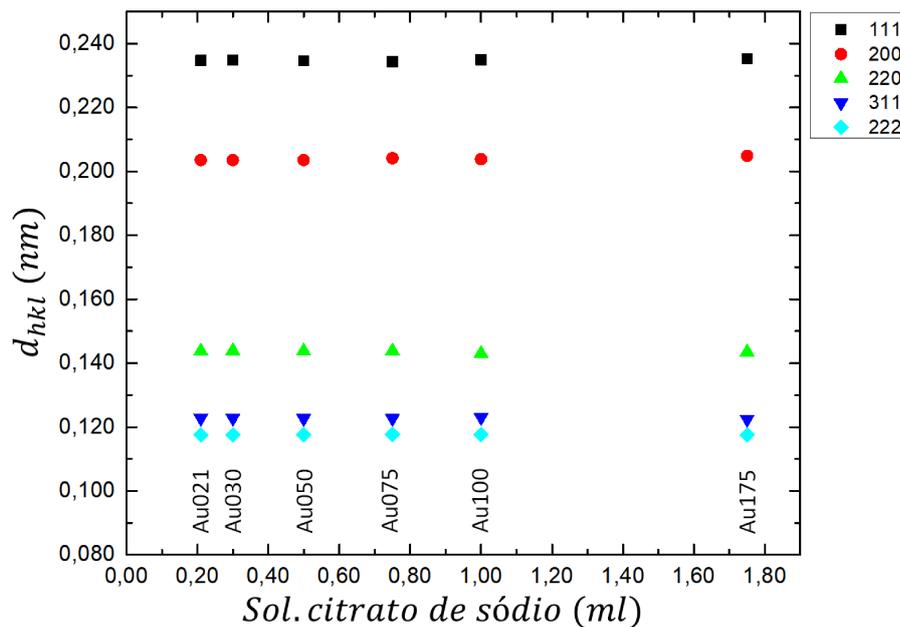


Figura 4.2 – Evolução das distâncias interplanares d_{hkl} em função do volume de citrato de sódio utilizado no processo de síntese. As barras de erro para d_{hkl} ($\pm 0,0001$) não são visíveis na escala utilizada.

Como forma de analisar a presença de defeitos no processo de crescimento dos cristalitos, foi utilizado o método gráfico de Williamson-Hall para se observar a evolução dos parâmetros de alargamento integral β para as reflexões hkl em função do módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} , representado na Figura 4.3.

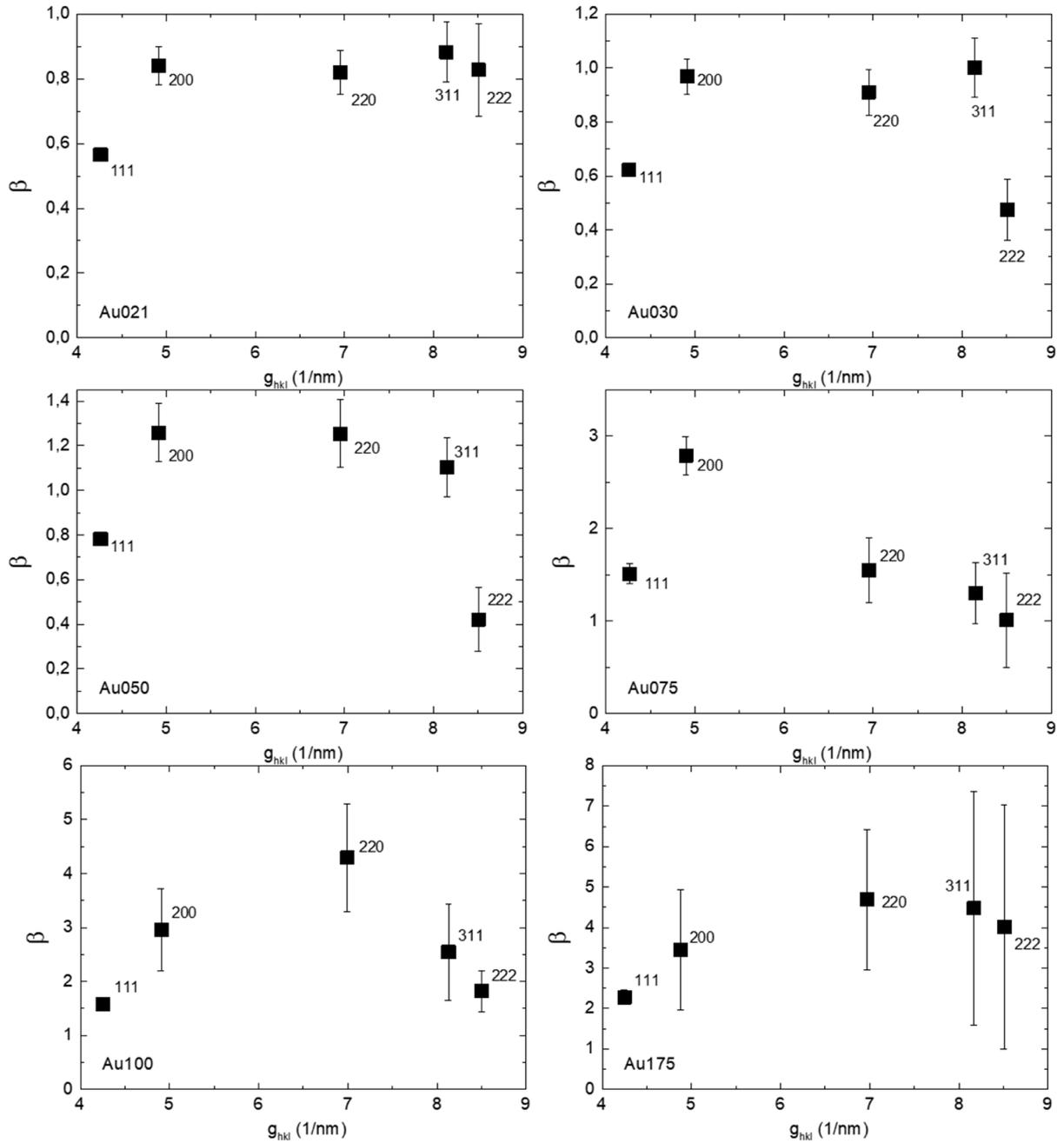


Figura 4.3 – Gráficos do método Williamson-Hall para os valores do alargamento integral β em função do módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} para os picos referentes às reflexões (hkl). Os gráficos estão identificados pelos códigos das amostras na parte inferior de cada conjunto de dados.

De forma qualitativa, a evolução do alargamento integral é um indicativo da presença de defeitos nas nanopartículas. Segundo Gubicza et al. (2007), o alargamento para o pico 200, observado para a amostra Au075, em comparação aos demais picos é um forte sinal de defeitos de fronteiras cristalinas (*Twin boundaries*) durante o processo de

crescimento dos cristalitos. Representado na Figura 4.4, este defeito é caracterizado pelo crescimento por adição atômica, compartilhando um plano contendo os mesmos pontos da rede cristalina, fator que resulta na formação de dois cristais distintos ligados ao longo de uma superfície.

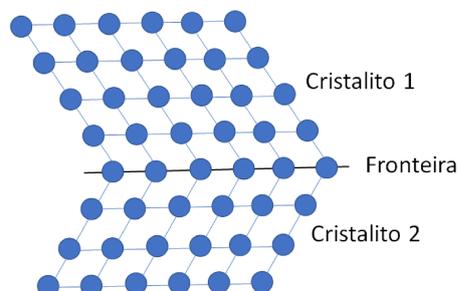


Figura 4.4 – Diagrama do crescimento de cristais com defeitos de fronteira (*Twin Boundaries*), resultando na formação de dois cristais distintos ligados ao longo de uma superfície contendo os mesmos pontos da rede cristalina.

