



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Nanopartículas de prata, iodeto de chumbo, e iodeto de mercúrio obtidas por síntese assistida de macrociclos do tipo cucurbiturila.

Érick Matheus Smaniotto dos Santos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Nanopartículas de prata, iodeto de chumbo, e iodeto de mercúrio obtidas por síntese assistida de macrociclos do tipo cucurbiturila.

Érick Matheus Smaniotto dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Dos Santos, Érick Matheus Smaniotto

Nanopartículas de prata, iodeto de chumbo e iodeto de mercúrio obtidas por síntese assistida de macrociclos do tipo cucurbiturila.

Ribeirão Preto, **2010**.

113 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Grégoire Jean-François Demets

1. Cucurbit[7]urila. 2 Prata. 3. Iodeto de chumbo. 4. Iodeto de mercúrio. 5. Nanopartículas

“As almas viris podem vergar por um momento, mas não se quebram.”

(Anônimo)

Agradecimentos

Ao professor Dr. Grégoire pela amizade, incentivo, paciência e ensino durante quase seis anos de convivência, desde os tempos onde não tínhamos sequer uma bancada pra trabalhar, mas sempre com bom humor, otimismo e motivação.

Aos grandes amigos Luis Miguel, Jefferson, e André pelos papos descontraídos, companheirismo, sempre me ajudando incondicionalmente, e me apoiando nos momentos difíceis.

Aos amigos do laboratório Silvânia, Cavallini, pelas ajudas de última hora e ao Serrote, Tiaguinho, Chucrute, Fabiano, Lucas, Luis Fernando e Renato, pela disponibilidade para ajudar e pela amizade.

Aos poucos mas sempre amigos Janaína, Felipe, Mirrado, Fabão, Jussara, Mel, Robson, Giuliano, Leandro, Heide, Natália e à Dayane por quem tenho muito apreço e carinho.

Agradeço ao Rodrigo, à Ivana ao Lourivaldo e ao Conrado do LNLS pela paciência e ajuda com minhas amostras.

Agradeço aos professores Dr. Fritz Huguenin e Dr. Antonio Tedesco pela grande contribuição dada no exame de qualificação e ao professor Dr. Koiti Araki pela recepção e interesse quando estive em seu laboratório.

Agradeço e também dedico esta dissertação à minha família, especialmente meus pais, D. Sueli e Seu Cidão, e minha irmã Evelize pelo carinho, amor, dedicação, e sobretudo pela educação e a vida que tenho.

Meus sinceros agradecimentos também ao anônimo contribuinte que involuntariamente me ajudaram e a todos que por ventura não foram aqui citados.

Resumo

Este trabalho registra a síntese de nanopartículas de prata, iodeto de chumbo e iodeto de mercúrio na presença de cucurbit[7]urila (CB[7]) como agente estabilizante.

O sistema envolvendo prata apresentou partículas estáveis mesmo após muitos dias de armazenamento, com formatos esféricos uniformes e com tamanho médio entre 3 e 5nm, esse valor indica que não ocorre uma inclusão na cavidade da cucurbit[7]urila, havendo então um arranjo diferente para a estabilização do sistema com a formação de um anel de CB[7] circundando cada nanopartícula de prata comprovado pelos resultados de espectroscopia vibracional. Através de técnicas de espectroscopia e difração de raios X a influência da quantidade de CB[7] no sistema foi analisada e foi observado que quando presente em maiores quantidades, o cavitando promove a produção de partículas mais uniformes e impede processos de agregação e formação de óxido de prata.

O produto obtido após a síntese de iodetos de chumbo e de mercúrio na presença de CB[7], apresentou uma boa estabilidade e uma aparência de gel, com coloração bem diferente da observada para o composto puro, refletindo num aumento nos valores de *band gap* dos compostos, o que indica a formação de nanoestruturas. A partir de imagens de microscopia, foi verificado que a formação de tais estruturas, ocorre mediante um processo de aglomeração de partículas muito pequenas, cerca de 2 a 3 nm, gerando partículas estáveis de formato discoidal com 35 nm de diâmetro em media. Dados de difração de raios X mostram que a estrutura lamelar desses compostos é totalmente alterada por conta dessas discos formados, que não apresentam orientações ordenadas, sendo essas mudanças, dependentes da quantidade de CB[7] nas amostras.

Este trabalho contribuiu para a elucidação dos mecanismos envolvidos na formação de nanopartículas na presença de CB[7].

Palavras-chave: Cucurbit[7]urila, prata, iodeto de chumbo, iodeto de mercúrio, nanopartículas.

Abstract

This work reports the synthesis of silver, lead iodide and mercury iodide nanoparticles in the presence of cucurbit[7]uril (CB[7]) as molding and stabilizing agent.

The system involving silver showed stable particles, even after many days of storage with spherical shapes and uniform average size between 3 and 5 nm. This value indicates that there is no inclusion in the cavity of cucurbit[7]uril and, consequently, there was a different arrangement in order to stabilize the system by forming a CB[7] ring around each silver nanoparticle confirmed by vibrational spectroscopy results.

By using spectroscopic techniques and X-ray diffraction the influence of the amount of CB[7] in the system was analyzed and it was observed that when in larger quantities, the macrocycle promotes the production of more uniform particles and prevents aggregation processes and silver oxide formation.

The product obtained after the synthesis of lead and mercury iodides in the presence of CB [7] showed good stability and the semblance of a gel with quite different coloration from the pure compound, reflecting band gap enlargement of the compounds which indicates the formation of nanostructures. From microscopy images, it was found that the formation of such structures occurs through an agglomeration process of very small particles, about 2-3 nm, generating stable discoid particles with 35 nm diameter on average. Data from X-ray diffraction showed that the lamellar structure of these compounds is completely changed due to low ordering of these disks and these changes depends on the amount of CB [7].

This work contributed to the elucidation of mechanisms involved in the formation of nanoparticles in the presence of CB [7].

Keywords: Cucurbit[7]uril, silver, lead iodide, mercury iodide, nanoparticles.

Índice

1. Introdução	11
1.1 Aspectos históricos	11
1.2 Aspectos teóricos	12
<i>Propriedades eletrônicas e ópticas</i>	<i>12</i>
1.2.1. <i>Estrutura eletrônica</i>	<i>12</i>
1.2.2 <i>Teoria de Mie</i>	<i>14</i>
1.2.3 <i>Plasmons de superfície</i>	<i>16</i>
1.2.4 <i>Pontos quânticos</i>	<i>17</i>
1.2.5 <i>Modelo da massa efetiva</i>	<i>21</i>
1.3 Aspectos sintéticos	22
1.5 Cucurbiturilas	26
1.5 Prata	30
1.6 Iodetos de chumbo e mercúrio	32
2 Objetivos	34
3. Materiais, instrumentação e métodos	35
3.1 Reagentes e solventes	35
3.2 Procedimentos Experimentais	36
3.2.1 <i>Nanopartículas de prata</i>	<i>36</i>
3.2.2 <i>Iodetos metálicos</i>	<i>37</i>
3.2.3 <i>Cucurbit[7]urila</i>	<i>38</i>
3.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região visível	40
3.4 Difração de Raios X	40
3.5 Microscopia de força atômica	40
3.6 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X	40
3.7 Microscopia eletrônica de transmissão	41

3.8 Espectroscopia de fluorescência	41
3.9 Espectroscopia Raman.....	41
4. Resultados obtidos e discussão	42
4.1 Prata	42
4.1.1 Síntese e testes	42
4.1.2 Espectroscopia eletrônica de absorção.....	45
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão	52
4.1.4 Microscopia de força atômica.....	60
4.1.5 Espectroscopia Raman	62
4.1.6 Difratometria de raios - X	65
4.1.7 Espectroscopia de fluorescência.....	68
4.1.8 Fotorredução	69
4.2 Iodeto de chumbo.....	71
4.2.1 Síntese.....	71
4.2.2 Espectroscopia eletrônica de absorção.....	73
4.2.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.....	76
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	77
4.2.5 Microscopia de força atômica.....	80
4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão	83
4.2.7 Difração de raios X.....	87
4.2.8 Espectroscopia de fluorescência.....	89
4.3 Iodeto de mercúrio	90
4.3.1 Síntese.....	90
4.3.2 Espectroscopia eletrônica de absorção.....	92
4.3.3 Microscopia de força atômica.....	95
4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão	97

4.3.4 Espectroscopia de fluorescência.....	100
4.3.5 Difração de raios X.....	101
5 Conclusões	106
6 Referências bibliográficas	108
<i>Apêndices</i>	<i>111</i>
<i>A Lista de abreviaturas.....</i>	<i>111</i>
<i>B Lista de figuras</i>	<i>112</i>
<i>C Lista de tabelas</i>	<i>115</i>
<i>D Reagentes - Dados complementares.....</i>	<i>116</i>
<i>E - Súmula curricular</i>	<i>117</i>

1. Introdução

1.1 Aspectos históricos

Durante o império romano artesãos produziam vidros para utilização em nobres construções além de cerâmicas, também produzidas por chineses, que apresentavam cores muito diferentes e com um brilho que os pigmentos comuns da época não poderiam proporcionar ao vidro, o que tornava-o mais bonito[1]. Por volta do século XVI, já era comum o uso de compostos medicinais baseados em líquidos com essa mesma cor brilhante, e os resultados eram muitos satisfatórios quando usados na cura de ferimentos e doenças venéreas havendo até, publicações de livros baseados nessas substâncias[2]. Assim, mesmo que de forma despreziosa, se fazia nesse tempo uso das propriedades ópticas e estruturais de metais nobres em forma de nanopartículas (nps). Somente muitos anos mais tarde foi que esses sistemas foram estudados com metodologia científica, com o intuito de entender como ocorre a formação dessas tais cores brilhantes.

Cientistas do século dezessete e dezoito passaram a investigar tais substâncias, mas foi Michael Faraday, já no século dezenove quem mais se destacou nesses estudos, sendo o primeiro cientista a desenvolver um método, que hoje é bem conhecido para produzir tais sistemas, no qual utilizou soluções aquosas de sais de ouro contendo o ânion cloroaurato (AuCl_4^-) para serem reduzidas por fósforo em CS_2 através de um sistema bifásico, conferindo ao líquido uma intensa coloração vermelha após a reação[2]. Faraday também observou mudanças na coloração de filmes obtidos com essas soluções secas quando submetidos à uma tensão mecânica. Essas soluções metálicas foram denominadas colóides, ou suspensões coloidais[2].

Alguns anos mais tarde no fim do século XIX e início do século XX, com o surgimento de novas teorias e modelos para explicação de fenômenos físicos envolvendo luz, eletromagnetismo, além da física quântica, novas descobertas puderam ser realizadas e novos tratamentos teóricos para esses sistemas também surgiram ajudando a elucidar tais fenômenos.

1.2 Aspectos teóricos

Propriedades eletrônicas e ópticas

1.2.1. Estrutura eletrônica

Quando comparamos uma sistema metálico comum, o chamado volume metálico ou *bulk*, com um sistema composto por pequenas quantidades de átomos deste metal, uma nanopartícula, ocorre uma mudança em suas estruturas eletrônicas.[3]

Na sua forma *bulk* os níveis eletrônicos do metal formam bandas, existindo uma continuidade dos níveis, (formação da banda de valência e banda de condução) não podendo ser distinguidos isoladamente através de sua energia. Um átomo isolado possui todos os seus níveis energéticos discretos, ou seja, cada um possui uma energia diferente. Em um aglomerado atômico ou nanopartícula, a estrutura eletrônica encontra-se justamente em um meio termo dessas duas primeiras situações, ainda existem níveis energéticos discretos, mas já inicia-se a formação de bandas com a sobreposição de alguns dos níveis, começando do centro, onde existe uma densidade de estados maior, para as extremidades[4]. A figura abaixo ilustra justamente o comportamento descrito, o processo de formação de bandas e a estrutura eletrônica dos aglomerados atômicos.

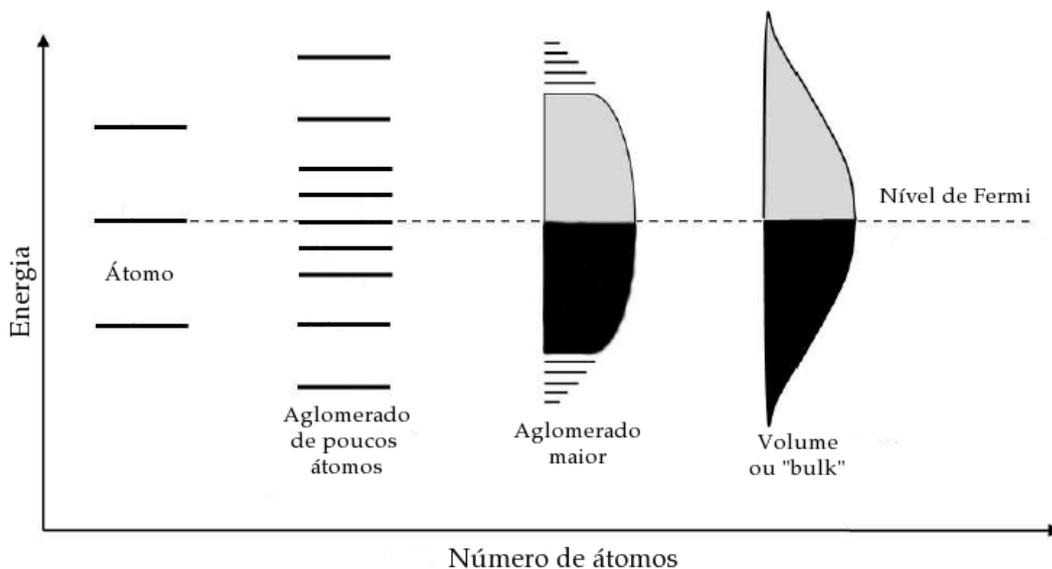


Figura 1. Representação adaptada da referência 3 dos níveis energéticos de diferentes arranjos de acordo com o número de átomos envolvido; em preto estados ocupados e em cinza desocupados.

Ao fazermos este mesmo tipo de comparação mas agora envolvendo compostos semicondutores encontramos semelhanças, mas também diferenças.

O processo de formação das bandas ocorre aqui da mesma maneira que com o envolvimento de metais, entretanto o nível de Fermi, (mais alto nível energético ocupado na temperatura de 0 K) de semicondutores não é povoado, ao contrário dos metais, passando a existir então uma diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (*gap*) assim, quando se inicia a formação da banda através do aumento de átomos aglomerados, temos dois regiões contínuas de níveis energéticos, figura 2, enquanto que para metais apenas uma região é observada. Devido à essa característica, é necessário um número maior de átomos ou moléculas do semicondutor para que os níveis extremos façam parte das bandas tornando-a totalmente contínua, na forma *bulk*, uma vez que ocorre um maior número de extremidades que para a estrutura metálica, ou seja, para um mesmo número de átomos ou moléculas aglomeradas semicondutores podem apresentar níveis discretos enquanto que metais ainda não[5].

É importante destacar que, a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução formadas pelos semicondutores na sua forma *bulk* é menor que a diferença entre os níveis de moléculas aglomeradas, ou seja, o *gap* energético de nanopartículas de semicondutores é maior que o da sua forma *bulk*.

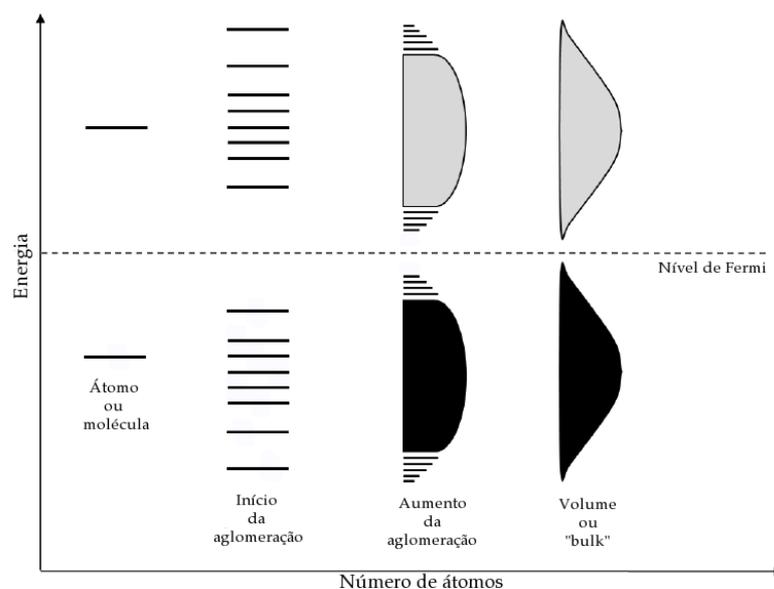


Figura 2. Representação(adaptada da referência 3) dos níveis energéticos de diferentes arranjos de semicondutores de acordo com o número de átomos envolvido; em preto estados ocupados e em cinza desocupados.

1.2.2 Teoria de Mie

Faraday estudando os coloides metálicos conseguiu atribuir qualitativamente que as cores brilhantes observadas, vermelho para ouro e amarelo para a prata, estariam relacionadas com o espalhamento de luz das pequenas espécies do metal, mas ainda não existia um embasamento teórico que pudesse dar suporte a essas premissas.

Por volta do ano de 1908 o físico Gustav Mie estabeleceu um modelo matemático que explica o espalhamento de luz por partículas muito pequenas e o relacionou com o seu tamanho[6]. Para isso foi preciso resolver as equações de Maxwell para o espalhamento da radiação eletromagnética ao interagir com partículas menores que seu comprimento de onda utilizando condições de contorno[7].

Com seus cálculos, Mie estabeleceu também a *seção de choque de extinção*, C_{ext} , uma grandeza com dimensões de área e está relacionada com a probabilidade de espalhamento e/ou absorção da luz, sendo medido como a razão entre a potência da luz extinta, (que é a soma da potência absorvida e a espelhada) e a intensidade da luz incidente; o C_{ext} também é calculado através dos índices de refração do meio e da partícula, dos coeficientes de espalhamento do material esse coeficiente seria então a área que estaria envolvida com o processo de espalhamento de luz das partículas relevando que todo o cálculo de Mie é baseado assumindo que a partícula possui um formato esférico[3,8]. As expressões para o seu cálculo estão apresentadas a seguir:

$$(1) \quad C_{ext} = 2 \frac{\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad \text{ou} \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \frac{W_{abs} + W_{esp}}{I_{inc}} \quad (2)$$

onde em 1 temos que k é o índice ligado aos índices de refração do meio e da partícula e o comprimento de onda da radiação, R representa a parte real de a_1 e b_1 que são coeficientes de espalhamento e estão relacionados com o tamanho da partícula, e são calculados por outras expressões que envolvem as constantes dielétricas do meio e do material que, para simplificação não serão postadas aqui, e l é o caminho óptico utilizado; em 2 temos W como a potência da luz e I_{inc} a intensidade da luz incidente, os termos subscritos *abs* e *esp* referem-se à luz absorvida e espalhada respectivamente. Esta última expressão é utilizada para o cálculo experimental de C_{ext} .

Utilizando então a resolução das equações de Maxwell e os valores de C_{ext} , a teoria de Mie chega à uma relação entre a luz absorvida e o raio da partícula do sistema, aqui não estamos focados nos modelos matemáticos mas apresentamos abaixo uma expressão reduzida e muito simplificada que representa a resolução do modelo de Mie para uma sistema contendo nanopartículas esféricas de prata[8]:

$$A = lC_{\text{ext}} \frac{C_{\text{Ag}}}{101.273r^3} \quad (3)$$

onde A representa a absorvância no espectro eletrônico, l o caminho óptico, r o raio da partícula e C_{Ag} representa a concentração de Ag^0 em g.cm^{-1} . Esta expressão nos indica que a medida que quanto menor for o C_{ext} menor será o raio da partícula para uma mesma concentração de Ag^0

Uma deficiência desta teoria é que ela é aplicada apenas para partículas esféricas, mas adaptações podem ser introduzidas para seu uso em sistemas com outros formatos. Ainda assim a teoria de Mie destaca-se pelo pioneirismo e é válida hoje possuindo inúmeras aplicações dentro da eletrodinâmica e na previsão de fenômenos ópticos meteorológicos[9].

1.2.3 Plasmons de superfície

O modelo de Mie conseguiu resolver a parte matemática do espalhamento de luz de suspensões coloidais de metais, mas o fenômeno físico em si ainda não havia sido elucidado. Com o surgimento da teoria quântica e do conceito de plasmons e ressonância plasmônica de superfície.

Quando um feixe de luz incide sobre uma nanopartícula metálica com diâmetro menor que seu comprimento de onda, ocorre uma excitação coletiva dos elétrons de condução que se deslocam contra as cargas positivas imóveis da partícula causando uma polarização em sua superfície[3,10,11]; essa polarização ocorre principalmente pelas interações com o campo elétrico da luz e com o passar do tempo inicia-se uma oscilação como pode ser visualizado no esquema da figura abaixo.

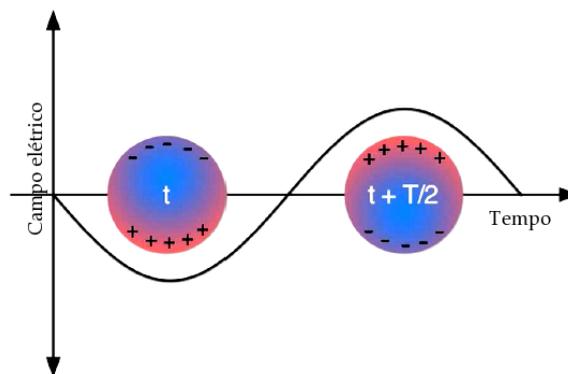


Figura 3. Polarização da superfície de uma partícula com diâmetro menor que o comprimento de luz incidente; extraída da referência 3.

Essa oscilação de cargas superficiais torna-se coletiva, originando o *plasmon de superfície*. Plasmons de superfície são muito comuns em metais nanoparticulados uma vez que existem elétrons de camadas externas que povoam livremente a superfície[12].

Quando essa oscilação coletiva das cargas entram em ressonância com o comprimento de onda da luz incidente ocorre um intenso espalhamento dessa luz, dando origem à cor brilhante de suspensões coloidais de metais, é o chamado *plasmon ressonante* [13], e o comprimento de onda onde ocorre a ressonância varia de acordo com o metal, o tamanho e o formato da partícula[14].

1.2.4 Pontos quânticos

Como discutido acima quando temos um sistema com dimensões muito pequenas de cristais de semicondutores sua estrutura eletrônica se altera, gerando um aumento no *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, quando comparados aos valores de sua forma *bulk*, ainda nessas condições diferentemente do verificado para metais, não ocorre a formação de *plasmons de superfície* mas temos a formação de uma nova configuração, os *pontos quânticos* ou *quantum dots*, caracterizados pelo confinamento quântico de carga do material.

Em uma rede cristalina comum de um sólido semiconductor, possuindo três dimensões, x , y e z , os elétrons estão livres, delocalizados não se ligando efetivamente com átomos individualmente, assim os carregadores de carga (elétrons e buracos) pode se movimentar ao longo de toda a rede cristalina. Com a existência de toda essa liberdade de locomoção podemos fazer uma aproximação e considerar que este sistema é de um sólido infinito, não havendo bordas. Essa premissa implica que as condições ou o ambiente das extremidades ou superfície do material e de seu interior são idênticas, e deste modo, um elétron ou buraco que esteja na borda não seria realmente por ela afetada, em outras palavras um carregador de carga se comporta de maneira igual tanto na borda como no interior do material[5]. Com este comportamento dos carregadores de carga, a densidade de estados que é relação entre o energia e a seus níveis ocupados calculados para esse sistema é contínua e distribuída hogeneamente o que atesta o caráter livre dos carregadores de carga do material, como ilustrado na figura 3.

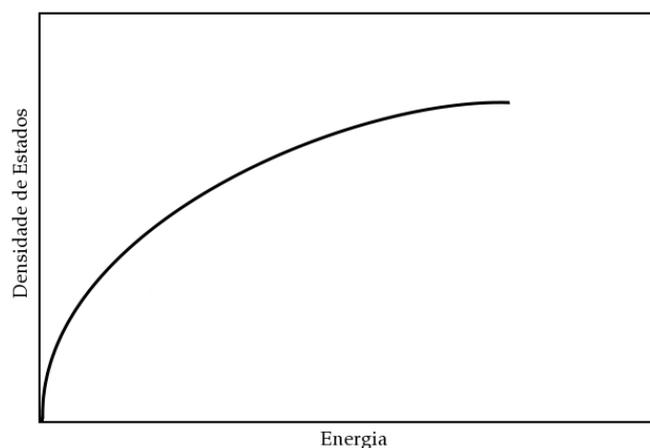


Figura 4. Densidade de estados para um sólido infinito (adaptada da referência 5).

Agora consideremos um sólido estendido em dois eixos, x e y mas limitado a poucos nanômetros no eixo z , formando uma espécie de disco. Nesse sistema os elétrons podem mover-se livremente ao longo de duas direções mas em uma delas seu movimento fica restrito; como estamos considerando uma dimensão de poucos nanômetros, o princípio de De Broglie aplicado indica que deve existir um confinamento desses carregadores nesta dimensão diminuída e para que isso ocorra deve existir uma energia extra que possa manter esses carregadores confinados e assim os seus movimentos passam a ser quantizados, ou seja, somente níveis discretos de energia podem ser absorvidos.

Esse modelo pode ser comparado ao da partícula na caixa, onde temos apenas uma das direções restritas, e resolvendo a equação de Schrödinger, encontra-se as energias de cada nível.

A densidade de estados neste caso se altera pois existe uma continuidade apenas em duas direções, passando a existir um poço de potencial que indica justamente esse confinamento em uma das dimensões, em outras palavras, os carregadores de carga podem se mover livremente paralelamente às direções x e y mas são restritos a níveis discretos de energia quando se moverem perpendicularmente a esses eixos.

A figura abaixo apresenta o gráfico da densidade de estados para um sistema com confinamento quântico em uma direção.

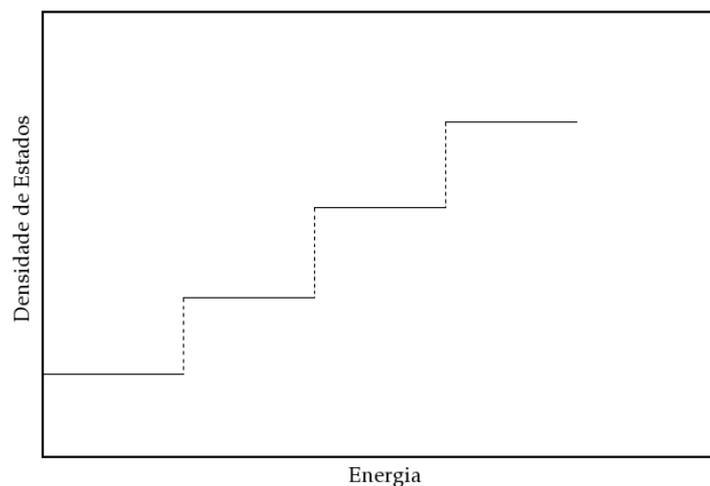


Figura 5. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em uma direção (adaptada da referência 5).

Vamos agora analisar um sistema com dois eixos restritos, os elétrons estão livres na direção x mas nas direções y e z existe a limitação da borda do sólido, é como se

tivéssemos agora um fio ou agulha do material.

Analogamente ao raciocínio utilizado acima, os carregadores de carga estão livres em uma direção mas seus movimentos estão restritos nas outras duas direções e agora temos o confinamento quântico ao longo dos eixos y e z . Novamente pode-se calcular as energias de cada nível aplicando o modelo da partícula na caixa se movendo em uma direção; a densidade de estados também muda, figura 5, e agora temos apenas continuidade em um dos eixos.

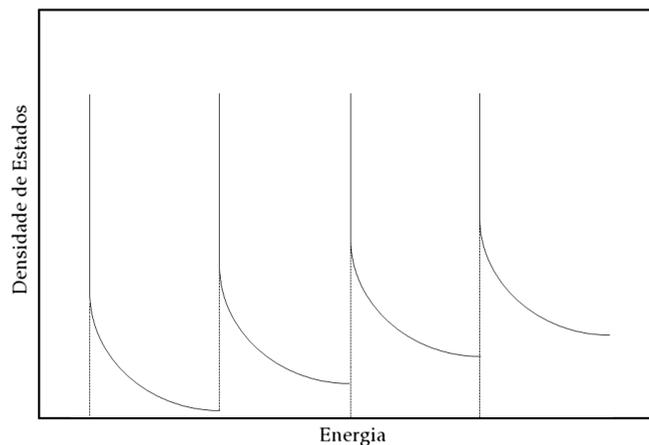


Figura 6. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em duas direções (adaptada da referência 5).

Quando as cargas estão restritas em todas as suas direções, temos o sistema chamado pontos quânticos ou *quantum dots*, como não existe movimentos livres em qualquer direção este também é chamado de sistema zero-dimensional.

O confinamento passa então a ser nas três dimensões e somente níveis discretos de energia são permitidos, e suas energias são também calculadas através do modelo da partícula na caixa, quanto menores forem as dimensões da caixa, maior será a separação entre os níveis de energia. A densidade de estados converge para o observado para um sistema atômico com a existência de um poço de potencial tridimensional, também de acordo com o já discutido sobre os níveis eletrônicos e a estrutura de bandas do material.

Abordando de maneira dimensional temos um confinamento quântico em três dimensões, ou seja, um ponto quântico quando o tamanho da partícula do material é reduzido a ponto do que a diferença entre sua banda de valência e de condução seja menor ou igual ao raio de Bohr de seu *éxciton*, (o seu par elétron buraco) como pode ser

visualizado na figura a seguir. Em um sistema zero-dimensional o próprio par elétron buraco encontra-se confinado[15]. Como cada semiconductor possui um raio de Bohr diferente para seu éxciton[16], (tabela 1) temos então que cada material possui um tamanho máximo para a ocorrência de pontos quânticos.

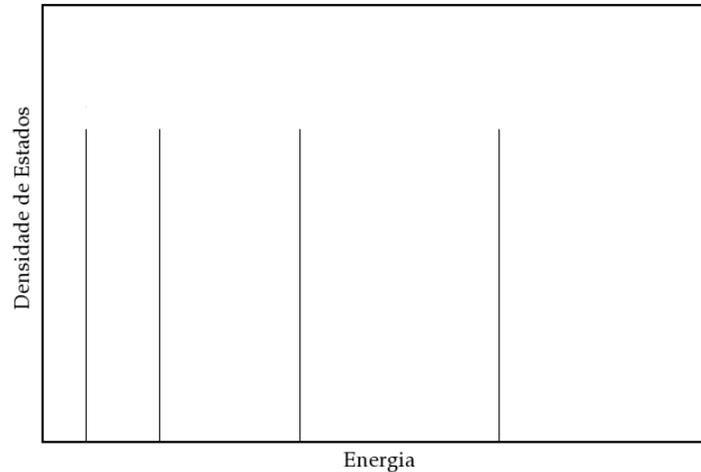


Figura 7. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em todas as direções (adaptada da referência 5).

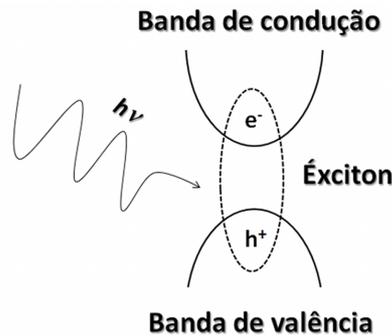


Figura 8. Formação de um éxciton, o par elétron-buraco (adaptada da referência 15).

Tabela 1. Valores do raio de Bohr para alguns semicondutores.

Composto	Raio de Bohr / nm
PbI ₂	1,9
HgI ₂	2,6
CdS	1,7
CdSe	4,9
ZnS	4,5

1.2.5 Modelo da massa efetiva

Assim como a teoria de Mie relaciona o tamanho da partícula do metal com o sua absorvância no espectro eletrônico, sistemas que envolvam semicondutores também possuem um modelo que relaciona o *band gap* do material com o tamanho das partículas do material, esse modelos é chamado de modelo da massa efetiva[17].

Como o próprio nome se refere este modelo trabalha com as massas efetivas ou seja é a massa que realmente está sofrendo ou sentindo as interações de sua vizinhança ou sistema sendo ela do elétron ou do buraco, as espécies responsáveis pelas transferências de carga do material. A expressão matemática que representa este modelo é descrita na figura a seguir onde $E_{g,eff}$ representa o energia do *band gap* do material na forma de nanopartículas, $E_g(\infty)$ é o *band gap* do material na forma *bulk*; m_e é a massa efetiva do elétron; m_h a massa efetiva do buraco; R é o raio da cristalito; ϵ é a constante dielétrica do material; e é a carga do elétron e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

$$E_{g,eff}(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (4)$$

Pela equação verificamos que o raio da partícula é inversamente proporcional ao *band gap*, aumentando-se essa energia diminui o tamanho da estrutura do material[18]. Essa expressão é utilizada para sólidos isotrópicos; quando o material formado é anisotrópico é necessário considerar as direções do cristalito ficando da seguinte forma:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2\mu_{xy}} \left[\frac{2\pi^2}{L_{xy}^2} \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \left[\frac{\pi^2}{L_z^2} \right] \quad (5)$$

Onde ΔE_g é a variação da energia do *band gap* entre o material na forma *bulk* e na forma de nanopartícula, μ_{xy} é a massa efetiva do par elétron buraco nas direções x e y, μ_z é a massa efetiva do par elétron buraco na direção z e L é o tamanho do cristalito nas direções determinadas pelos seus índices subscritos.

É possível então, a partir deste modelo, prever o tamanho dos cristalinos apenas analisando propriedades ópticas do material, como por exemplo seus valores de *band gap*.

1.3 Aspectos sintéticos

Os esforços de Faraday renderam o primeiro método para síntese de coloides metálicas, anos mais tarde grandes avanços foram obtidos através de estudos do grupo de Turkevich[19] no desenvolvimento de protocolos simples para a produção de nanopartículas de ouro, que puderam ser aplicados para outros metais e compostos metálicos.

Hoje com os avanços tecnológicos, inúmeros métodos sintéticos são utilizados para a produção de sistemas nanométricos, sejam eles apenas metálicos, ou compostos por óxidos ou outros materiais contendo metais como ligas metálicas e compostos semicondutores.[20].

As rotas sintéticas mais simples conhecidas são as sínteses por precipitação e coprecipitação[21-23], onde o produto é precipitado no momento de sua formação ou então ele é submetido à uma situação de supersaturação do solvente ou mistura de solventes para que ocorra uma precipitação mais lenta, existindo inúmeras rotas conhecidas, como a redução de metais por agentes químicos em meio aquoso ou orgânico; a redução eletroquímica; precipitação de metais, haletos e calcogenetos a partir de compostos organometálicos; além do uso de sonicação ou microondas como catalisadores das reações.

O método sol-gel também é utilizado principalmente na síntese de nanocompósitos[24], e nanopartículas de metais e óxidos[25] através da incorporação de coloides metálicos ou de óxidos pré formados na matriz dos sol e seguindo o posterior processo de gelação, também pode ser feita a precipitação do produto dentro do sol já pré hidrolizado, ou ainda por complexação de metais com silanos funcionalizados que passariam por um processo de redução durante a hidrólise e condensação do sol.

Microemulsões são preparadas e utilizadas em métodos de preparação de sistemas nanométricos[26,27]. Moléculas surfatantes são usadas através da formação de micelas que podem abrigar em seu interior nanopartículas de metais, óxidos e outras moléculas; a vantagem deste método é a possibilidade de promover reações tanto em meio orgânico como em meio aquoso[28,29].

Utilizando uma autoclave, solventes podem atingir temperaturas maiores que seu

ponto de ebulição mantendo-se no estado líquido ou serem utilizados na sua temperatura super crítica, nessas condições a síntese de compostos como óxidos de cério ou de titânio nas formas nanoparticuladas são favorecidas, podendo ser melhor controlado a fase cristalina desejada do produto; este método de síntese é comumente denominado como solvotérmico ou hidrotérmico[30-34].