Este defeito é comumente presente em cristais com estrutura CFC, e foi reportado por Gubicza et al. (2013) em NPsAu, crescidas em meio aquoso de ácido cloroáurico através da utilização de Borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor.

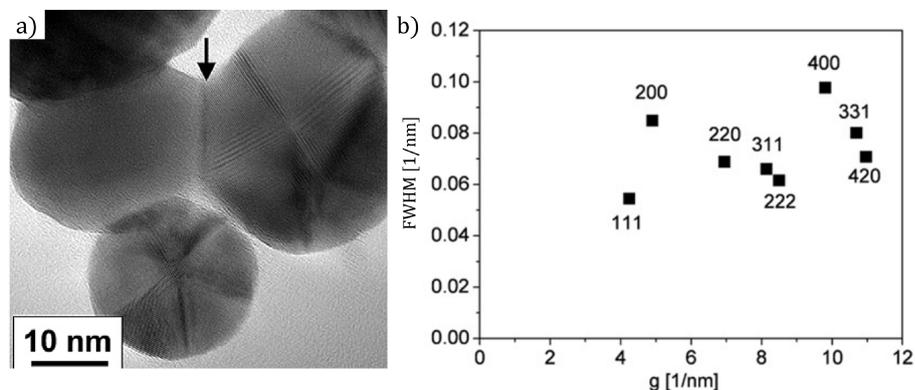


Figura 4.5 – a) Imagens de MET de alta resolução mostrando a fusão de nanopartículas. A seta indica a superfície comum dos cristalitos de orientação cristalina diferente. b) Gráficos de Williamson-Hall do alargamento à meia altura (FWHM) dos picos de difração como função do módulo do vetor de difração \vec{g}_{hkl} . Figura de (GUBICZA et al., 2013).

Através de imagens de MET de alta resolução (GUBICZA et al., 2013), foi observado o crescimento das nanopartículas por processos de aglomeração, resultando em partículas maiores formadas por dois ou mais cristalitos com orientações cristalinas diferentes, ligados por uma superfície comum, representado na Figura 4.5a, o qual foi relacionado ao comportamento visto no gráfico de Williamson-Hall, Figura 4.5b.

4.2 Caracterização microestrutural

Devido ao método de Scherrer não oferecer correções em relação às contribuições instrumentais nos perfis de difração, os parâmetros microestruturais foram obtidos inicialmente através dos ajustes pelo método CMWP-fit, utilizando o arquivo instrumental, medido para a amostra NIST SRM660a LaB₆, e os coeficientes de refinamento ligados às contribuições dos tamanhos dos cristalitos para o alargamento dos perfis. Foi adotado no processo de ajuste o modelo de morfologia esférica, seguindo uma função Log-normal para a distribuição de tamanhos.

Os resultados dos ajustes são mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7, onde pode-se observar que foram obtidas boas correlações entre os difratogramas experimentais e os perfis calculados. Este resultado é confirmado pelo parâmetro de qualidade dos ajustes (*Goof*), que relaciona a discrepância entre os valores experimentais e o modelo calculado, representada pelo perfil azul, o qual para todos os casos foi igual a 1,1%.

Os valores para os diâmetros médios obtidos, pelo ajuste das intensidades dos picos (d) e pelo ajuste dos coeficientes da transformada de Fourier (L_o), para as amostras Au021, Au030, Au050, Au075, Au100 e Au175 estão representados na Tabela 4.1, onde pode ser observada uma diferença de aproximadamente 30% entre d e L_o . Esse comportamento está de acordo com o esperado devido ao valor encontrado para o coeficiente de dispersão da distribuição de tamanhos $\sigma = 0,5 \pm 0,1$ ser considerado largo em comparação a valores qualitativos onde $\sigma \leq 0,3$ representa distribuições estreitas (GUBICZA et al., 2001).

Tabela 4.1 – Resultado dos parâmetros microestruturais d , L_o , σ e *Goof* obtidos pelo de ajuste das intensidades e coeficientes de Fourier dos perfis de difração através do método CMWP-fit.

Código	CMWP-fit			
	d (nm)	L_o (nm)	σ	<i>Goof</i> (%)
Au021	$32,7 \pm 2,6$	$22,8 \pm 1,4$	$0,5 \pm 0,1$	1,1
Au030	$23,6 \pm 1,2$	$16,3 \pm 0,8$	$0,5 \pm 0,1$	1,1
Au050	$16,2 \pm 0,9$	$11,1 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	1,1
Au075	$9,1 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	1,1
Au100	$6,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	1,1
Au175	$5,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	1,1

Para a caracterização morfológica das nanopartículas, foram analisadas as imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as imagens obtidas por MET para cada solução coloidal e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanhos. Pode-se observar pelas imagens que as nanopartículas sintetizadas possuem formato aproximadamente esférico, com o aumento da esfericidade associado ao aumento da solução de citrato de sódio.