Moldes moleculares também são usados para produzir nanopartículas de metais óxidos e calcogenetos; uma molécula ou cristais são utilizados como um hospedeiro - primeiro exemplo - ou como uma semente para sítios de nucleação. Estruturas núcleo-casca (*core-shell*) cuja partícula formada possui dois tipos de metais ou compostos, sendo um constituinte do centro e a superfície sendo constituída por outro, são sintetizadas através deste método[35,36]. Neste campo também são muito utilizados moldes biológicos como moléculas de ADN para abrigar partículas metálicas num sistema de auto montagem essas sínteses facilitariam a aplicação em meios biológicos[37].

Um dos métodos recentemente utilizados para produção de nanopartículas metálicas é a biorredução onde algumas espécies de bactérias são condicionadas para promover determinados metais como ferro, crômio, manganês e cobalto, aproveitando as habilidades naturais de redução desses microorganismos[38,39].

Alguns métodos físicos como a ablação com laser também são utilizados para a síntese de espécies muito reduzidas de metais através da quebra ou desintegração de chapas de metal[40].

Todas essas rotas descritas acima objetivam produzir sistemas uniformes e estáveis ou seja, partículas com tamanhos próximos e que não sofram alterações físicas ou químicas e para isso praticamente todos esses métodos devem utilizar um agente estabilizante, uma molécula ou um arranjo molecular que possa impedir reações indesejáveis do produto e também a sua coalescência, aglomeração das partículas.

Essas espécies são adicionadas durante as sínteses e devem ter estabilidade química, para que não reaja com os precursores da reação e obviamente propiciar condições favoráveis para a manutenção do sistema.

O mecanismo de estabilização é baseado na neutralização alta carga superficial das nanopartículas, seja ela por interações intermoleculares ou por ligações entre o agente

e o produto.

Diversos estabilizantes são utilizados sendo os principais, ânions redutores como o citrato, os próprios surfatantes como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), dodecilsulfato de sódio (SDS), 3,3' ácido tiodipropiônico (TDPC), moléculas como etilenoglicol, polímeros como polivinil-pirrolidona (PVP), zeólitas, mas ainda existem algumas deficiências relacionadas à versatilidade de tais sistemas, visto que nem todas são utilizadas em qualquer meio, também existe a praticidade pois alguns podem ser de difícil montagem, além de existir sistemas caros. Por isso o uso de novos agentes estabilizantes é muito importante para otimizar, aperfeiçoar a síntese de estruturas nanométricas, e é dentro deste contexto que moléculas como as cucurbiturilas começam a ser exploradas com essa finalidade.

Recentemente Corma e colaboradores utilizaram as cucurbiturilas como agentes estabilizantes de nanopartículas de ouro (Aunps) e obteve excelentes resultados quanto à sua estabilidade, além disso foi possível produzir partículas com tamanhos muito reduzidos, próximos de 1 nanômetro[41].

A rota sintética utilizada por Corma foi bastante simples, sendo basicamente uma redução de sais de ouro por meio da adição de borohidreto de sódio em uma mistura de álcool e água na presença da molécula de cucurbiturila, e o resultado foi uma suspensão avermelhada, características de nanopartículas de ouro (figura abaixo).



Figura 9. Suspensões coloidais de ouro obtidas por Corma ao reduzir o metal na presença de cucurbiturila (direita) e na sua ausência (esquerda).

As partículas obtidas apresentaram uma boa uniformidade com relação ao seu formato, como pode ser observado na figura abaixo, e com tamanhos bem reduzidos como

mencionado anteriormente. Segundo o registro, as suspensões mantiveram suas características mesmo depois de muito tempo armazenadas, o que garante que essa molécula utilizada também confere uma boa estabilidade às Aunps.

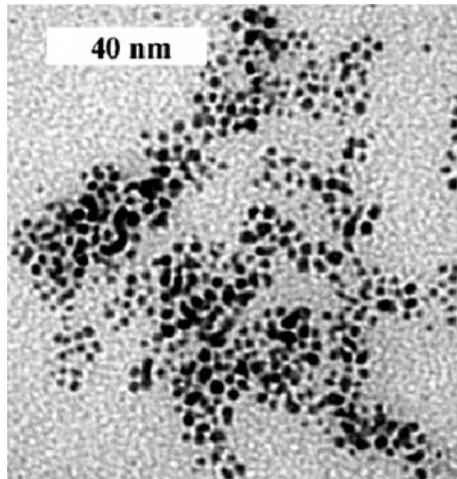


Figura 10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de Aunps produzidas na presença de cucurbiturilas (extraída da referência 41).

Com este trabalho Corma inaugurou uma nova alternativa para formação de sistemas miniaturizados de fácil construção tão estáveis quanto os métodos mais conhecidos e estudados já surgindo registros derivados deste trabalho, como por exemplo a síntese de nanopartículas de paládio utilizando a cucurbit[6]urila como estabilizante feita por Cao *et al*, onde inclusive já foi realizado com sucesso ensaios catalíticos de reações orgânicas[42], e a produção de nanopartículas de ouro na presença de cucurbit[5]urila[43]. Detalhes sobre essa molécula serão apresentados na seguinte seção.

1.5 Cucurbiturilas

Em 1905 Behrend e colaboradores registraram que a reação de condensação entre glicolurila e formaldeído na presença de HCl produzia uma substância polimérica insolúvel, que após ser recristalizada usando H_2SO_4 concentrado, poderia formar complexos com uma variedade de substâncias como KmnO_4 , AgNO_3 , azul de metileno e outros[44]. A estrutura deste composto permaneceu obscura, devido aos poucos recursos técnicos e tecnológicos da época, e apenas por volta de 1980 quando o grupo de Mock propôs um estudo mais detalhado sobre a estrutura dessa molécula é que descobriu-se que existia uma grande simetria (D_{nh}) e que a substância era formada por seis moléculas de glicolurila unidas por grupos $-\text{CH}_2-$ em seus átomos de nitrogênio ligados ao carbono carbonílico, como mostrado na figura abaixo e denominou-a como cucurbiturila, também chamada de cucurbitando, devido a sua estrutura ovóide semelhante à de uma abóbora, planta da família das cucurbitáceas[45].

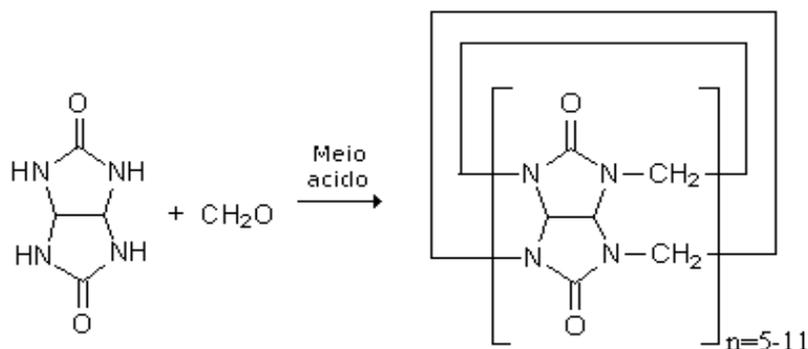


Figura 11. Esquema simplificado da síntese de cucurbiturilas.

Ainda sobre essa reação, foi descoberto também que são formados vários produtos apresentando uma estrutura muito similar, diferenciando-se apenas no número de monômeros ou unidades glicolurílicas ligadas, existindo portanto, uma família de cucurbiturilas homólogas. Nessa família existem vários constituintes, sendo os mais comuns as moléculas de cinco, seis e sete monômeros, figura 10, havendo também as com oito, dez e onze monômeros. A designação mais comumente utilizada para essas moléculas é cucurbit[n]urila ou CB[n], cujo n indica o número de moléculas de glicolurila que formam a molécula.

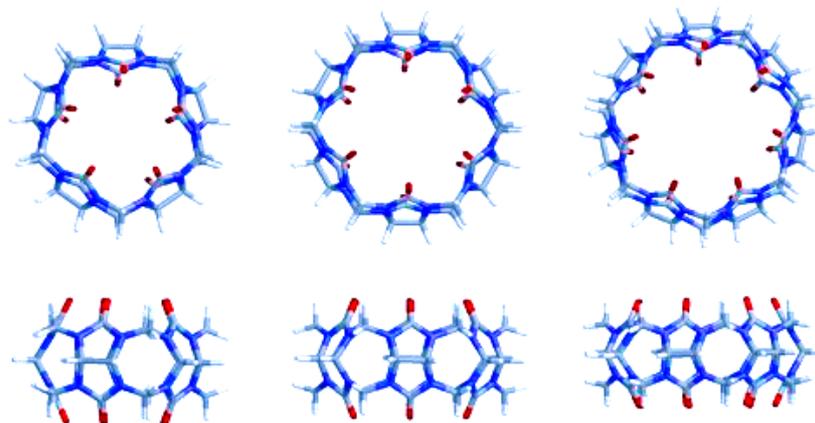


Figura 12. Estruturas mais comuns da família das cucurbiturilas respectivamente CB[5], CB[6], e CB[7]

O interesse por essas moléculas aumentou muito nos últimos anos, graças ao trabalho pioneiro de Mock[46], e aos grupos de Buschmann[47], Kim[48] e Day[49], gerando novas rotas sintéticas direcionadas com o intuito de formar um produto específico em maiores proporções e, métodos mais eficientes para a separação desses homólogos através principalmente, da pequena diferença de solubilidade entre eles em diferentes solventes ou mistura de solventes; dados obtidos por medidas de difração de raios-X e por cálculos teóricos de modelagem molecular possibilitaram a caracterização estrutural e estão apresentados na tabela abaixo[50].

Tabela 2 Parâmetros físicos e estruturais das cucurbit[n]urilas; h indica a altura da molécula; w, o diâmetro do portal carbonílico e a, o diâmetro da cavidade

	h / Å	a / Å	w / Å	Vol. / Å ³	Sol. Em 100g H ₂ O / 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Massa molar / g.mol ⁻¹	Temp. Dec. / °C
CB[5]	9,1	2,4	4,4	82	20-30	830	> 420
CB[6]	9,1	3,9	5,8	164	0,018	996	425
CB[7]	9,1	5,4	7,3	279	20-30	1163	370
CB[8]	9,1	6,9	8,8	479	< 0,01	1329	> 420
CB[10]	9,1	9,5	11,3	870	Não registrado	1661	Não registrado

Pelo tipo de estrutura, as cucurbiturilas são pouco solúveis em água, exceto CB[5] e CB[7] que por razões ainda pouco esclarecidas apresentam uma razoável solubilidade. Em meio orgânico também são insolúveis o que acaba se tornando um problema para o

preparo e manuseio de novos compostos envolvendo essas moléculas. Uma forma encontrada para minimizar esse problema é o seu uso em meios ácidos, permitindo a protonação das carbonilas, ou sua funcionalização, produzindo cucurbiturilas modificadas, possibilitando uma solubilização satisfatória dos compostos[51].

Estudos recentes envolvendo os homólogos CB[7], e CB[8] apontam para uma toxicidade muito baixa desses compostos, possibilitando a utilização em meios biológicos sem causar quaisquer interferências ao bom funcionamento celular[52].

A característica estrutural mais atrativa das cucurbiturilas é a presença de uma cavidade central hidrofóbica, que assim como outros cavitandos semelhantes e mais conhecidos como as ciclodextrinas e os calixarenos, podem comportar outras moléculas formando compostos de inclusão. Outro aspecto importante é a presença de carbonilas, localizadas nos portais da cavidade e orientadas para o seu exterior, conferindo à molécula um caráter básico de Lewis podendo assim, serem utilizadas como ligantes para a formação de compostos de coordenação.

O mecanismo de complexação-inclusão de moléculas de CB[n] com espécies hóspedes acontece devido, principalmente a interações intermoleculares do tipo solvofóbicas, pois com o interior da cavidade sendo hidrofóbico, moléculas principalmente pouco polares podem acomodar-se em seu interior; há também interações íon-dipolo e dipolo-dipolo entre as carbonilas e compostos com cargas ou potenciais eletrostático positivos; e ligações de hidrogênio que se formam nos átomos de oxigênio das carbonilas.

Um outro fator que influencia no mecanismo dessas reações é o próprio tamanho da cavidade que proporciona à molécula uma seletividade estérica nas reações, sendo mais uma característica muito importante das cucurbiturilas. Dentre a grande variedade de moléculas-hóspede que preenchem o perfil mecanístico dessa inclusão destacam-se aminas[53], compostos aromáticos[54], heterocíclicos[55], viologênios[56], poliaminas, peptídeos e aminoácidos[57], alcoóis[58], surfatantes[59], tióis, gases como CO₂, O₂, Kr, N₂ e Xe, metais, corantes e fármacos[60]; a constante de formação desses caviplexos, quando comparadas com ciclodextrinas demonstram serem sempre maiores mesmo com moléculas neutras, destacando a grande versatilidade dos cucurbitandos.

Por todas essas características os cucurbitandos proporcionam muitas alternativas

de estudos na área de química supramolecular e muitos estudos já foram registrados recentemente com o uso de CB[n] na montagem de complexos sistemas como rotaxanos e pseudo-rotaxanos, chaveadores moleculares, carreadores de fármacos, modificadores de colunas cromatográficas, adutos moleculares, além de complexos de inclusão e compostos de coordenação, sendo portanto um campo com um grande potencial para crescimento e avanços tecnológicos.

Segundo o estudo de Corma, ao fazer uma simulação molecular envolvendo a inclusão de partículas de ouro dentro da cavidade das CB[n] foi possível verificar que a menor barreira energética se faz presente quando CB[7] está presente, isso provavelmente se dá devido ao tamanho do portal da cavidade ser maior oferecendo uma menor repulsão eletrônica por parte de suas carbonilas. O resultado pode ser melhor visualizado no diagrama abaixo.

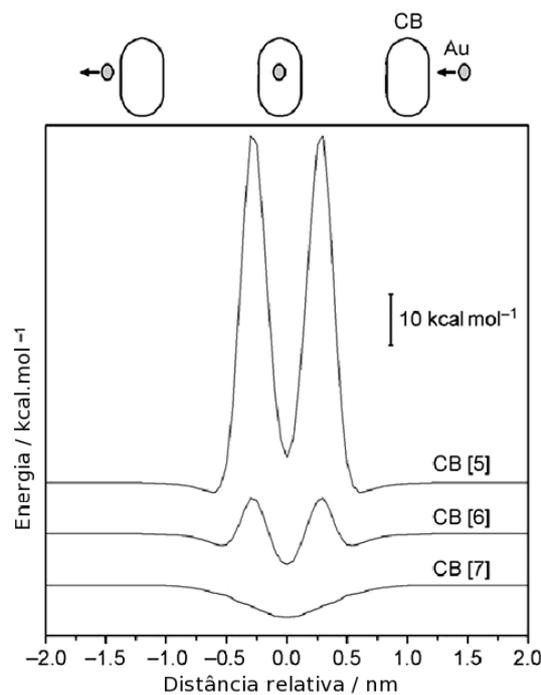


Figura 13. Cálculo aproximado da barreira energética oferecida por moléculas de CB[n] quando uma nanopartícula de ouro é aproximada.

1.5 Prata

A prata é um dos elementos mais utilizados na produção e manipulação de nanopartículas metálicas; e algumas de suas propriedades permitiram a aplicação em diversos segmentos.

Dentre suas propriedades, uma que se destaca bastante, e já explorada, é a sua forte ação bactericida[61], onde se faz o uso sais de prata ou a prata na sua forma atômica para atacar meios bacteriológicos. O mecanismo de atuação ocorre por meio da grande afinidade do metal com grupos tiol, pertencentes a enzimas respiratórias de microorganismos causando sua morte ou através da inibição da replicação do ADN bacteriano quando o íon Ag^+ ultrapassa a barreira de sua parede celular[62].

As nanopartículas de prata podem apresentar uma melhor atividade bacteriana quando comparada a outros compostos devido à sua grande área superficial que gera um melhor contato entre o metal e as células dos microorganismos, inclusive já existem inúmeros trabalhos que comprovam sua ação, havendo até a utilização de Agnps em produtos comercializáveis[63].

Uma outra propriedade destacável é a capacidade da prata, assim como o ouro, serem utilizados para a produção de sistemas baseados no efeito ERSA (espectroscopia Raman com superfície aumentada), ou SERS em inglês. Este fenômeno proporciona o aumento significativo do sinal Raman de medidas de moléculas orgânicas, podendo ser utilizado portanto como um potente sensor para detecção de espécies em concentrações baixíssimas[64]. O mecanismo que envolve este fenômeno ainda não é totalmente compreendido, mas existem duas teorias para sua explicação; a primeira é baseada num “aumento eletromagnético” onde, basicamente, o campo magnético da luz sofre um aumento ao interagir com o plasmon de superfície das Agnps assim, o campo magnético do LASER usado nas medidas e o próprio Raman espalhado pela molécula adsorvida num filme de Agnps são amplificados; a segunda teoria é a do aumento químico, no qual o que a formação de novos níveis energéticos ou a mudança desses níveis quando o adsorbato entra em contato com nps e possui seus orbitais HOMO e LUMO simetricamente dispostos com respeito ao nível de Fermi do metal proporcionando transferências eletrônicas do metal para o analito[65].

Além disso Agnps são amplamente utilizadas para outras fins não menos importantes como catalisadores heterogêneos de reações orgânicas, explorando mais uma vez a alta área superficial das partículas[66], sensores ópticos e biosensores através de filmes de partículas funcionalizadas que agem na detecção de proteínas polipeptídeos, carboidratos e outras biomoléculas[12].

1.6 Iodetos de chumbo e mercúrio

Iodeto de chumbo (PbI_2) e iodeto de mercúrio (HgI_2) são sais semicondutores intrínsecos. Historicamente, suas primeiras aplicações eram como pigmentos usados em tintas comerciais, produção de filmes fotográficos e até como antisséptico, mas com o passar dos anos esses usos acabaram por se tornar inviáveis a suas toxicidades relacionadas justamente a esses metais pesados[67].

Suas estruturas, assim como a maioria do iodetos de metais pesados, apresentam lamelas formadas por camadas ligadas entre si por forças de Van der Waals, essas camadas ou folhas por sua vez são constituídas de íons metálicos e haletos ligados por ligações covalentes; a forma como estão dispostos os átomos em cada uma dessas camadas se dá da seguinte maneira, um plano hexagonalmente preenchido por átomos do metal encontra-se entre dois planos de átomos do haleto igualmente preenchidos de forma hexagonal, mas posicionados nos interstícios do plano metálico, como representado na figura abaixo[68, 69].

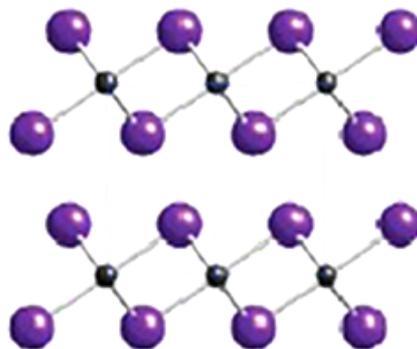


Figura 14. Representação da estrutura de iodetos de metais pesados.

Estudos detalhados de suas estruturas permitiram hoje, a utilização desses compostos em detectores luminescentes, dispositivos eletrônicos, espectroscopia e detecção de raios X e raios γ , marcadores biológicos e compostos de intercalação .

Quando preparadas em tamanhos muito reduzidos, sua energia de excitação passa a ser diferente da pertencente ao material na sua forma sólida (*bulk*) alcançando maiores valores. Essa mudança permite que confinamento quântico ou pontos quânticos, alterando suas propriedades ópticas e eletrônicas como, principalmente, o valor de seu *band gap*

trazendo consigo novas e mais eficientes aplicações no campo da construção de dispositivos e marcadores biológicos, podendo servir como uma alternativa ao uso de outros compostos muito mais tóxicos como seleneto ou sulfeto de cádmio, os compostos mais utilizados para tais práticas[15].

2 Objetivos

O objetivo do trabalho é demonstrar a capacidade de utilizar a cucurbit[7]urila como um agente estabilizador de estruturas nanométricas em reações de redução da prata e na precipitação dos compostos semicondutores iodeto de chumbo e iodeto de mercúrio através de métodos fáceis que utilizem condições simplificadas, de maneira que se torne uma alternativa eficiente perante outros métodos já utilizados.

3. Materiais, instrumentação e métodos

3.1 Reagentes e solventes

Todos os solventes e reagentes utilizados apresentavam grau analítico de pureza, exceto a cucurbit[7]urila sintetizada no próprio laboratório, e foram utilizados sem purificação prévia; suas procedências estão listadas na tabela apresentada a seguir.

Tabela 3. Relação de solventes e reagentes utilizados.

Solventes e Reagentes	Teor	Procedência
Acetona	99,5%	Chemis
Ácido sulfúrico	18 M	Mallinckrodt
Etanol	99,8%	Synth
Formaldeído	37%	Acros Organics
Borohidreto de sódio	98%	Reagen
Cloreto de mercúrio	99%	Baker
Cucurbit[7]urila	-	Produzida no próprio laboratório
Glicolurila	99%	Acros Organics
Iodeto de potássio	99%	Synth
Nitrato de chumbo	99%	Synth
Nitrato de prata	99%	Synth

3.2 Procedimentos Experimentais

3.2.1 Nanopartículas de prata

Para uma síntese convencional de nanopartículas de prata elaboramos o seguinte procedimento:

Primeiramente, foi preparada uma solução mãe do sal metálico (AgNO_3), com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em seguida, adicionado 20 mL de água deionizada à temperatura ambiente em um béquer comum e acrescentamos 2,3 miligramas de CB[7] para que sua concentração molar fosse de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; após uma intensa agitação em um agitador ultrassônico (aproximadamente quinze min.), o sólido é totalmente solubilizado e a solução torna-se transparente. Ainda sob vigorosa agitação adiciona-se à solução $10 \mu\text{L}$ da solução mãe de nitrato de prata, resultando também uma concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de íons prata e manteve-se a transparência do meio reacional. Nesta reação, portanto, a razão estequiométrica entre o cátion metálico e o macrocíclico é de 1:1 ($\text{Ag}^+ : \text{CB}[7]$). Após mais dez minutos de agitação foi adicionado borohidreto de sódio ao meio, $10 \mu\text{L}$ de uma solução alcoólica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ previamente preparada para a redução da prata para a sua forma atômica.

Para a posterior caracterização o produto formado foi separado em duas alíquotas, sendo que em uma delas foi adicionada acetona para a precipitação e análises do sólido filtrado, enquanto que a segunda fração do produto foi usada para análises da suspensão formada sem tratamento prévio.

Todas as outras reações de redução de prata realizadas foram conduzidas utilizando este mesmo procedimento, havendo apenas a variação nas concentrações dos reagentes envolvidos para que outras razões estequiométricas fossem obtidas. As proporções utilizadas estão relacionadas na tabela 4.

Reações sem a presença de agente redutor também foram conduzidas aproveitando-se da capacidade fotorredutora da prata. O procedimento utilizado foi o mesmo da síntese convencional, exceto pela não adição de borohidreto de sódio e a irradiação da amostra com lâmpada de tungstênio de 60 W.

Tabela 4. Proporções em mol utilizadas nas sínteses de Agnps na presença de CB[7]

Ag : CB[7]	
10	: 1
4	: 1
3	: 1
2	: 1
1	: 1
1	: 2
1	: 3
1	: 4
1	: 10

3.2.2 Iodetos metálicos

A síntese dos iodetos de chumbo e de mercúrio é baseada na simples precipitação do composto na presença de cucurbit[7]urila no meio reacional através da adição dos íons.

O procedimento padrão para essas sínteses é feito preparando uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e uma solução também aquosa com concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal metálico, (nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), no caso de síntese de iodeto de chumbo ou cloreto de mercúrio II (HgCl_2) no caso de síntese de iodeto de mercúrio). Em um béquer é preparada uma solução aquosa $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de cucurbit[7]urila, adicionando 18,56 miligramas do cavitando completando com 20 mililitros de água deionizada. Em seguida $40 \mu\text{L}$ da solução de KI são adicionados ao béquer sob agitação durante cerca de 15 minutos e após esse intervalo, $40 \mu\text{L}$ de sal metálico também são adicionados ao meio reacional ainda sob vigorosa agitação, ocorrendo a formação do haleto metálico na presença de CB[7]. Ao final desta reação obtivemos uma razão estequiométrica equimolar entre o iodeto metálico e o CB[7]. Outras sínteses foram realizadas para obtermos outras razões estequiométricas e para isso, mudamos apenas as quantidades dos reagentes utilizados. As razões obtidas são demonstradas abaixo, onde M

representa o metal - chumbo ou mercúrio - utilizado.

Tabela 5. Proporções em mol utilizadas nas sínteses de iodetos metálicos na presença de CB[7].

CB[7].	
MI ₂ : CB[7]	
10	: 1
7 : 1	
5 : 1	
1 : 1	
1 : 2	
1 : 3	

3.2.3 Cucurbit[7]urila

A síntese de cucurbit[7]urila foi conduzida seguindo um dos procedimentos já descritos na literatura[48], onde se produz vários homólogos da família (CB[5], CB[6], CB [7] e CB[8])

O esquema a seguir representa o roteiro utilizado, priorizando a separação e purificação apenas da CB[7].

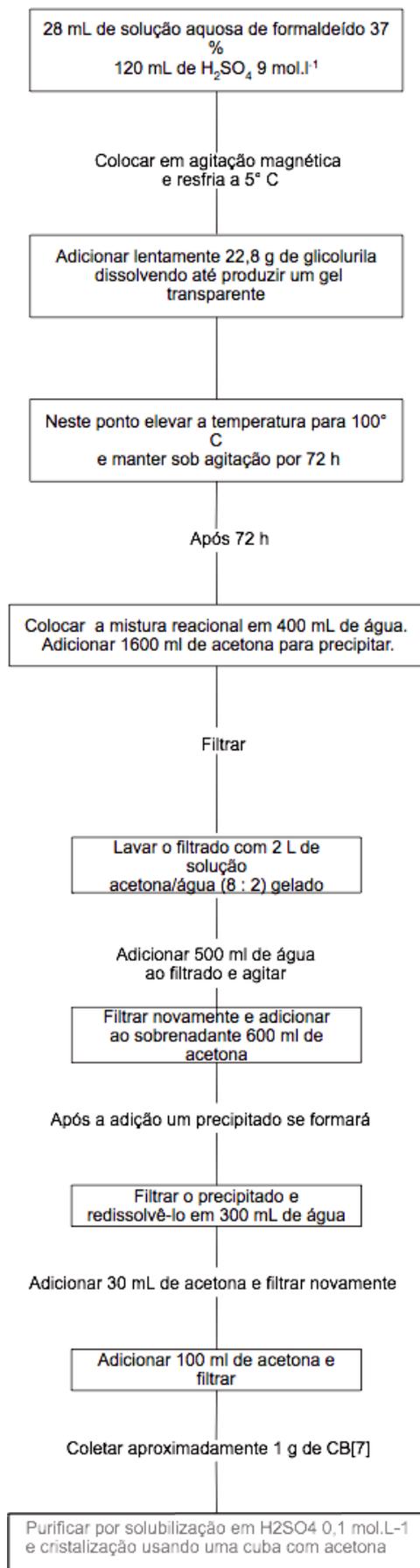


Figura 15. Esquema da rota sintética da cucurbit[7]urila.

3.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região visível

Os espectros na região do visível foram obtidos em um espectrofotômetro Ocean Optics modelo USB 4000 LS1, equipado com fibras ópticas. Utilizamos uma cubeta comum de vidro óptico com 1cm de caminho óptico para a análise de amostras líquidas ou em suspensão e uma fibra óptica adaptada para amostras sólidas.

3.4 Difração de Raios X

Todos os experimentos de difração de raios X em pó foram realizadas em um difratômetro Siemens 5005, equipado com lâmpada de cobre com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ foi utilizado para todas as análises de difração de raios X em pó realizadas no decorrer do período. Os sólidos eram inseridos diretamente no porta amostras não sendo necessário qualquer preparação prévia.

3.5 Microscopia de força atômica

As imagens obtidas por microscopia de força atômica foram coletadas em um equipamento Shimadzu SPM-9600 usando o modo de contato para as análises. Cerca de 50 μ L da amostra suspensa em água deionizada eram depositados em placas de vidro e levados à secagem para posterior análise.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X

Ambas as medidas foram feitas em um Zeiss EVO 50 *microscope*, sendo necessário o recobrimento das amostras com ouro. As amostras foram preparadas depositando cerca de 50 μ L das suspensões em *stubs*, discos de aço e, após a evaporação do solvente recobrimo-os com ouro em uma câmara de *sputtering*.

3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas - SP mediante a aprovação de projeto científico (projeto número 6313). O aparelho utilizado foi um microscópio JEOL modelo 2100 ARP - 200 kV.A preparação das amostras era feita depositando 10 μ L das suspensões em grades de cobre recobertas com filme de carbono deixando evaporar o solvente.

3.8 Espectroscopia de fluorescência

Foi usado para as análises um espectrofotômetro Fluorog SPEX2121 equipado com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R918 refrigerada e monocromadores de emissão e excitação duplos. As amostras sólidas foram colocadas em tubos capilares de vidro e imersas em um copo de *Dewar* contendo nitrogênio líquido enquanto que para amostras em suspensão utilizamos uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

3.9 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado foi um *Inphotonics Raman microscope* equipado com fibra óptica e um laser de diodo de 300 mW, instalado no laboratório dos professores Henrique Esi Toma e Koiti Araki em São Paulo no instituto de química da Universidade de São Paulo. Não foi feito nenhum tipo de preparação para efetuar as análises; as amostras, em estado sólido, foram diretamente colocadas no aparelho para as medições.

4. Resultados obtidos e discussão

4.1 Prata

4.1.1 Síntese e testes

Após a adição do agente redutor, todas as soluções preparadas contendo nitrato de prata e cucurbit[7]urila em diferentes proporções e que antes eram transparentes, passaram a apresentar, imediatamente, uma intensa coloração amarela, variando um pouco a tonalidade dessa cor a medida que a quantidade de CB[7] era menor na solução, tornando-se mais escura, como mostrado na figura 16. Essa coloração obtida é bem característica de suspensões coloidais de prata na sua forma reduzida (Ag^0) indicando a formação de nanopartículas do metal e êxito na reação. A mudança no tom da cor demonstra que o cavitando interfere no processo de formação das suspensões, influenciando o produto final da reação; além disso a cor está estreitamente relacionada com o tamanho das partículas formadas e, essa variação indica que tamanhos diferentes de partículas se formam enquanto variamos a razão estequiométrica $\text{Ag}/\text{CB}[7]$ das reações. A interferência da cucurbit[7]urila nas reações pode ser comprovada quando comparamos um controle negativo da reação, ou seja, sem a presença de CB[7] (na imagem esta é a primeira amostra da esquerda para a direita) com qualquer uma das outras suspensões formadas com a adição do cucurbitando. A cor da amostra de controle é mais escura, fruto da formação de prata coloidal com um tamanho maior de partículas[70].



Figura 16. Fotografia com algumas amostras de prata. Da esquerda para direita tem a amostra ausente de CB[7] seguida por amostras com razões $\text{Ag}/\text{CB}[7]$ igual a 4, 2, 1, 0,5 e 0,25.

Uma das preocupações para produção de nanoestruturas, como já discutido, é sua estabilidade física, ou seja, uma vez formada, não deve ocorrer a coalescência das partículas, o que geraria estruturas maiores indesejáveis. Essa estabilidade está muito ligada ao agente usado como molde ou estabilizante e, no nosso caso as amostras se mostraram muito estáveis, pois depois de muitos dias armazenadas em temperatura ambiente ou em temperaturas mais baixas (5° - -5° C), não observamos alterações de cor, evidenciando a estabilidade do produto formado.

Um outro teste simples realizado para investigar as possíveis interações entre a prata e a CB[7] foi a adição de acetona às amostras para forçar a precipitação da cucurbiturila. Esperávamos com isso que, conseguiríamos separá-la com a posterior filtração do sólido formado se a prata não estivesse ligada ou interagindo com a CB[7] e, ao invés disso houve a precipitação de um sólido amarelo formado pela prata e pelo cavitando, ficando o sobrenadante totalmente transparente. Esse resultado pode indicar que existem interações entre a prata e CB[7] e que a prata pode estar inclusa na cavidade da molécula de CB[7].

Uma suspensão de nanopartículas se forma, na maioria dos casos, devido ao equilíbrio de forças eletrostáticas entre moléculas do agente estabilizante e o metal reduzido. A presença de eletrólitos causa um desequilíbrio nessas forças pois passa a interagir fortemente com espécies que antes estabilizavam as nanopartículas, agindo como um competidor e, devido então à elevada carga superficial dessas nanopartículas, inicia-se um processo de agregação a fim de minimizar esse efeito e conferindo novamente uma maior estabilidade ao sistema. Assim, durante a síntese de nanopartículas metálicas, a presença, por exemplo, de eletrólitos como NaCl pode alterar a estabilidade do sistema ocasionando processos de agregação e conseqüentemente aumento no tamanho das partículas[71].

Com base nisso, realizamos a mesma reação para produção de Agnps na presença de um eletrólito no meio. O procedimento utilizado foi o mesmo para uma síntese com razão AgCB[7] igual a 1 mas o meio utilizado era uma solução aquosa de NaCl 0,9% em massa.

O resultado obtido foi muito satisfatório, com a solução apresentando a cor

idêntica à obtida com a redução de prata nas mesmas condições, mas sem cloreto de sódio. Isso é um indicativo de que a cavidade da CB[7] está atuando como uma hospedeira para as Agnps e assim, mesmo que as carbonilas de seus portais interajam com os íons presentes no meio, não há alteração na estabilidade da prata dentro da cavidade.

Além de nos dar dados sobre a capacidade de a CB[7] estabilizar nanopartículas, esse experimento proporcionou informações sobre o comportamento das Agnps em meio biológico, já que a concentração de sal é a mesma assim poderemos utilizar as Agnps para testes em tais meios com a garantia de que não ocorrerão danos estruturais às nanopartículas.

4.1.2 Espectroscopia eletrônica de absorção

Todos os espectros eletrônicos de absorção coletados referentes aos produtos da síntese de prata metálica na presença de CB[7] apresentaram uma banda na região compreendida entre 380 e 550 nm. Essa banda é a banda de plasmon, uma característica de sistemas envolvendo prata nos quais as dimensões de suas estruturas estão na ordem de nanômetros[72]. A figura 17 apresenta os espectros das suspensões com e sem CB[7]. Observa-se a ausência de uma banda bem definida e a existência de uma muito larga, compreendendo toda a região visível do espectro. Esse comportamento ocorre quando existe a formação de partículas muito grandes e de tamanhos variados, o que alterando o tipo de espalhamento que passa a não ser mais o espalhamento de Mie, mas sim o espalhamento Rayleigh, onde não existe a formação de plasmons de superfície. A própria coloração da amostra muda tornando-se muito escura. Isso mostra novamente, que a CB [7], participa do processo de formação de Agnps.

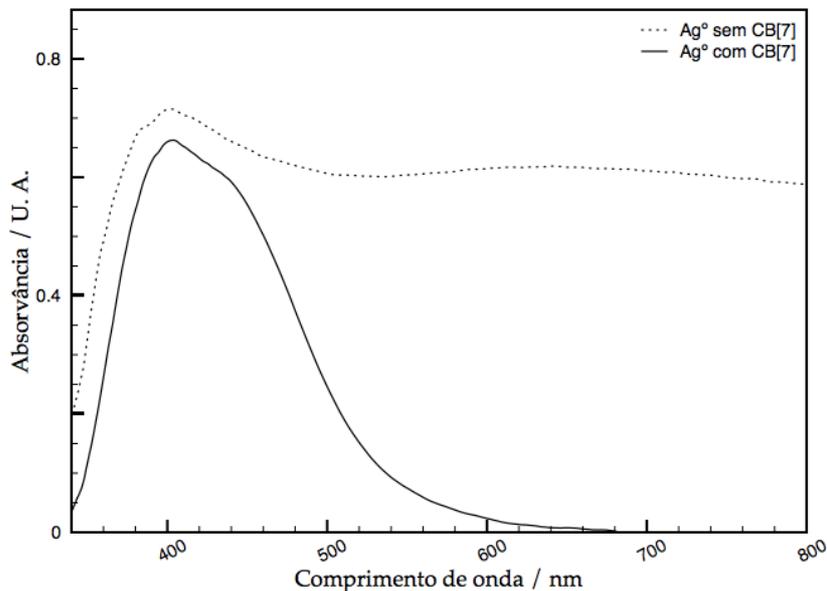


Figura 17. Espectros eletrônicos dos produtos da redução da prata com e sem cucurbiturila.