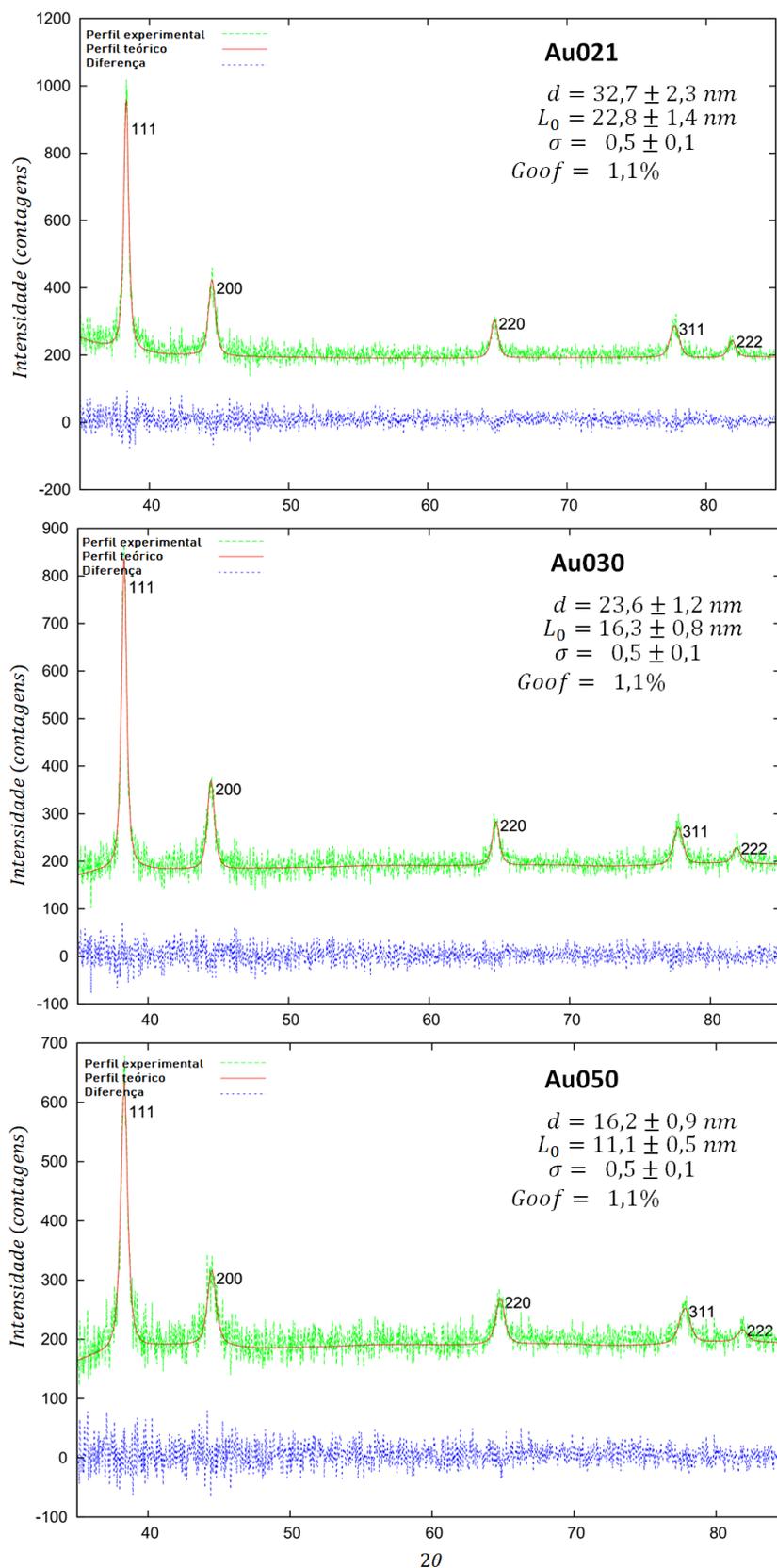


Figura 4.6 – Gráficos do ajuste dos padrões teóricos calculados (perfil vermelho) aos padrões de difração de raios-X medidos (perfil pontilhado em verde) e sua diferença (perfil pontilhado em azul) para as nanopartículas de ouro em função do volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au021, Au030 e Au050.

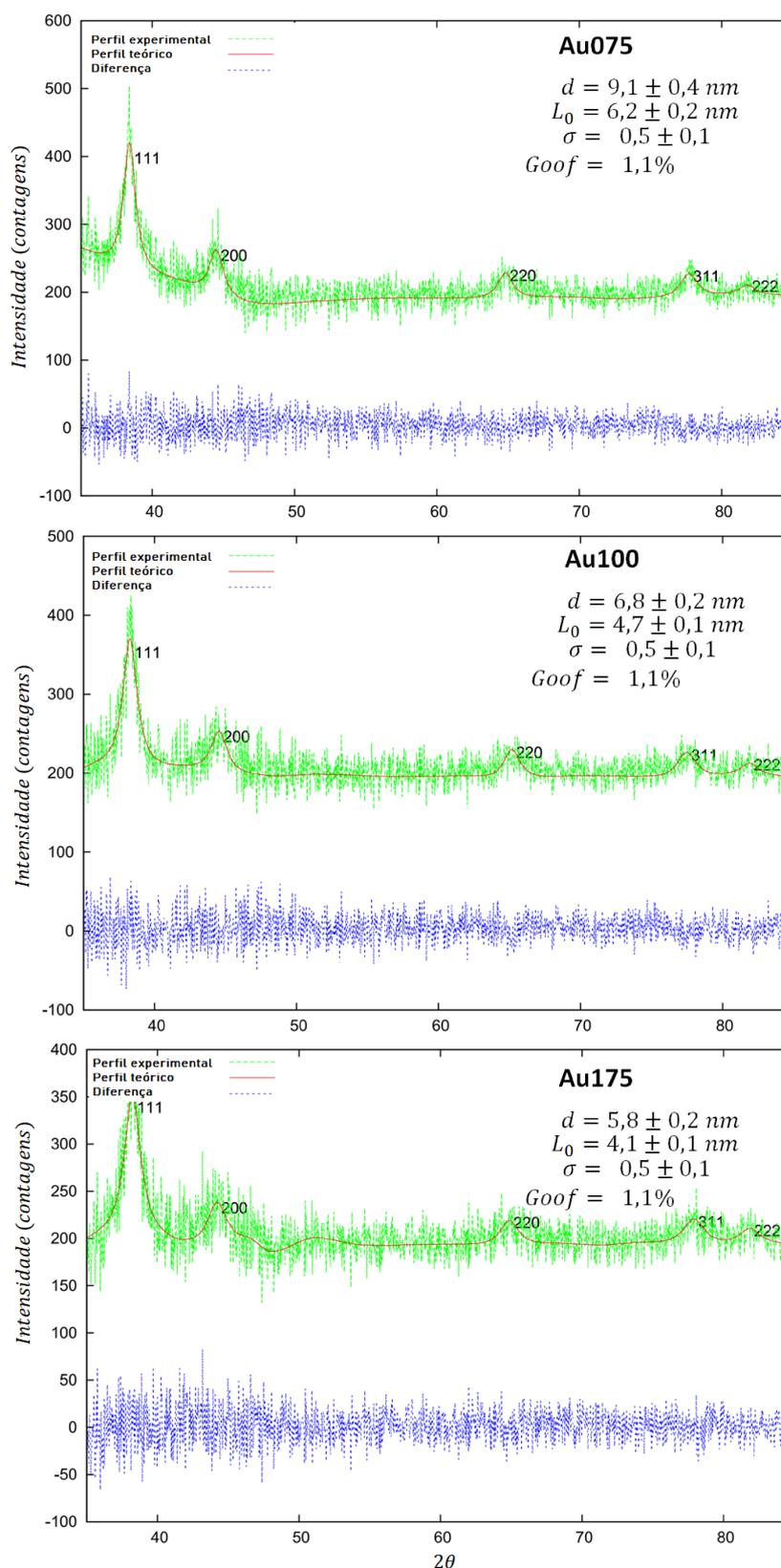


Figura 4.7 – Gráficos do ajuste dos padrões teóricos calculados (perfil vermelho) aos padrões de difração de raios-X medidos (perfil pontilhado em verde) e sua diferença (perfil pontilhado em azul) para as nanopartículas de ouro em função do volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au075, Au100 e Au175.