Mesmo após o armazenamento por cerca de um mês, não são observadas alterações no espectro UV-Vis (figura 15), indicando que a suspensão possui uma boa estabilidade, confirmando os indícios anteriores de que a CB[7] age como um eficiente estabilizador de Agnps.

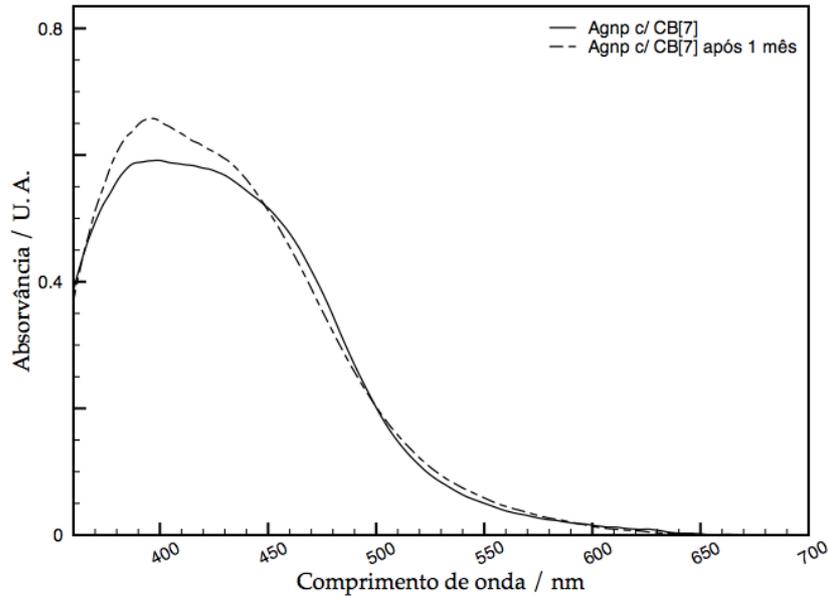


Figura 18. Espectros eletrônicos de uma mesma amostra de Agnps com cucurbiturila instantes e um mês a síntese.

Diferentes razões estequiométricas entre a prata e a CB[7] dão origem a mudança na tonalidade da cor das amostras. Esta variação foi analisada através de espectroscopia eletrônica de absorção, (figura 19)

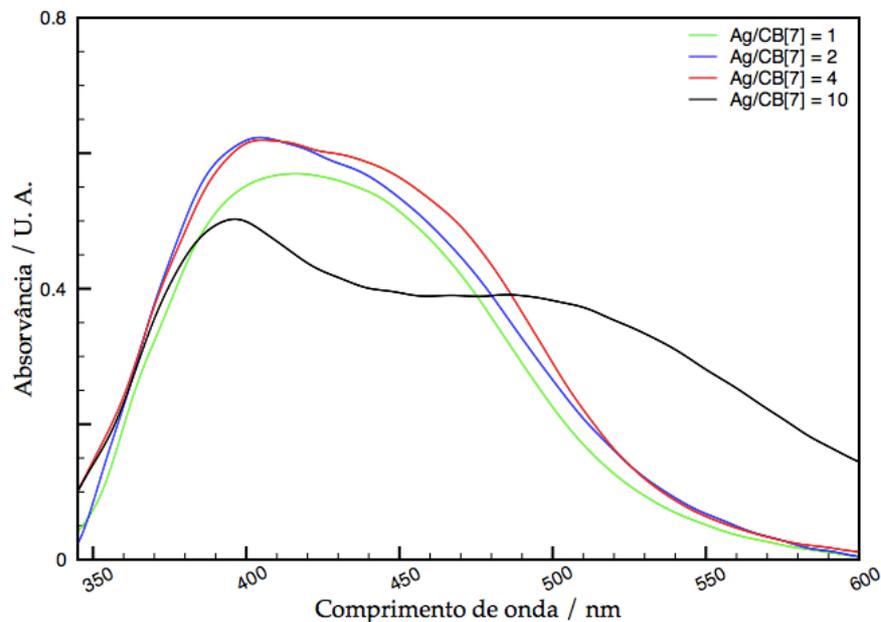


Figura 19. Espectro eletrônico de nanopartículas de prata sintetizadas com razão Ag/CB [7] igual ou maior que 1.

Nesta figura observa-se que, os picos ou regiões onde os espectros possuem a absorvância mais intensa estão sempre situados na região entre 390 e 420 nm, a largura e o formato das bandas tornam-se sofrer alterações seguindo uma tendência de

comportamento. À medida que o valor de Ag/CB[7] aumenta, as larguras de banda também aumentam e além disso inicia-se um processo de desdobramento, com o aparecimento de uma outra região com máximo de absorção acima de 450 nm. Para uma razão igual a 1 a banda é larga mas o desmembramento não é percebido, já as razões 2 e 4 mostram a formação de um ombro, o que deixa a banda ainda mais larga em relação a de razão 1 cerca de 20 nm. Aumentando-se a quantidade de prata no sistema para dez vezes a de CB[7] ($AgCB[7] = 10$) temos então uma banda muito mais larga que as demais compreendendo a região entre 380 e 600 nm, e é nítida a presença de duas regiões de absorção, sendo uma em 390 nm e outra em 500 nm.

A largura, assim como a posição da banda estão relacionadas com o tamanho das partículas formadas. Quanto mais deslocado para o azul, deslocamento hipsocrômico, o pico de absorção, menor será o seu tamanho e, quanto mais larga for a banda maior será a distribuição de tamanho dessas partículas.

À medida que foi aumentada a razão Ag/CB[7] ocorre a formação de partículas maiores, continuando até que o excesso de prata torna-se muito maior, mas mesmo com essa maior distribuição, partículas pequenas são formadas, se for levado em consideração que ainda existe uma alta absorvância próximo a 400 nm.

Trabalhos na literatura como o de Grijalva e colaboradores relacionam os valores coletados de comprimento de onda máximo de absorção e a largura à meia altura das bandas de plasmon ao tamanho das partículas de prata quando dissolvidas em diferentes solventes[8].

As figuras 20 e 21 foram adaptadas da referência 8 e mostra exatamente a relação teórica entre a posição do pico e o tamanho estimado para partículas de prata.

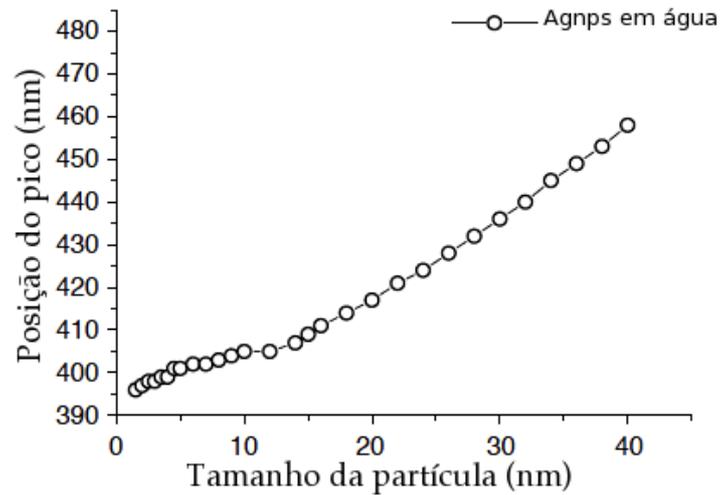


Figura 20. Relação entre o tamanho e a posição do pico de absorvância para nanopartículas de prata em água.

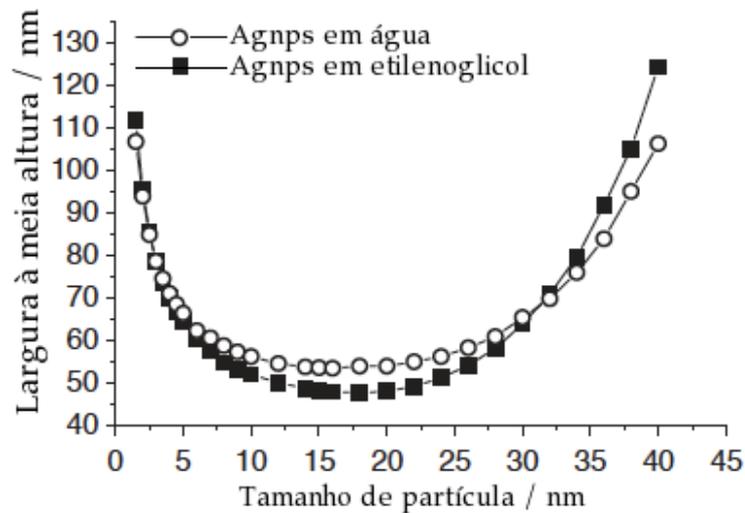


Figura 21. Relação entre o tamanho e a largura à meia altura da banda de plasmon para nanopartículas de prata em água e etilenoglicol.

Observando os valores desses gráficos e confrontando com os resultados obtidos nos espectros, pode-se chegar a uma estimativa teórica do tamanho das partículas de prata deste sistema Ag-CB[7], descritos na tabela a seguir.

Tabela 6. Valores do tamanho estimado das Agnps com base em resultados teóricos

Amostra	λ de máxima absorvância	Tamanho estimado	Largura á meia altura da banda	Tamanho estimado
Ag/CB[7] = 1	413 nm	20 nm	125 nm	40 nm
Ag/CB[7] = 2	407 nm	15 nm	145 nm	Acima de 40 nm
Ag/CB[7] = 4	407 nm	15 nm	145 nm	Acima de 40 nm
Ag/CB[7] = 10	395 nm	2 nm	180 nm	Acima de 40 nm

Esses resultados mostram uma grande diferença nos tamanhos estimados de acordo com cada parâmetro analisado. Isto ocorre porque apesar do comprimento de onda máximo de absorvância esteja indicando um tamanho de partículas pequeno, a largura da banda é muito grande, caracterizando um sistema com partículas maiores. Tal comportamento é explicado pelo fato de que a quantidade de moléculas de CB[7] não é suficiente para impedir o crescimento das partículas assim, deverá existir uma grande variação no tamanho das partículas.

Espectros eletrônicos de amostras com Ag/CB[7] menor que 1 são apresentados na figura 22. Todos os espectros apresentam também uma intensa banda na região entre 380 e 470 nm, e semelhante ao observado nos espectros da figura 19, a largura e o formato da banda segue um comportamento de acordo com a razão estequiométrica utilizada na síntese.

Para visualização e comparação melhores colocamos também o espectro da amostra com razão Ag/CB[7] igual a 1. Pode-se perceber que para amostras com menores concentrações de prata, a largura da banda diminui cerca de 40 nm entre a amostra com maior e a com menor teor de CB[7]. O formato das bandas também se altera pois é possível verificar que o ombro existente nas bandas das amostras Ag/CB[7] igual a 1, 0,25 e 0,5 torna-se ausente para as outras duas, Ag/CB[7] igual a 0,1 e 0,03 e assim tem-se que para maiores quantidades de CB[7], a tendência é a mesma observada anteriormente, uma banda menos larga.

Assim como, para maiores razões Ag/CB[7] a cucurbiturila perde sua capacidade de estabilização ocorrendo um aumento de diâmetro e variação de tamanhos, se uma

síntese contiver mais CB[7] que prata, a estabilização torna-se-á mais eficiente e por isso observa-se uma banda menos larga e deslocada para a região do azul no espectro o que caracterizaria uma distribuição menos variada de tamanho, além de produzir partículas menores que possivelmente estariam inclusas na cavidade da CB[7].

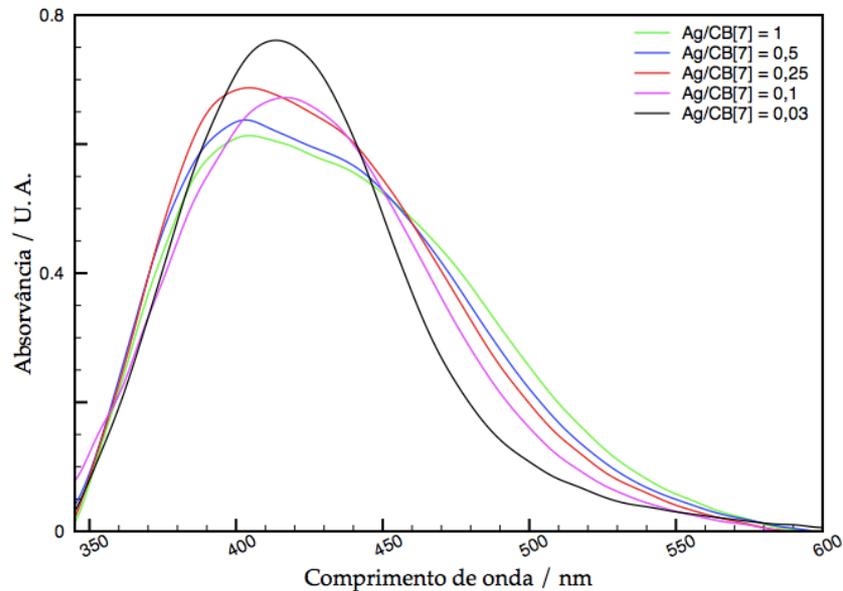


Figura 22. Espectro eletrônico de nanopartículas de prata sintetizadas com razão Ag/CB [7] igual ou menor que 1.

Confrontando os valores de máximo de absorvância e largura à meia altura com os gráficos teóricos propostos por Grijalva foi obtido os resultados apresentados na tabela abaixo.

Tabela 7. Valores do tamanho estimado das Agnps com base em resultados teóricos

Amostra	λ de máxima absorvância	Tamanho estimado	Largura à meia altura da banda	Tamanho estimado
Ag/CB[7] = 0,03	410 nm	16 nm	82 nm	35 nm
Ag/CB[7] = 0,1	415 nm	22 m	100 nm	37 nm
Ag/CB[7] = 0,25	399 nm	5 nm	109 nm	38 nm
Ag/CB[7] = 0,5	395 nm	2 nm	116 nm	40 nm

Mais uma vez foi verificado valores um pouco discrepantes já que amostras com maiores quantidades de estabilizante não apresentam os menores tamanhos, quando é analisado apenas o λ de máxima absorvância, mas pela largura à meia altura das bandas

os valores tornam-se mais coerentes. Esse comportamento é explicado da mesma maneira que anteriormente, amostras com maiores quantidades de CB[7] possuem bandas menos largas porque existe uma estabilização mais efetiva, impedindo também uma grande variação no tamanho. Fazendo-se uma relação entre os valores estimados por cada parâmetro percebe-se que as maiores variações ocorrem quando o macrociclo está presente em menor quantidade o que indica age impedindo o crescimento das partículas.

Os resultados teóricos obtidos serviram como uma ferramenta para caracterização das partículas, e apresentou um resultado esperado no que diz respeito a distribuição de tamanho das partículas, mas os valores fornecidos são muito maiores que o desejado. A cavidade da CB[7] suporta uma partícula de no máximo 1 nanômetro de diâmetro e foi estimado um tamanho superior a 15 nm para a maioria das amostras. Por uma análise mais segura e confiável só poderá ser feita a partir dos resultados de microscopias eletrônicas.

É importante ressaltar que os resultados verificados a partir da espectroscopia eletrônica são melhores apenas com um grande excesso de CB[7] o que não era esperado uma vez que as Agnps são formadas por vários átomos do metal e o meio contém a mesma quantidade de prata iônica e CB[7] por exemplo, era de se esperar que após a redução, durante a formação das Agnps, a CB[7] passaria a estar em excesso, facilitando processo de inclusão e estabilização. A explicação para isso é o fato de que a molécula de CB[7] também atua como um ligante metálico e devido a suas características possui uma boa afinidade por metais alcalinos como o sódio encontrado no agente redutor utilizado, borohidreto de sódio. Assim, moléculas do cavitando formariam compostos de coordenação com cátions de sódio e, como a ligação com o metal ocorre nos portais da cavidade, ficaria indisponível para abrigar Agnps; além disso existe uma possibilidade não menos plausível de moléculas de água já estarem inclusas nas cavidades o que também impediria a inclusão da prata reduzida; daí a demanda por um grande excesso de CB[7] é necessária para a síntese de menores Agnps.

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica permitiu a visualização de algumas amostras de Agnps o que possibilitou uma investigação mais detalhada sobre tamanho, formato bem como sobre as possíveis interações entre a prata e a cucurbit[7]urila.

A figura 23 apresenta uma imagem de uma amostra com razão Ag/CB[7] igual a 1 sintetizada um dia antes das análises. Esta é uma imagem com magnitude ainda razoável, 300.000 vezes, quando comparamos com o alcance máximo do aparelho, cerca de 1.200.000 vezes, mas é suficiente para se obter um certo mapeamento da amostra utilizada, e a primeira impressão é a de que houve a formação de uma grande quantidade de partículas de prata.

As partículas apresentam uma boa uniformidade no que diz respeito ao seu formato, sendo em sua grande maioria circular, entretanto, posto que a micrografia é feita em duas dimensões, essa característica circular pode indicar que as partículas podem ter realmente um formato esférico, o tamanho das partículas não varia muito, apresentando um tamanho máximo próximo a 20 nm, mas que precisa ser melhor investigado utilizando uma maior magnitude para as análises.

Esse formato predominante já seria esperado se a CB[7] participasse efetivamente do processo de formação das Agnps, pois como a forma de sua cavidade é toroidal e sua dimensão é extremamente pequena, dificilmente uma partícula com um formato muito diferente como por exemplo um prisma poderia se formar inclusa na cavidade da molécula; o único formato possível além de uma esfera seria o cilíndrico, com a partícula crescendo ao longo da CB[7], podendo ultrapassar os portais da cavidade, mas se houvesse a formação de tais estruturas, seriam verificadas nas imagens a presença de pequenas agulhas, o que não ocorreu durante as análises.