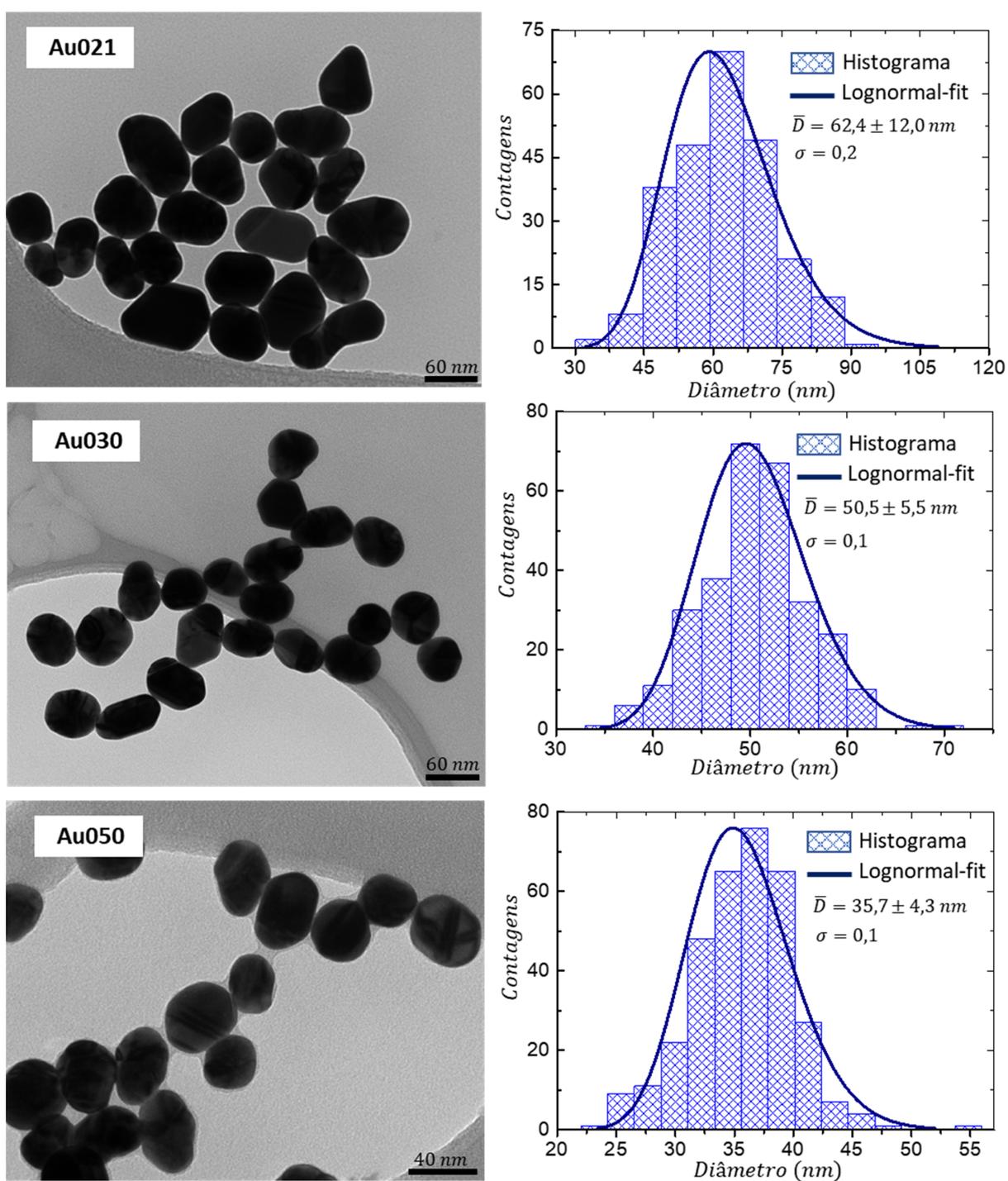


Figura 4.8 – Imagens de MET, e seus respectivos histogramas, das NPsAu pelo método de Turkevich e Frens para o volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au021, Au030 e Au050. Os diâmetros médios para todas as amostras também são dados na Tabela 4.2.

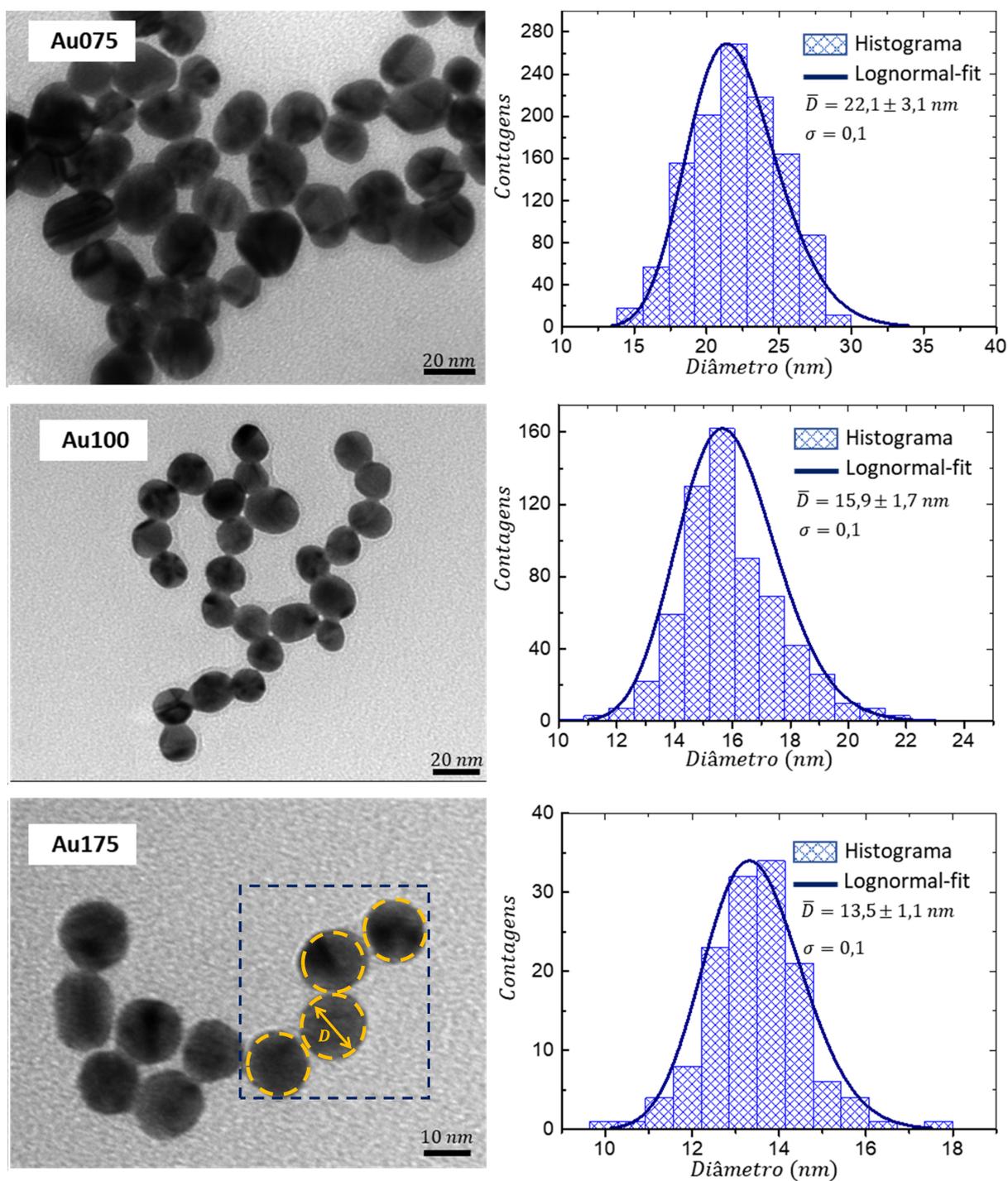


Figura 4.9 – Imagens de MET, e seus respectivos histogramas, das NPsAu obtidas pelo método de Turkevich e Frens para o volume da solução de citrato de sódio utilizado no processo de síntese, representado pelo código das amostras Au075, Au100 e Au175. Os diâmetros médios para todas as amostras também são dados na Tabela 4.2. A região em destaque na imagem da amostra Au175 representa o critério de determinação dos diâmetros das NPsAu.

Os histogramas foram obtidos aproximando as nanopartículas para um formato esférico, representado pela região em destaque na Figura 4.9-Au175. Os diâmetros médios \bar{D} foram calculados utilizando uma função de ajuste de distribuição tipo Log-normal para as amostras Au021, Au030, Au050, Au075, Au100 e Au175, analisando cerca de 250, 290, 340, 1180, 630 e 140 nanopartículas respectivamente. Esses valores ao serem comparados com os diâmetros médios publicados por (HANDLEY, 1989), representados na Tabela 4.2, para as mesmas concentrações das soluções precursoras, comprovam que a reprodutibilidade deste método de síntese cresce para volumes da solução de citrato de sódio maiores que 0,50 ml.