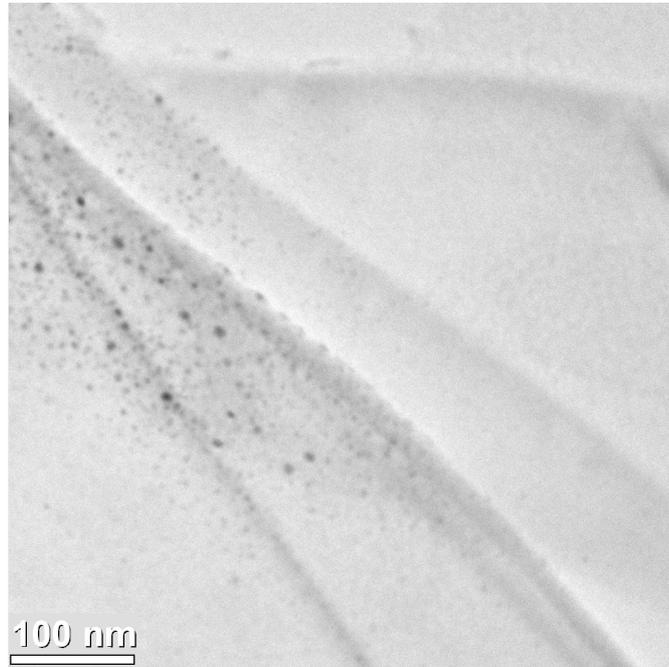


Figura 23. Visão ampla de uma amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1.

Para se obter então um maior detalhamento das estruturas formadas foi efetuado análises com maior magnitude e resolução. As figuras 24, 25, e 26 ilustram as imagens detalhadas oriundas da imagem ilustrada na figura 23.

Muitas das partículas observadas possuem um tamanho que varia de 2 a 5 nanômetros o que mostra que a distribuição de tamanho dessas partículas é pequena e bem definida, além disso fica comprovada a maior ocorrência de partículas com formato esférico.

Contudo, apesar de existir a predominância de apenas um formato e apresentar uma boa distribuição de tamanho, todas as partículas visualizadas não possuem o tamanho condizente com o diâmetro da cavidade da CB[7], ou seja as Agnps não estariam inclusas. O diâmetro ideal para partículas hospedadas pela cucurbit[7]urila seria um valor próximo a 1 nanômetro como discutido anteriormente.

Analisando algumas partículas, principalmente as ilustradas pela figura 26, observa-se que não possuem um formato totalmente esférico e sim um pouco abaulado. Essa ocorrência é de certa forma incomum, posto que existe uma grande uniformidade no formato das partículas por isso, é provável que este tipo de estrutura seja formada pela união de duas ou mais partículas menores, num processo de aglutinação.

Se, as partículas maiores forem formadas pela aglutinação das menores, é provável

que estas últimas sejam originadas no interior da molécula de CB[7], mas não são estabilizadas o suficiente sofrendo essa espécie de rearranjo, escapando da cavidade, formando uma estrutura mais estável.

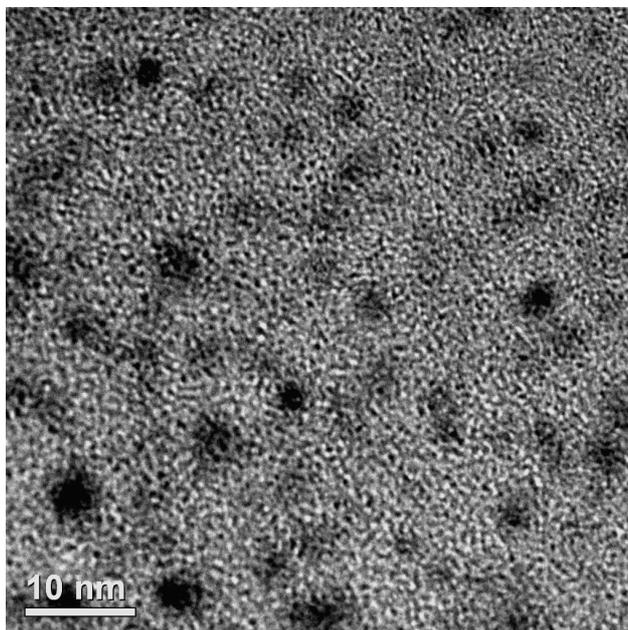


Figura 23. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.

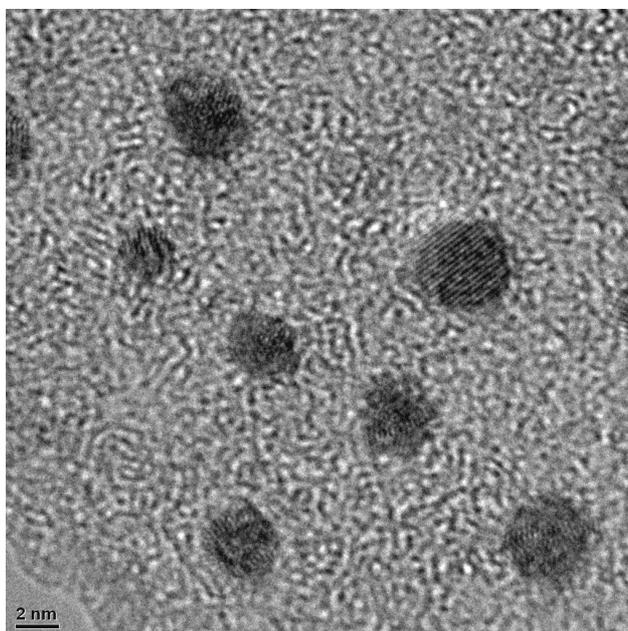


Figura 24. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.

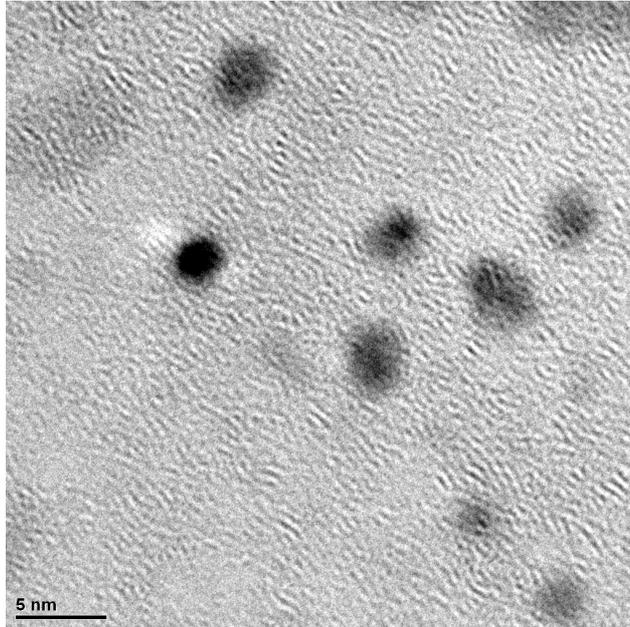


Figura 25. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.

A fim de obter mais informações acerca da estabilidade dessas partículas formadas foram feitas análises com a mesma amostra de Agnps, após um mês de armazenagem à temperatura ambiente.

A imagem mais ampla, figura 27, apresenta características muito parecidas com a imagem coletada apenas um dia após a síntese, as partículas continuam apresentando boa uniformidade em tamanho e formato.

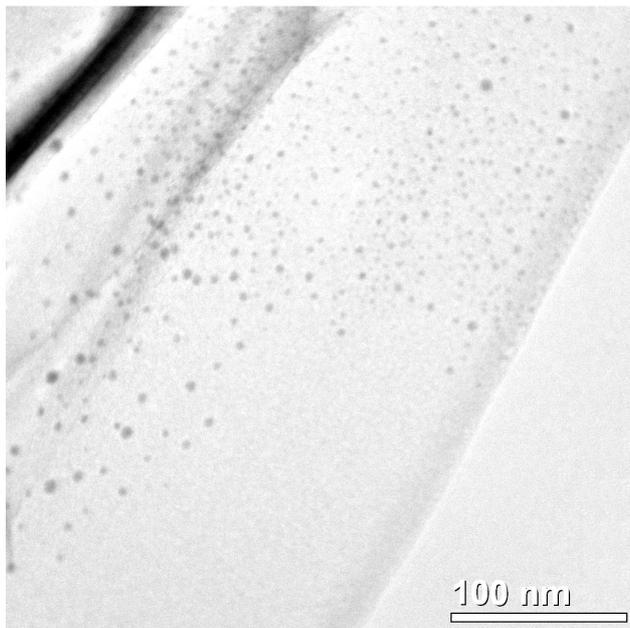


Figura 27. Visão ampla da amostra de Agnps com Ag/CB[7] = 1 um mês após a síntese.

As imagens mais detalhadas dessas partículas, figuras 28, 29 e 30, também mostram a mesma estrutura visualizada na análise feita um dia após a síntese. O tamanho da grande parte das partículas é menor que 10 nanômetros e também é possível observar as partículas abauladas, possivelmente originadas de partículas ainda menores.

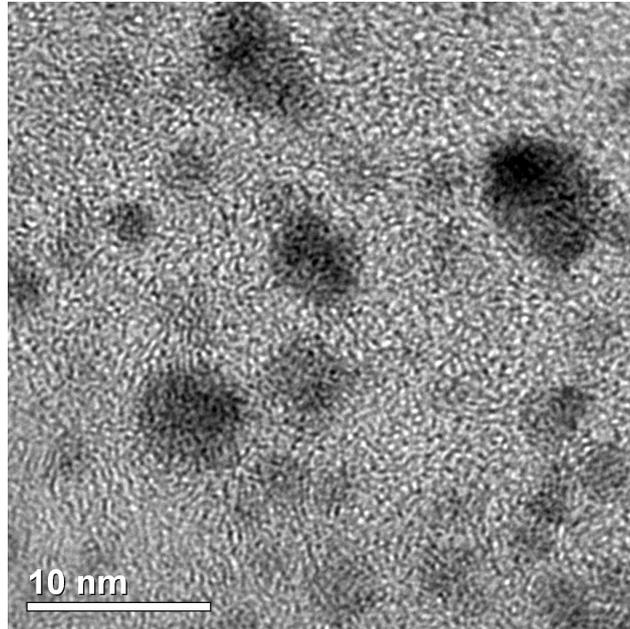


Figura 28. Visão detalhada de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese; magnitude 600.000 vezes.

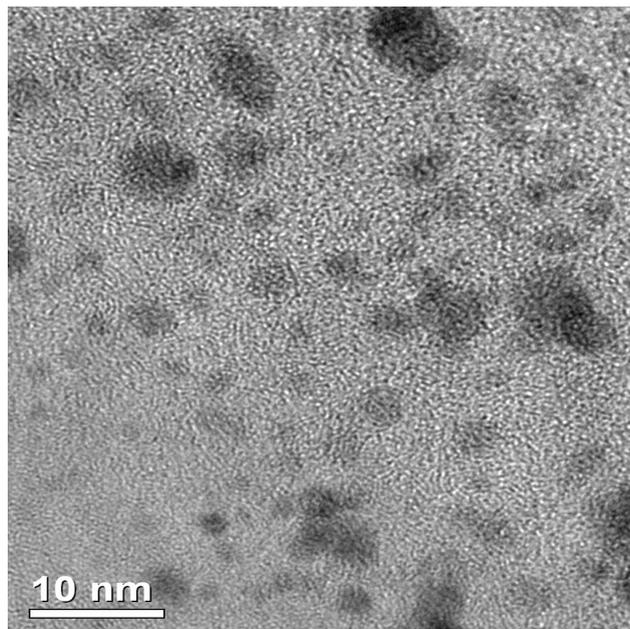


Figura 29. Visão detalhada de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese; magnitude 600.000 vezes.

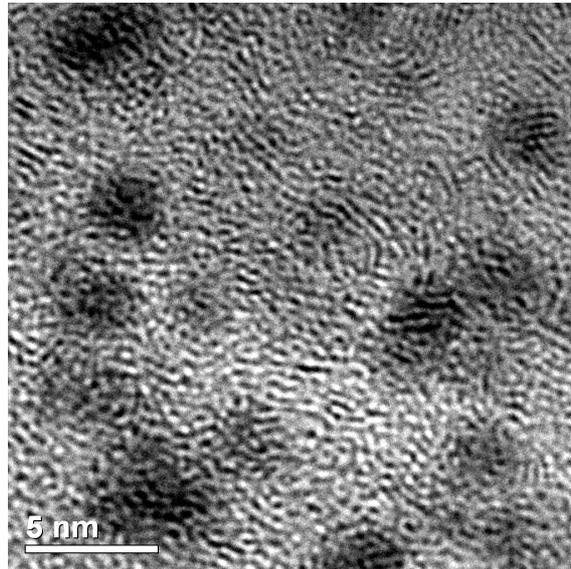


Figura 30. Visão detalhada de Agnps com $\text{Ag}/\text{CB}[7] = 1$ um mês após a síntese; magnitude 800.000 vezes.

Todas essas imagens coletadas indicam que apesar de a grande maioria das nanopartículas de prata não estarem incluídas na cavidade da CB[7] existe uma forte interação entre o cavitando e a prata, uma vez que mesmo após 1 mês estocadas, o tamanho e formato da amostra praticamente não é alterado.

Uma possível modelo de estrutura condizente com esses dados seria a formação de partículas metálicas não inclusas na molécula de CB[7], mas sim circundadas por várias moléculas da cucurbiturila formando uma espécie de anel.

Esse modelo também foi proposto em um estudo muito recente feito por Lee *et al* no qual foi mostrado que a molécula de CB[5] forma uma estrutura parecida com esta (figura 31) mas com partículas de ouro[43]; acreditamos que esse fenômeno está também ocorrendo com o nosso sistema.

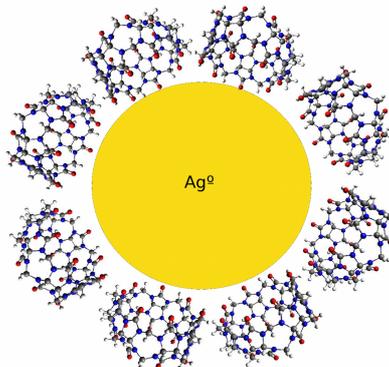


Figura 31. Representação de uma Agnp circundada por várias moléculas de CB[7].

Fazendo um simples arranjo molecular utilizando o programa de computador Avogadro foi obtido um raio de aproximadamente 3,5 nanômetros para uma partícula de prata que esteja envolvida por oito moléculas de CB[7], como representado pela figura 31. Esse tamanho calculado torna-se muito condizente com os tamanhos encontrados para a maioria das Agnps. Partículas maiores poderiam ser atribuídas a arranjos com um maior número de cucurbiturilas formando o anel.

Uma imagem colhida com um maior grau de detalhamento, figura 32, mostra duas partículas de prata com diâmetros de 2,7 nm separadas uma da outra por 1,9 nm. Essa distância interpartículas é condizente com a altura de duas moléculas de CB[7], já que sua altura é de 9,1 Å, indicando que as duas Agnps poderiam estar separadas por dois anéis do cavitando.

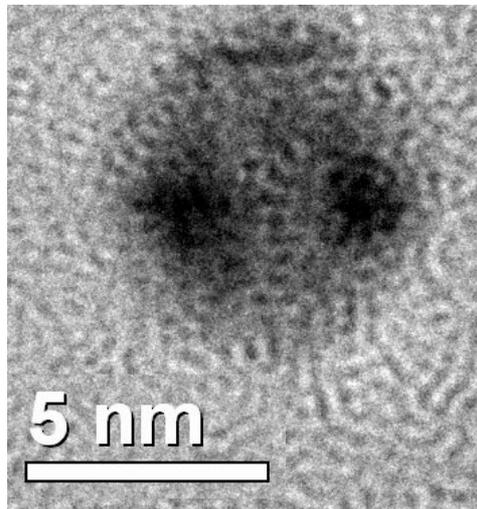


Figura 32. Visão detalhada de duas Agnps que podem estar circundadas por moléculas de CB[7]; magnitude 800.000 vezes.

Além de explicar o tamanho de Agnps encontrado, esse tipo de estrutura ajuda a interpretar o motivo pelo qual se faz necessário o uso de um excesso de cucurbit[7]urila nas sínteses para que se consiga partículas de melhor qualidade, de acordo com o discutido anteriormente nos seus espectros eletrônicos coletados. Esse modelo também explicaria o motivo da boa estabilidade verificada pelos testes efetuados anteriormente, mesmo que as partículas não estejam inclusas na cavidade da CB[7].

A distribuição de tamanho das Agnps um dia e um mês após sua síntese estão representadas nas figuras 33 e 34. Os resultados obtidos comprovam, assim como

observado através da espectroscopia eletrônica, a boa estabilidade desse sistema, uma vez que as distribuições estão parecidas e não ocorre uma grande variação de tamanho apesar dessa faixa de tamanho ser menor que a estimada teoricamente. Existem algumas partículas maiores no gráfico de um mês, mas sua quantidade é muito pequena quando comparada com as de menor tamanho, o que não julgamos influente na análise geral da amostra.

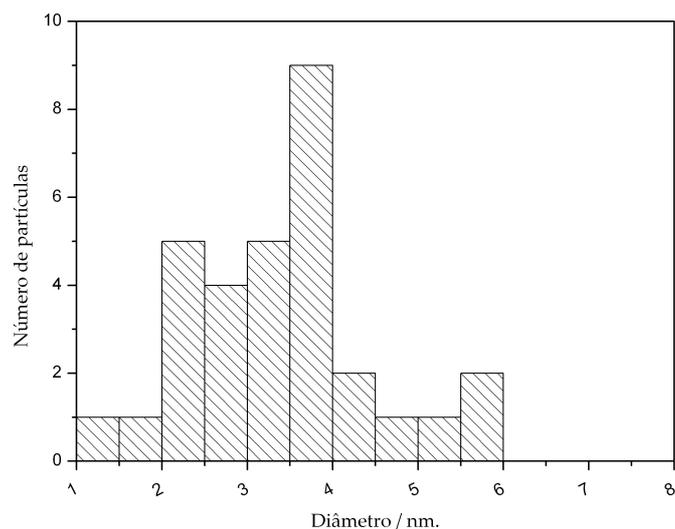


Figura 33. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps um dia após a síntese.

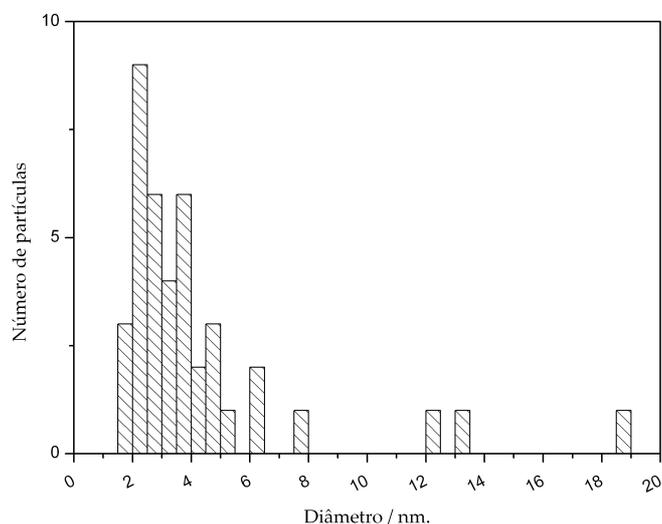


Figura 34. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps um mês após a síntese.

4.1.4 Microscopia de força atômica

Além da eletrônica de transmissão, foi utilizada a microscopia de força atômica para encontrar mais evidências sobre a estrutura formada entre a prata reduzida e a CB[7]. Todas as medidas foram feitas no modo de contato entre a agulha do aparelho e a amostra.

No início das análises foi encontrada muita dificuldade para se obter uma imagem realmente clara que pudesse fornecer informações relevantes sobre o sistema.

A melhor imagem coletada por essa técnica esta mostrada na figura 35, cuja amostra utilizada continha prata numa relação Ag/CB[7] igual a 0,5 sintetizada um dia antes das análises.

Nela é possível encontrar novamente partículas com formas esféricas regulares e tamanhos que variam entre 2 e 5 nm, estando de acordo com as imagens coletadas por M.E.T. reforçando o modelo estrutural proposto para o nosso sistema.

De uma maneira geral, poucas informações novas puderam ser extraídas das imagens devido, como foi dito, à dificuldade de se obter imagens de qualidade.

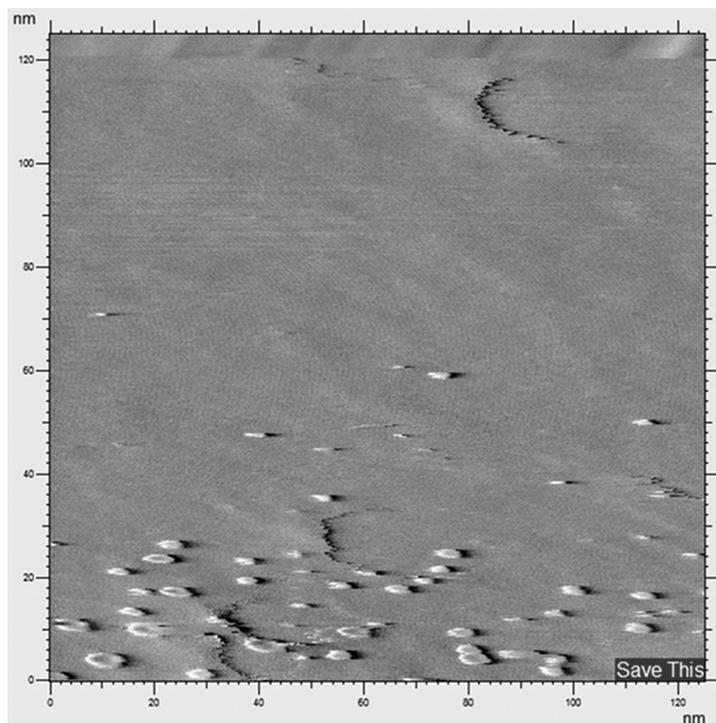


Figura 35. Imagem obtida com sucesso por M.F.A. , com perfeita visualização das partículas.

O histograma com a distribuição de tamanho das partículas da imagem acima está ilustrado na figura 36, este gráfico estaria de acordo também com as imagens e os tamanhos de partículas obtidos por M.E.T..

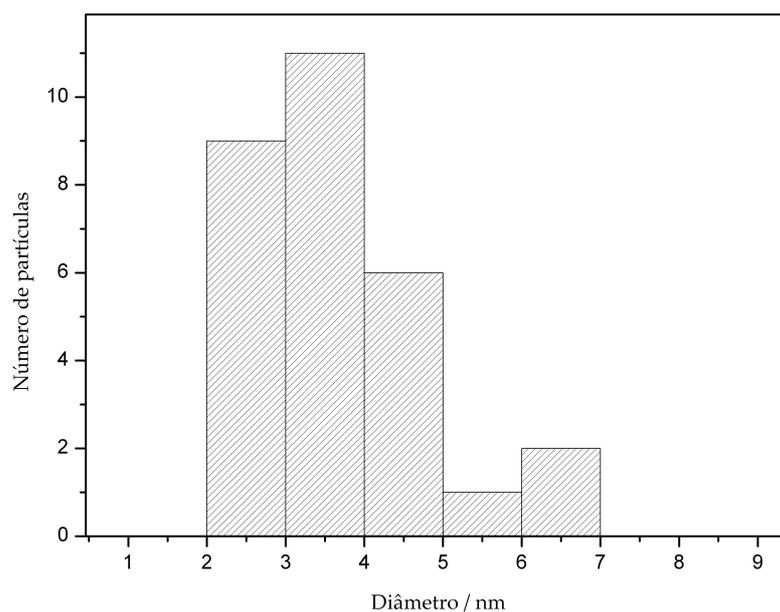


Figura 36. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps obtida pelos dados de M.F.A.

4.1.5 Espectroscopia Raman

Espectros raman fornecem importantes informações para o sistema Ag-CB[7], especificamente sobre os tipos de ligações existentes ajudando a investigar e a elucidar a estrutura construída por essas espécies

A figura 37 pertence aos espectros da CB[7] pura e de nanopartículas de prata sintetizada com o cavitando na razão Ag/CB[7] igual a 1. Destacamos que o objetivo é verificar diferenças entre os espectros para que possa ser feita a atribuição dessas diferenças às mudanças nas ligações da molécula de CB[7], o que evidenciaria sua interação com a prata.

O espectro foi reduzido, na imagem há apenas a região de maior interesse, pois muitas das bandas encontradas estão com formas parecidas e se situam nas mesmas posições para ambos os espectros, como encontrado na região entre 1420 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} . A exceção para essas semelhanças faz-se presente na banda posicionada na região próximas a 1750 cm^{-1} coincidentemente, a banda que desperta o maior interesse; já que ela é atribuída ao estiramento assimétrico das carbonilas dispostas nos dois portais da cavidade da molécula de CB[7].

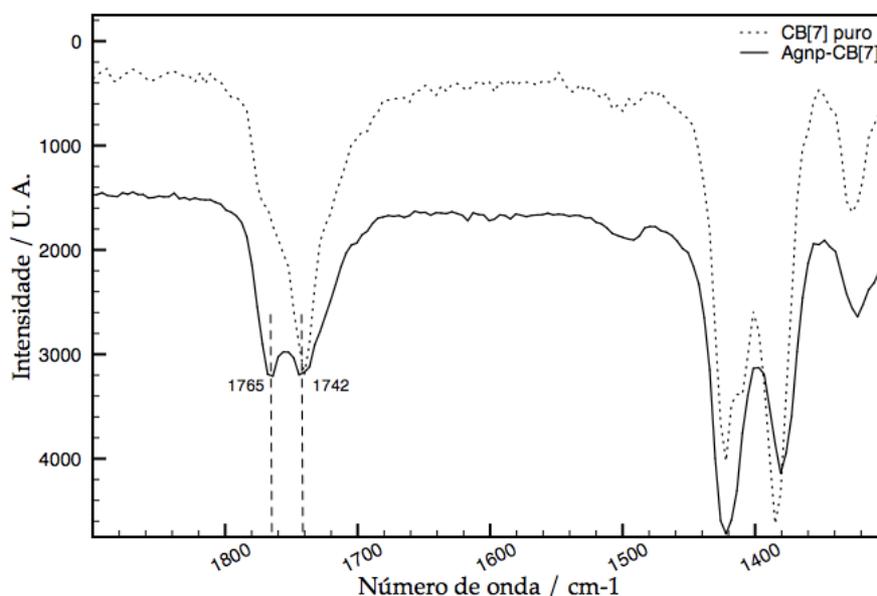


Figura 37. Espectros Raman de CB[7] puro e nanopartículas de prata.

No espectro da molécula pura a banda possui um ombro e apenas um pico estando posicionada mais precisamente em 1742 cm^{-1} , isso indica que as carbonilas dos portais possuem forças de ligação parecidas, isso já era esperado uma vez que a molécula apresenta grande simetria deixando todas essas ligações C=O com ambientes químicos semelhantes.

Para o espectro das Agnps-CB[7] ocorre um evento interessante; a banda atribuída às carbonilas está localizada na mesma região do espectro mas o seu pico apresenta um desmembramento formando uma espécie de dubleto, estando um dos picos em 1742 cm^{-1} e o outro um pouco deslocado, em 1762 cm^{-1} .

Se o primeiro desses picos está localizado no mesmo número de onda do pico da molécula de CB[7] pura, significa que ambas estão com mesmas forças de ligação e frequência de vibração, ou seja não houve alterações na estrutura; já o segundo pico, deslocado, indica uma mudança na força da ligação entre o carbono e o oxigênio, esse tipo de mudança, para regiões de maior energia indica que a ligação enrijeceu-se aumentando sua frequência de vibração.

A interação da prata com as carbonilas poderia ser a causa desse seu aumento na frequência de vibração. As nanopartículas metálicas possuem uma alta densidade de carga em sua superfície, fazendo com que ocorra um retraimento na nuvem eletrônica da ligação C=O que também possui uma alta densidade de carga, como se houvesse uma força de repulsão, causando assim o deslocamento mais energético na banda. Essa repulsão ocorreria apenas para estabilizar o sistema, por isso o deslocamento observado é pequeno.

Uma explicação para a não ocorrência de prata dentro da cavidade da molécula é atribuída ao fato de que mesmo que a partícula tornasse mais estável inclusa, haveria essa barreira formada pelas carbonilas impedindo sua inclusão, deste modo reforça-se a ideia de que o anel de CB[7] seria a estrutura formada equilibrando essas forças de repulsão e estabilização entre a prata e o cavitando.

Estudo de Corma et al através de simulação molecular mostra que existe sim uma barreira energética a ser vencida para que nanopartículas de ouro possam se acomodar dentro da cavidade da CB[7]; o mesmo processo estaria também ocorrendo com a prata, com a diferença de que ocorre um rearranjo de estrutura, o anel formado, para estabilizar

as Agnps formadas.

Se o anel proposto estiver formado, apenas um portal da molécula de CB[7] interagiria com a partícula, estando o outro livre ou apenas interagindo com moléculas de solvente. A ocorrência do pico em 1742 cm^{-1} tanto para a molécula pura como para Agnps-CB[7] ratifica a formação desse modelo estrutural.

4.1.6 Difractometria de raios - X

Para este sistema, os produtos das reações é principalmente prata metálica, podendo haver a formação de compostos indesejáveis como o óxido de prata (Ag_2O) como subprodutos e, de acordo com a literatura[73], a prata metálica, cristaliza-se na forma cúbica de face centrada, e seus principais planos cristalinos são o 111 situado próximo a 2θ igual a 39° , o plano 200 que encontra-se em 2θ igual a 42° e o plano cristalino 220 em 65° . Óxido de prata, o possível subproduto das reações, possui um pico em 2θ igual a 37° e também poderia estar presente nas amostras, enquanto que a região compreendida entre 45° e 60° não possui picos referentes à prata mas, compostos contendo boro, sais de borato, ou nitratos, que podem ser formados durante a decomposição do borohidreto de sódio possuem picos nesta região.

A figura 38 ilustra os difratogramas de amostras de Agnps com diferentes razões Ag/CB[7] em pó. Para melhorar a visualização, são apontados e colocados em destaque seus picos mais importantes.

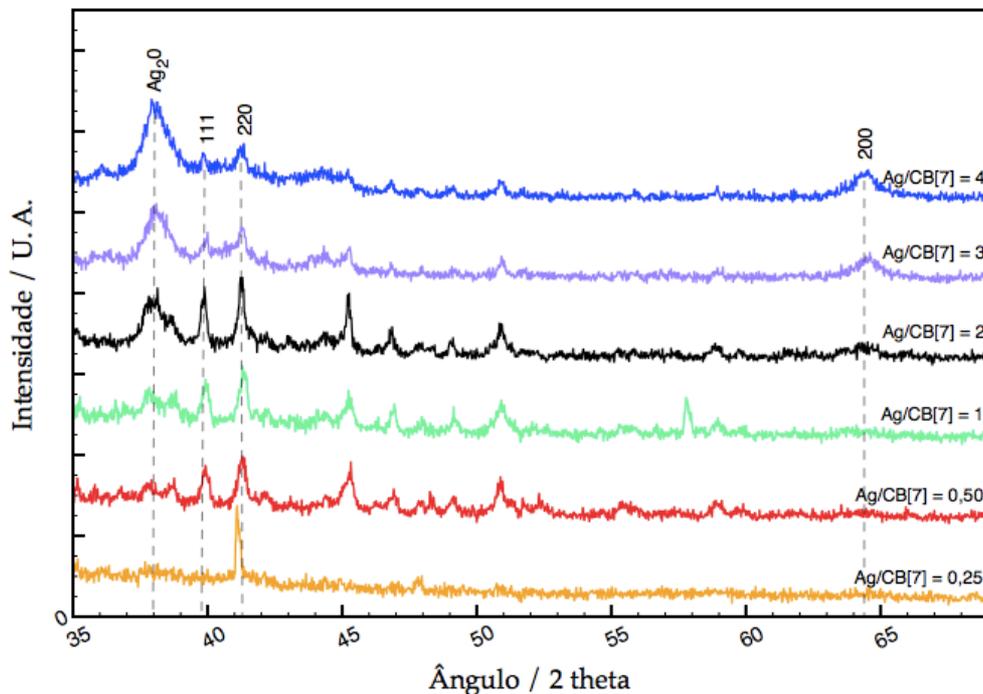


Figura 38. Difratogramas de amostras de Agnps-CB[7] em várias razões estequiométricas.

Os difratogramas das amostras de nanopartículas de prata preparadas em várias razões estequiométricas, permitiram a elaboração de uma associação precisa entre alguns

picos com registros da literatura acima descritos, onde pôde ser indexada a estrutura cubica de face centrada para a prata metálica com os picos bem definidos para os planos 111, 220 e 200.

O pico referente ao plano 220 aparece em todas as análises indicando que é a estrutura da prata em maior quantidade ou a mais estável. O plano 111 aparece também em todos os difratogramas, exceto para Ag/CB[7] igual a 4, e o plano 200 aparece mais pronunciadamente nas amostras com Ag/CB[7] iguais a 3 e 4 e mais timidamente em Ag/CB[7] igual a 2, nas demais está ausente. Também deve ser ressaltada a presença indesejada do pico referente a óxido de prata enquanto que os outros picos, condizem com compostos de outra natureza que são atribuídos principalmente à impurezas como borato de sódio, e também nitrato de sódio, descritas anteriormente.

Nota-se, aqui também uma tendência, a de que ao ser diminuída a quantidade de CB[7] na amostra, aumenta-se o número de picos da prata e o pico do óxido de prata se intensifica, mostrando que existe uma influência da molécula hospedeira sobre o sistema.

Em amostras com maior quantidade de CB[7] a estabilização das Agnps é mais eficiente pois são observado menos picos no difratograma; a amostra Ag/CB[7] = 0,25 ilustra bem isso pois apenas um pico é observado já, a medida que a quantidade de prata torna-se maior, sua estabilização também é menor e o metal passa a estar livre podendo submeter-se a formação de outros compostos, sofrendo oxidação, o que explica a ocorrência do óxido de prata em todas as amostras cujo valor de Ag/CB[7] é maior que 1. A amostra com Ag/CB[7] = 0,5 indica o início do aparecimento do óxido de prata, o que mostra que essa estequiometria, pode ser o limite entre a formação de apenas prata metálica e o início da sua oxidação.

A figura 39 contém a relação entre as intensidade do pico do Ag₂O e o pico mais intenso da prata metálica para as diferentes amostras analisadas e através dele fica mais claro que quando há um excesso de CB[7], tem-se a predominância de prata metálica sobre o seu óxido (valores menores que zero), a amostra que possui mesmas quantidades estequiométricas de prata e CB[7], o pico referente ao Ag₂O já possui uma intensidade próxima do pico mais intenso de Ag^o (Ag₂O/Ag220 ≈ 1) e para amostras com Ag/CB[7] maiores o óxido de prata torna-se muito mais intenso quando comparado ao pico de

Ag220.

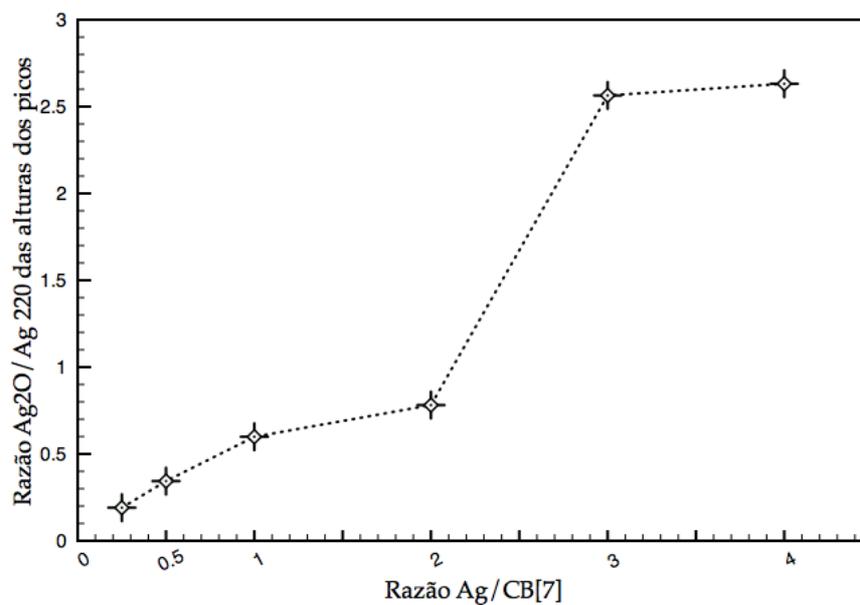


Figura 39. Valores relativos entre os picos de Ag₂O e Ag⁰ para as amostras de Agnps

Esses dados mostram que a cucurbit[7]urila também influencia a estrutura e o tipo de produto formado e que é necessário um excesso para que sejam obtidos produtos livres de interferentes como o óxido de prata, preservando a forma atômica da prata.