Tabela 4.2 – Resultado dos diâmetros médios obtidos por MET.

Código	MET	
	\bar{D}^* (nm)	\bar{D} (nm)
Au021	97,5	$62,0 \pm 12,0$
Au030	71,5	$50,5 \pm 5,5$
Au050	41,0	$35,7 \pm 4,3$
Au075	24,5	$22,1 \pm 3,1$
Au100	16,0	$15,9 \pm 1,7$
Au175	12,0	$13,5 \pm 1,1$

\bar{D}^* = diâmetros médios (HANDLEY, 1989).

A Figura 4.10 mostra a comparação dos diâmetros médios obtidos pelo ajuste dos histogramas das imagens de MET, \bar{D} e \bar{D}^* , com os dados obtidos pelo método de ajuste do padrão de difração de raios-X, d e L_0 , em função do volume da solução redutora utilizada.

A diferença de aproximadamente 50% entre os resultados obtidos pelo método CMWP-fit e as dimensões determinadas por MET pode dar indícios do processo de aglomeração e fusão de duas ou mais partículas de diâmetros menores, formando estruturas com múltiplos domínios cristalinos dentro da mesma nanopartícula, como relatado em outros métodos de síntese (GUBICZA et al., 2013).

Esse processo de aglomeração pode ser observado na imagem de MET para a amostra Au075, representada na Figura 4.11 onde as setas indicam as regiões de fusão entre as nanopartículas. Também é possível observar a existência de regiões de maior contraste, sugerindo a delimitação de dois ou mais domínios cristalinos. É importante ressaltar que, embora haja a confirmação de fusão de partículas, é necessário realizar medidas de MET de alta resolução para se estudar defeitos e comprovar a existência de vários domínios cristalinos nas partículas.

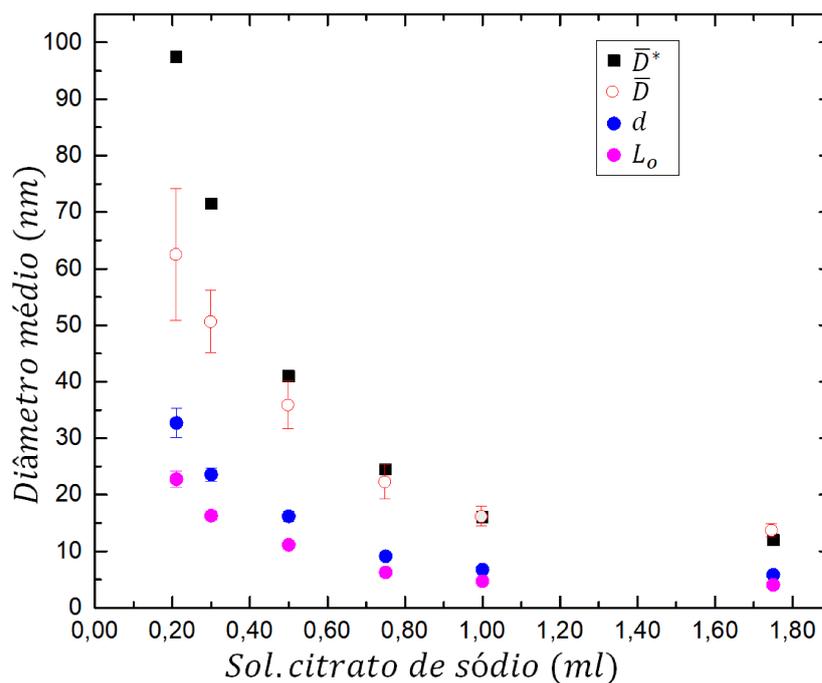


Figura 4.10 – Comparação dos valores \bar{D}^* , publicados por (HANDLEY, 1989), aos valores dos diâmetros médios das nanopartículas encontrados por microscopia \bar{D} , pelo ajuste das intensidades dos picos (d) e para os coeficientes de Fourier (L_0) em função do volume da solução redutora.

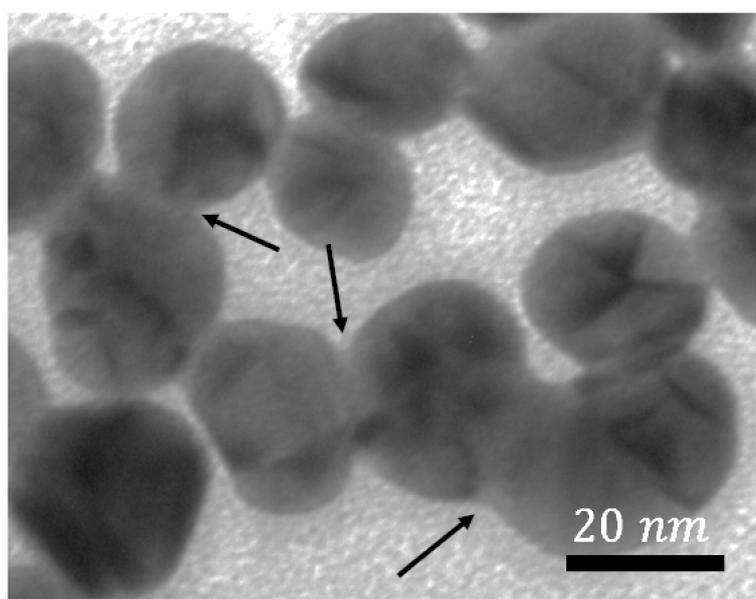


Figura 4.11 – Imagens de MET da fusão de nanopartículas na amostra Au075. As setas indicam as regiões das superfícies de fusão.

4.3 Absorção Óptica

É conhecido na literatura que as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas estão relacionadas ao seu diâmetro total, e não às dimensões de seus domínios cristalinos internos (MIE, 1908). Como parte da caracterização do comportamento óptico das nanopartículas, em função da variação do seu diâmetro médio, e estudo do efeito que a mudança do meio onde estão inseridas causa em suas propriedades ópticas, foram estudados os espectros de absorbância para os comprimentos de onda entre 450 nm e 1000 nm.

A Figura 4.12 mostra os espectros de absorbância para a amostra Au030 (utilizada como amostra representativa do comportamento observado em todas as amostras) em função da concentração da solução original, diluída segundo a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Preparação das soluções diluídas de Au030.

Código	Dissolução Au030	
	Au030 $\pm 0,1$ (mL)	Água deionizada $\pm 0,1$ (mL)
Au030a	1,0	4,0
Au030b	3,0	2,0
Au030c	5,0	-

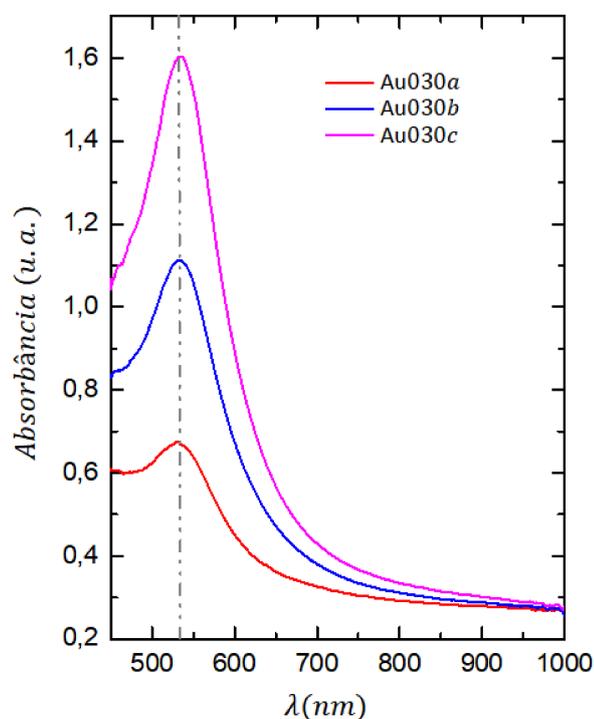


Figura 4.12 – Evolução do espectro de absorbância para a amostra Au030 em função da diluição da solução em água deionizada.

Observa-se que variação da concentração de nanopartículas no volume da solução analisada não afeta a posição do comprimento máximo de absorbância $\lambda_{m\acute{a}x}$, que para essa análise se manteve em $534,8 \pm 0,1$ nm, sendo alterada apenas a intensidade dos máximos dos espectros.

Dessa forma, na Figura 4.13 são mostrados os espectros de absorbância normalizados pelos seus máximos para as soluções coloidais e para os *Phantoms*.

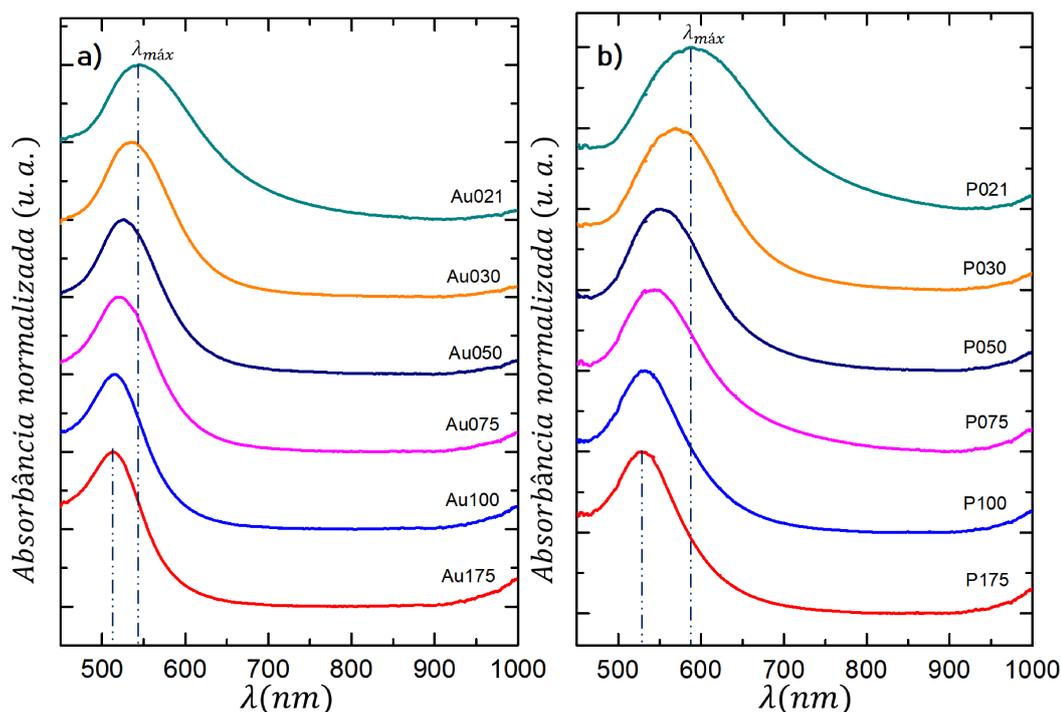


Figura 4.13 – Espectros normalizados de absorbância para as nanopartículas de ouro obtidas através da variação do volume da solução de citrato de sódio utilizada durante o processo de síntese. a) em solução coloidal, b) em *Phantoms* com matriz de gelatina e quitosana, simulando um tecido com marcadores biológicos.

Nos espectros de absorbância das amostras coloidais (Figura 4.13a), observa-se que o pico em torno de 549,1 nm para a amostra Au021 sofre um deslocamento para menores comprimentos de onda, em função do aumento do volume da solução de citrato de sódio utilizada no processo de síntese. Esse deslocamento é atribuído à redução do diâmetro médio das nanopartículas, como o esperado na literatura (TURKEVICH; GARTON; STEVENSON, 1954).

Este comportamento também é observado nos espectros obtidos para os *Phantoms* (Figura 4.13b), onde para a amostra P021, com nanopartículas de mesma dimensão que a amostra Au021, o pico está localizado em torno de 592,6 nm e o alargamento de seu pico à meia altura (FWHM) é maior que o encontrado para a solução coloidal. Os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ e FWHM para cada amostra são reportados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultado dos parâmetros $\lambda_{m\acute{a}x}$ e o alargamento do pico à meia altura (FWHM) obtidos para as NPsAu, medidas no espectro visível entre 450 nm e 1000 nm para a solução coloidal e *Phantoms*.

<i>Soluções coloidais</i>			<i>Phantoms</i>		
Código	$\lambda_{m\acute{a}x}$ $\pm 0,1$ (nm)	FWHM $\pm 0,3$ (nm)	Código	$\lambda_{m\acute{a}x}$ $\pm 0,1$ (nm)	FWHM $\pm 0,3$ (nm)
Au021	549,1	167,6	P021	592,6	210,0
Au030	534,8	128,4	P030	569,0	152,6
Au050	525,2	117,1	P050	553,0	139,8
Au075	519,4	115,5	P075	544,3	144,7
Au100	510,9	106,4	P100	531,0	128,5
Au175	508,7	107,5	P175	527,3	121,5

Na Figura 4.14 são mostrados os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$, em função do diâmetro médio obtido por microscopia, onde perfil em vermelho representa um guia da evolução do $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as nanopartículas com diâmetro médio maior que 20 nm, obtido pelo ajuste dos dados utilizando uma função exponencial do tipo

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \lambda_0 + L_1 e^{L_2 \bar{D}} \quad (4.1)$$

na qual os parâmetros do ajuste foram $\lambda_0 = 512,54$, $L_1 = 2,873$ e $L_2 = 0,040$.

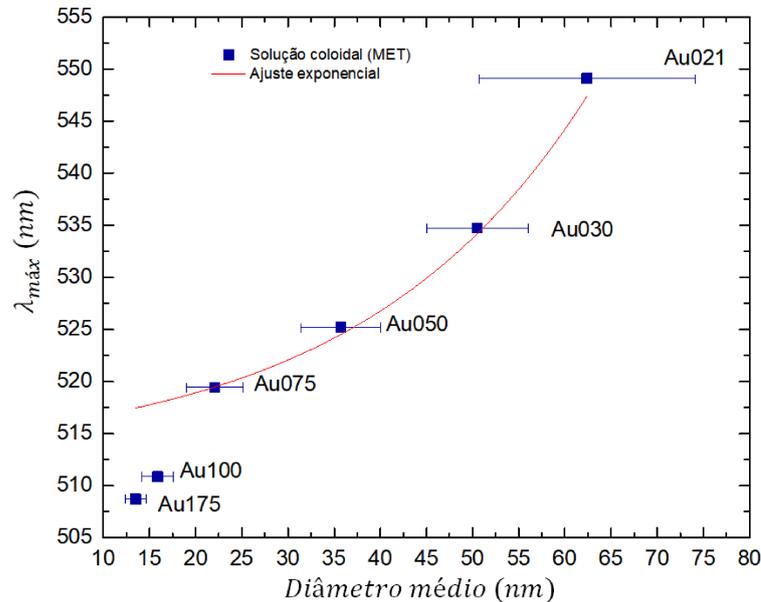


Figura 4.14 – Evolução dos valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as NPsAu em solução coloidal como função do diâmetro obtido através de MET. O perfil em vermelho representa um guia da evolução do $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as nanopartículas com diâmetro médio maior que 20 nm, utilizando a equação 4.1. As barras de erro no eixo $\lambda_{m\acute{a}x}$ ($\pm 0,1$ nm) não são visíveis na escala adotada.

Em geral, observa-se que para partículas menores, Au100 e Au175, seu valor esperado para $\lambda_{m\acute{a}x}$ não segue o comportamento do ajuste, região onde a teoria de Mie prevê um comportamento constante. Essa diferença é relacionada a prováveis alterações do índice de refração da solução, causada por mudanças químicas em função do aumento da camada de citrato de sódio nas partículas, alterando a função dielétrica do meio (KIMLING et al., 2006).

A Figura 4.15 mostra a evolução dos valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para as soluções coloidais e *Phantoms*, reportados na Tabela 4.4, em função das dimensões obtidas por MET. É observado que as propriedades ópticas das nanopartículas de ouro são bastante sensíveis às variações do meio, fator que adicionado à alta biocompatibilidade criam boas condições para o desenvolvimento de marcadores biológicos.

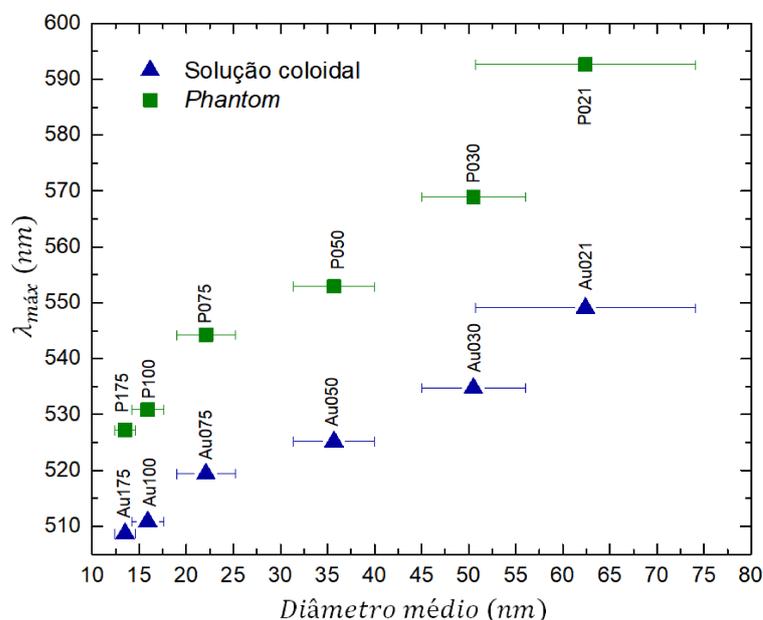


Figura 4.15 – Valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para NPsAu em solução coloidal e aprisionadas em *Phantoms* como função do diâmetro obtido através de MET para o método de síntese de Turkevich e Frens. As barras de erro no eixo $\lambda_{m\acute{a}x}$ ($\pm 0,1\text{nm}$) não são visíveis na escala adotada.

Uma das possíveis aplicações destas propriedades está no acompanhamento óptico de processos químicos em tecidos biológicos, envolvendo atividade celular onde a alteração do pH local e a interação nanopartícula-proteínas podem ser observadas diretamente pela alteração do comprimento de absorção no tecido em estudo (GOODMAN et al., 1981), além da sua quantificação através do aumento da intensidade devido a concentração de nanopartículas, fator que também é de grande interesse em sistemas de transporte e deposição de fármacos (*drug delivery*), assunto que poderá ser uma continuação desse trabalho.

5 Conclusões

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de sistemas de nanopartículas de ouro com diferentes escalas de correlação atômica, através de técnicas experimentais de análise de perfis de difração de raios-X (XPA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise dos perfis de absorvância no espectro de luz visível.

Foram sintetizadas com sucesso nanopartículas de ouro, pelo método de Turkevich e Frens, variando o volume da solução de citrato de sódio utilizado como agente redutor. Os difratogramas de raios-X confirmaram que as amostras possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) com simetria $Fm - 3m$, sem fases secundárias, demonstrando a qualidade das amostras.

Foi observado que o aumento do volume da solução de citrato de sódio resultou na diminuição das dimensões das nanopartículas obtidas, conforme o esperado na literatura, sendo visível como o alargamento dos perfis de difração e redução das intensidades medidas.

A partir do método de Williamson-Hall foi observado que o alargamento dos picos são dependentes dos índices de reflexão, sugerindo a presença de deslocamentos na rede cristalina como a ocorrência de defeitos de fronteira, formando regiões com diferentes orientações cristalinas. Novas medidas de difração de raios-X de alta resolução são necessárias para a determinação exata dos efeitos responsáveis por este comportamento.

Dos ajustes dos perfis de difração de raio-X através do método computacional CMWP-fit, utilizando apenas os parâmetros de dimensão cristalina, foram obtidos os parâmetros microestruturais para as nanopartículas, obtendo boa correlação aos dados experimentais. Estes dados comprovaram o efeito da diminuição das nanopartículas com o aumento da solução de citrato de sódio. Este comportamento foi comprovado pela caracterização morfológica através de MET, onde foi observado a obtenção de nanopartículas com simetria aproximadamente esférica.

Os ajustes não permitiram a quantificar as densidades de defeitos estruturais devido a falta de parâmetros necessários no CMWP-fit, tais como o vetor de Burgers e os fatores de contraste, extraídos das imagens de MET de alta resolução. No entanto, esse trabalho habilita mais uma ferramenta de caracterização microestrutural de nanopartículas no entorno geográfico do Instituto de Física, o qual não conta com aparelhos de microscopia eletrônica de alta resolução.

Através das caracterizações por MET também foi observado o processo de crescimento através de mecanismos de fusão de partículas menores, promovendo a possível

existência de partículas com mais de um domínio de coerência. Esse comportamento está de acordo com o que foi observado pelo método de Williamson-Hall e pode ser um indicativo da diferença de aproximadamente 50% entre os parâmetros microestruturais obtidos pelo método CMWP-fit e MET. Deve-se destacar que essa diferença entre os parâmetros microestruturais pode ser reduzida com a criação de um arquivo de informação de defeitos, tema que pode ser tratado em uma continuação deste trabalho.

Os espectros de absorvância para as soluções coloidais e os *Phantoms*, por sua vez, confirmaram que as propriedades físicas das nanopartículas de ouro são bastante sensíveis à variação do meio, conforme a literatura, demonstrando sua alta viabilidade como marcadores biológicos, onde a atividade celular pode ser acompanhada diretamente pela alteração do comprimento de onda absorvido pelo tecido em função da alteração química do meio.

6 Perspectivas Futuras

- Realizar testes de comportamento/eficiência das nanopartículas produzidas em técnicas de espectroscopia Raman e LIBS.
- Aplicar novos métodos de síntese para se obter uma distribuição mais homogênea ou variação morfológica.
- Realização de medidas de difração de raios-X de alta resolução para melhor identificar os defeitos.
- Criação de um arquivo de informação de defeitos para melhora do processo de caracterização microestrutural através do programa CMWP-fit.
- Realizar medidas de microscopia de alta resolução: Medidas agendadas para o final de abril no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNNano em Campinas.
- Estudar processos de funcionalização das nanopartículas para aplicações biológicas.

7 Trabalhos desenvolvidos durante o período

Artigos

**Dynamic magnetism in the disordered hexagonal double perovskite
 $\text{BaTi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$.**

[M. R. Cantarino, R. P. Amaral, R. S. Freitas, **J. C. R. Araújo**, R. Lora-Serrano, H. Luetkens, C. Baines, S. Bräuninger, V. Grinenko, R. Sarkar, H. H. Klauss, E. C. Andrade, and F. A. Garcia] (Phys. Rev. B 99, 054412 – Publicado 15 Fevereiro 2019)

**General model for depth-resolved estimation of the optical attenuation
coefficients in optical coherence tomography.**

[Denise Maria Zezell, Adamo F. G. Monte, Ana Cláudia Ballet de Cara, **Jeann C. R. Araújo**, Andrea Antunes, Anderson Zanardi de Freitas e Marcello Magri Amaral] (Submetido na Journal of Biophotonics)

**Evaluation of crystallite size distribution of gold nanoparticles using CMWP
method.**

[**Jeann C. R. Araújo**, Raimundo L. Serrano e Wellington Akira Iwamoto] (em fase de submissão)

Referências

BERTAUT, E. Raies de debye–scherrer et repartition des dimensions des domaines de bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, Wiley Online Library, v. 3, n. 1, p. 14–18, 1950.
<<https://doi.org/10.1107/S0365110X50000045>>.

COUDERC, J. et al. Standard x-ray diffraction powder patterns. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 50, p. 708–716, 1959.

CULLITY B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001. 678 p.

FERREIRA, J. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química nova*. Vol. 39, n. 9 (Nov. 2016), p. 1098-1111, 2016.
<<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160126>>.

FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature physical science*, Nature Publishing Group, v. 241, n. 105, p. 20, 1973.
<<https://doi.org/10.1038/physci241020a0>>.

GOODMAN, S. et al. Colloidal gold markers and probes for routine application in microscopy. *Journal of microscopy*, Wiley Online Library, v. 123, n. 2, p. 201–213, 1981.
<<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1981.tb01295.x>>.

GUBICZA, J. *X-ray line profile analysis in materials science*. [S.l.]: IGI Global, 2014.
<<https://doi.org/10.4018/978-1-4666-5852-3>>.

GUBICZA, J. et al. Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by x-ray peak profile analysis. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 400, p. 334–338, 2005.
<<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.042>>.

GUBICZA, J. et al. Evolution of size and shape of gold nanoparticles during long-time aging. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 138, n. 2-3, p. 449–453, 2013.
<<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.012>>.

GUBICZA, J. et al. Influence of sintering temperature and pressure on crystallite size and lattice defect structure in nanocrystalline sic. *Journal of materials research*, Cambridge University Press, v. 22, n. 5, p. 1314–1321, 2007.
<<https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0162>>.

GUBICZA, J. et al. Crystallite-size distribution and dislocation structure in nanocrystalline hfni5 determined by x-ray diffraction profile analysis. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 1, n. 3, p. 343–348, 2001.
<<https://doi.org/10.1166/jnn.2001.039>>.

GUINIER, A. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. [S.l.]: Dover Publications, 1994. (Dover Books on Physics). ISBN 9780486141343.

HAMMOND, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 3. ed. New York: Oxford University Press, 2009. 423 p.

HANDLEY, D. A. Methods for synthesis of colloidal gold. *Colloidal gold*, Academic Press, v. 1, p. 13–32, 1989.

KERBER, M. B. et al. X-ray line profile analysis—an ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials. *JOM*, Springer, v. 63, n. 7, p. 61–70, 2011.
<<https://doi.org/10.1007/s11837-011-0115-1>>.

KIMLING, J. et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006.
<<https://doi.org/10.1021/jp061667w>>.

LECHNER, M. Influence of mie scattering on nanoparticles with different particle sizes and shapes: photometry and analytical ultracentrifugation with absorption optics. *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 70, n. 3, p. 361–369, 2005.
<<https://doi.org/10.2298/JSC0503361L>>.

LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 103, n. 21, p. 4212–4217, 1999.
<<https://doi.org/10.1021/jp984796o>>.

LIU, H. et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, Elsevier, v. 116, n. 2, p. 588–597, 2013.
<<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>>.

MADIHALLY, S. V.; MATTHEW, H. W. Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, Elsevier, v. 20, n. 12, p. 1133–1142, 1999.
<[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00011-3)>.

MANNHEIMER, W. *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: E-Papers, 2002. ISBN 9788587922540.

MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
<<https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>>.

MOFFITT, T. P.; CHEN, Y.-C.; PRAHL, S. A. Preparation and characterization of polyurethane optical phantoms. *Journal of Biomedical Optics*, International Society for Optics and Photonics, v. 11, n. 4, p. 041103, 2006.
<<https://doi.org/10.1117/1.2240972>>.

PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. New York: Springer, 2009. 741 p.

RIBÁRIK, G. Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties. *Material Science and Solid State Physics Program. Eötvös Loránd University Institute of Physics Department of Materials Physics*, 2008.

RIBÁRIK, G.; UNGÁR, T.; GUBICZA, J. Mwp-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 5, p. 669–676, 2001.
<<https://doi.org/10.1107/S0021889801011451>>.

SWINEHART, D. The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, ACS Publications, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.
<<https://doi.org/10.1021/ed039p333>>.

TALAPIN, D. V. et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 389–458, 2009.
<<https://doi.org/10.1021/cr900137k>>.

TURKEVICH, J.; GARTON, G.; STEVENSON, P. The color of colloidal gold. *Journal of colloid Science*, Elsevier, v. 9, p. 26–35, 1954.
<[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(54\)90070-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(54)90070-7)>.

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*, Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 55–75, 1951.
<<https://doi.org/10.1039/DF9511100055>>.

UNGÁR, T. et al. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *Journal of applied crystallography*, Wiley Online Library, v. 34, n. 3, p. 298–310, 2001.
<<https://doi.org/10.1107/S0021889801003715>>.

UNGÁR, T.; TICHY, G. The effect of dislocation contrast on x-ray line profiles in untextured polycrystals. *Physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 171, n. 2, p. 425–434, 1999.
<[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2%3C425::AID-PSSA425%3E3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2%3C425::AID-PSSA425%3E3.0.CO;2-W)>.

UNGÁR, T. et al. Correlation between subgrains and coherently scattering domains. *Powder Diffraction*, Cambridge University Press, v. 20, n. 4, p. 366–375, 2005.
<<https://doi.org/10.1154/1.2135313>>.

WARREN, B. *X-Ray Diffraction*. [S.l.]: Dover Publications, 1990. 400 p.

WARREN, B.; AVERBACH, B. The effect of cold-work distortion on x-ray patterns. *Journal of applied physics*, AIP, v. 21, n. 6, p. 595–599, 1950.
<<https://doi.org/10.1063/1.1699713>>.

WILKENS, M. i. Theoretical aspects of kinematical x-ray diffraction profiles from crystals containing dislocation distributions (fourier transform of x ray diffraction line profiles from crystals with dislocations). *NBS Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, v. 2, 1970.

WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
<[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)>.

ZAJĄC, A. et al. Determination of n-acetylation degree in chitosan using raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 134, p. 114–120, 2015.
<<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.071>>.