4.1.7 Espectroscopia de fluorescência

Pequenos aglomerados de átomos de ouro (*clusters*) exibem fluorescência quando excitados com uma energia maior que sua energia de absorção do plasmon de superfície esse fenômeno é dependente do tamanho, e quanto maior o tamanho destes aglomerados menos comum e menos energética torna-se a emissão[74].

A fluorescência nesse tipo de sistema ocorre por transições intrabanda de elétrons livres do metal, ou seja entre a banda de valência e a banda de condução, estas transições ocorrem estruturalmente numa situação limite entre a presença ou a ausência do plasmon de superfície, explicando assim a dependência do tamanho e a maior ocorrência com partículas extremamente pequenas.

Com base nisto, foram realizadas medidas de espectroscopia fluorescente, afim de obter dados que poderiam ser relacionados ao tamanho estimado da partícula formada. A fluorescência deste tipo de material também é útil ao pensarmos na sua aplicação como marcadores biológicos e fontes emissoras de luz.

Inúmeras análises foram realizadas variando o comprimento de onda excitado mas nenhuma emissão foi observada, tanto para regiões de maior energia como para as de menor energia.

Este resultado poderia ser atribuído ao tamanho da partícula não ser pequeno o suficiente para promover a fluorescência, mas os resultados obtidos pelas técnicas de microscopia mostraram partículas com tamanhos de 3 a 10 nm, indicam o contrário. A variação na distribuição de tamanho das Agnps justificar essa ausência de emissão posto que é necessária uma uniformidade para que este fenômeno ocorra.

Uma outra razão para a não emissão é a presença da CB[7] no sistema que agindo como uma captador da energia emitida ou fornecendo ao sistema níveis energéticos que promovam um decaimento não radiativo dos elétrons excitados suprimiria a fluorescência.

4.1.8 Fotorredução

As propriedades fotorredutoras da prata são bastante conhecidas e possuem diversas aplicações no ramo da fotografia.

Em soluções iluminadas por laser, radiação ultra-violeta ou em alguns casos luz comum, sais de prata são reduzidos quando dissolvidos em solventes como álcoois ou que contenham grupos hidroxila ou solventes que possuam carbonilas[75,76] capazes de serem submetidos à formação de radicais.

O mecanismo se dá pela excitação do cátion metálico que causa a transferência eletrônica do solvente promovendo a redução. A reação está ilustrado na figura abaixo onde prata é reduzida por radiação ultra-violeta em um álcool.

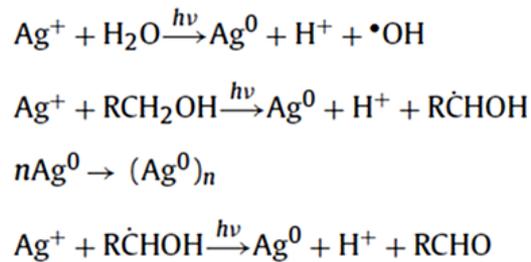


Figura 40. Reações da fotorredução de prata em álcool.

Para o nosso estudo, foi preparada uma solução idêntica às utilizadas na outras sínteses convencionais utilizando uma razão Ag/CB[7] igual a 1 e para a redução do metal foi feita apenas a iluminação da amostra com uma lâmpada de tungstênio comum, coletando espectros de absorção eletrônica a cada intervalo de tempo de uma hora.

Logo na primeira hora de reação já houve o aparecimento de uma banda fina próximo a 395 nm indicando a presença de plasmon de superfície e conseqüentemente atestando a ocorrência de fotorredução, com o passar do tempo a banda foi ficando mais intensa devido ao aumento da concentração de prata na sua forma atômica. O aspecto da banda em todos os espectros, figura 41, é praticamente o mesmo, indicando que uma mesma estrutura se forma e além disso não ocorre o alargamento das bandas caracterizando um sistema cuja a distribuição de tamanho deve ser muito baixa.

A única exceção a esse comportamento se faz no espectro coletado 24 horas após o início da iluminação. Nessa medida a banda tornou-se extremamente larga,

aproximadamente 200 nm, isso acontece devido à coalescência do sistema, ou seja houve intensa aglomeração das partículas formadas, causando esse alargamento de banda.

Assim como para as outras reações, a quantidade de CB[7] influencia o produto obtido com a formação de nanopartículas de prata. A coalescência com o passar do tempo ocorre devido a razão molar utilizada neste experimento. É provável que utilizando uma nova razão Ag/CB[7] resultados melhores ocorram.

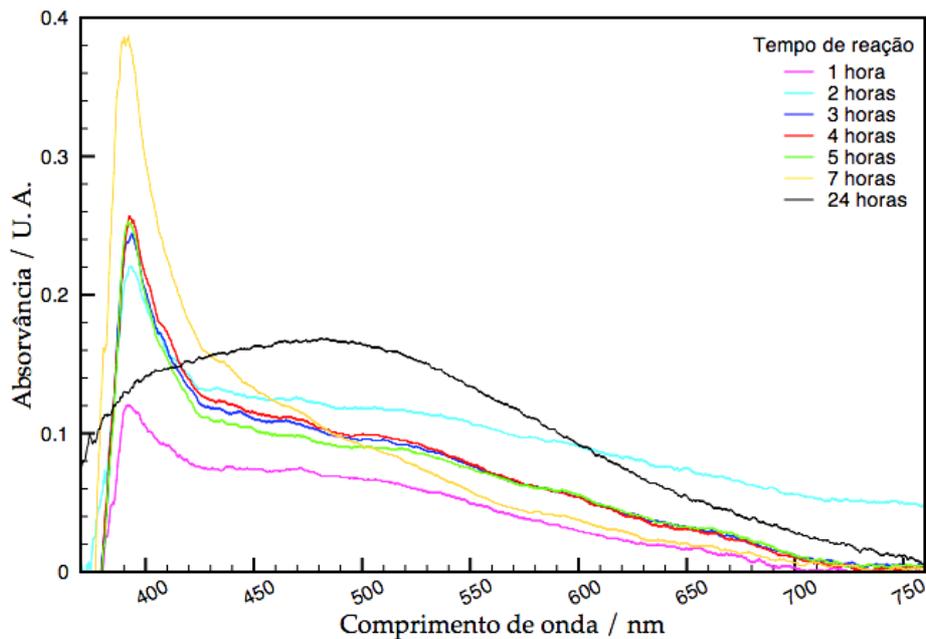


Figura 41. Espectros eletrônicos da reação de fotorredução de prata na presença de CB[7].

Infelizmente a reprodutibilidade desta reação é baixa e não foi possível realizar novos experimentos.

4.2 Iodeto de chumbo

4.2.1 Síntese

Em uma síntese convencional de iodeto de chumbo, após a adições dos sais precursores ocorre a formação de um sólido de coloração amarela brilhante. Ao realizarmos esta mesma reação, mas com adição de CB[7] ao meio obtém-se um sólido com características diferentes.

Imediatamente após a mistura dos precursores, há a formação de uma suspensão leitosa, semelhante a um gel com uma coloração mais próxima do verde que de amarelo normalmente encontrado, como pode ser visualizado na figura 42, essas mudanças são atribuídas a ação do cavitando no meio.



Figura 42. Fotografia de PbI_2 puro (esquerda) e sintetizado na presença de CB[7] no meio reacional.

Essas suspensões mostraram-se relativamente estáveis, posto que são necessários alguns dias para que se inicie o processo de precipitação do produto formado. A precipitação total demanda ainda, muito mais tempo. Submetendo-as a temperaturas menores não observamos alterações significativas no tempo seu tempo de precipitação.

Para comprovar a influência da CB[7] na reação modificou-se o método de síntese e, ao invés de precipitar PbI_2 utilizando iodeto de potássio e nitrato de chumbo, utilizamos o próprio iodeto de chumbo e o dissolvemos em água aquecida numa temperatura de cerca de 90° produzindo uma solução supersaturada, em seguida adicionou-se CB[7] e após o resfriamento formou-se a mesma suspensão leitosa obtida anteriormente, o que não ocorre quando não adicionamos CB[7] na solução aquecida.

O sólido colhido após a filtragem apresenta a mesma coloração da suspensão não

a mudando mesmo após vários dias de armazenagem e ao suspendermo -o novamente, a suspensão formada apresenta as mesmas características da inicial.

A cor dos sólido também não se modificou após a filtragem entretanto, essa cor vai se tornando cada vez mais próxima da cor amarela característica do iodeto de chumbo puro, a medida em que realizamos sínteses com uma razão Pb/CB[7] maior, ou seja a influência da CB[7] diminui proporcionalmente com a sua quantidade no meio. Esse comportamento já não é verificado com tanta intensidade quando fizemos o inverso, ou seja, reações com menores razões Pb/CB[7] apresentam produtos com praticamente a mesma coloração de obtida com uma razão Pb/CB[7] igual a 1.

4.2.2 Espectroscopia eletrônica de absorção

Os espectros de absorção na região visível em baixa temperatura de uma amostra de iodeto de chumbo pura e sintetizada na presença de CB[7] numa razão molar Pb/CB[7] igual a 1 estão representados na figura 43.

Destaca-se a diferença entre as bandas de absorção dos compostos cerca de 0,45 eV, essa diferença ocorre para comprimentos de onda menores, maior energia quando analisa-se o PbI_2 modificado, havendo assim um deslocamento hipsocrômico que está neste caso também ao *band gap* do material, sugerindo que uma maior energia seja necessária para que haja transferências de carga entre a banda de valência e a banda de condução; esse comportamento é uma característica de nanoestruturas, o que indica a formação de nanopartículas de PbI_2 quando sintetizado na presença de CB[7][77,78].

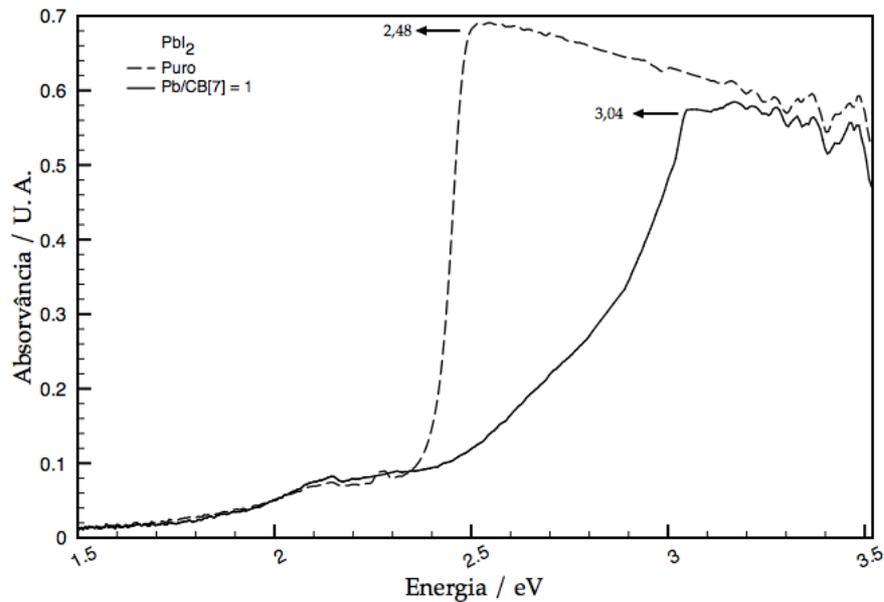


Figura 43. Espectros eletrônicos de PbI_2 puro e modificado com CB[7].

Sandroff e colaboradores registraram a caracterização de camadas de iodeto de chumbo e de bismuto quando produzidos com dimensões muito reduzidas, neste trabalho conseguiu calcular o tamanho do cristalito assumindo que as camadas do iodeto de chumbo independentemente das sínteses nunca ultrapassariam 7 Å de altura na qual fora verificada por métodos cristalográficos[79]. Com base nisto foi feito então, através do uso da expressão do modelo da massa efetiva, a estimativa para o tamanho dos cristalitos de

acordo com a diferença da energia de *band gap* do material e do número possível lamelas existentes nas partículas, de maneira que possam manter confinamento de carga na direção perpendicular às camadas.

Utilizando este raciocínio aplicamos a expressão do modelo da massa efetiva para materiais anisotrópicos e estimamos o tamanho das partículas para estruturas com uma duas ou três camadas de iodeto de chumbo.

Para os cálculos, utilizamos os valores de massa efetiva retirados de registros da literatura e os valores de L_z foram utilizados de acordo com o número de camadas, levando-se em conta a medida de 7 Å para uma camada; o valor da variação de *band gap* sempre foi o mesmo 0,45 eV.

Se o material fosse composto por apenas uma lamela a expressão matemática do modelo ficaria da seguinte forma:

$$\Delta E_g (eV) = \frac{235}{L_{xy}^2} + 0,55 \quad (6)$$

Neste caso temos que o valor de ΔE_g é menor que 0,55 o que forneceria um valor matemático de L_{xy} negativo, o que não tem sentido físico, por isso podemos assumir que se o material formado possuir apenas uma lamela de iodeto de chumbo as suas dimensões no plano paralelo serão muito maiores que L_z , traduzindo assim na não ocorrência de nanopartículas, mas sim apenas uma monocamada do material.

Com duas camadas o valor de L_z agora passa a ser de 14 Å e o termo independente da equação que antes era 0,55 altera-se para 0,14 um valor menor que a variação do *band gap*, tornado possível o cálculo da dimensão do material nas direções x e y. O valor encontrado foi de 2,36nm significando então que se este material for composto por duas camadas de iodeto de chumbo ele será limitado a partículas com 2,36 nm de diâmetro podendo ser um disco ou uma lâmina.

Calculando agora o tamanho do cristalito nas direções x e y supondo que a altura máximo fosse igual a três camadas de PbI_2 L_z igual a 21 Å o termo independente da equação valerá agora 0,06 e valor encontrado de L_{xy} seria de 2,16 nm, com estes valores teríamos a formação de uma partícula quase equilátera podendo ser uma esfera ou

apresentar uma forma cúbica.

Esses valores encontrados para uma estrutura com três camadas são muito próximos do valor do raio de Bohr do material, 1,9 nm, mas não é possível afirmar que esteja ocorrendo o confinamento quântico nas três dimensões, ou seja, a criação de pontos quânticos estáveis[18].

A comprovação do formato real da estrutura foi construída a partir dos dados obtidos pelas técnicas de microscopia.

Para comprovar a influência da molécula de cucurbit[7]urila na formação do iodeto de chumbo modificado, fizemos amostras com diferentes razões molares Pb/CB[7] e os seus respectivos espectros estão apresentados na figura 44.

Pode-se perceber que em menores proporções do cavitando o espectro possui um formato muito parecido com o do PbI_2 puro, mas já havendo a formação de um ombro na região mais energética. A medida que aumenta-se a quantidade de CB[7] no sistema, este ombro torna-se mais intenso formando uma banda com uma largura bem menor que a de amostras com pouco ou nenhuma quantidade do cavitando.

Esse resultado mostra que realmente a CB[7] causa uma mudança na estrutura eletrônica do sistema e, como essa alteração resulta num aumento na energia de *band gap* do iodeto de chumbo, podemos supor que houve a formação de um material que apresenta confinamento quântico, sendo composto por nanopartículas, nanodiscos, ou uma monocamada de iodeto de chumbo, estabilizadas pelo macrociclo.

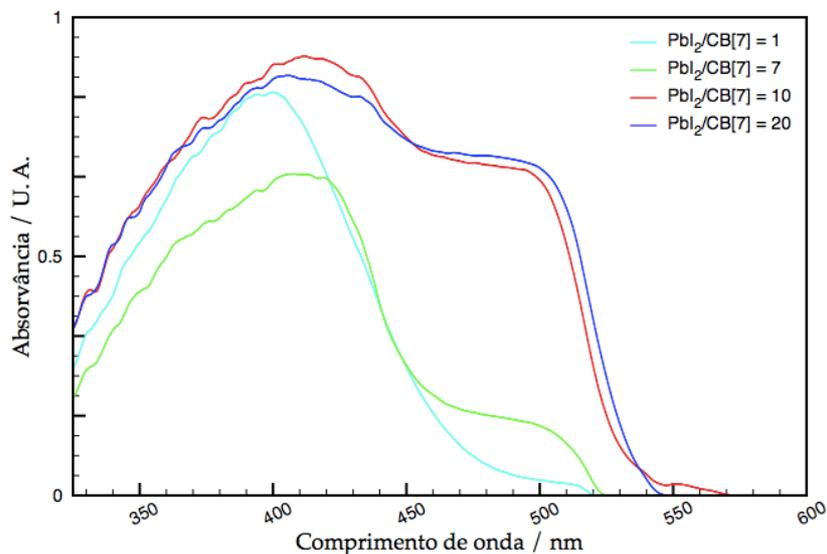


Figura 44. Espectros eletrônicos de amostras de PbI_2 sintetizadas na presença de CB[7].

4.2.3 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

Medidas de dispersão de raios X, (figura 45) comprovam que o sólido precipitado contém átomos de chumbo e iodo como esperado para o PbI_2 , mesmo apesar de não apresentar as características visuais mais comuns como, por exemplo a sua coloração amarela. Além disso alguns picos são atribuídos a presença de potássio, o que é coerente se levarmos em consideração que o íon potássio faz parte de um dos precursores da síntese e também, este cátion metálico possui uma boa afinidade com cucurbiturilas, formando compostos de coordenação estáveis que estariam ocorrendo durante a síntese de PbI_2 .

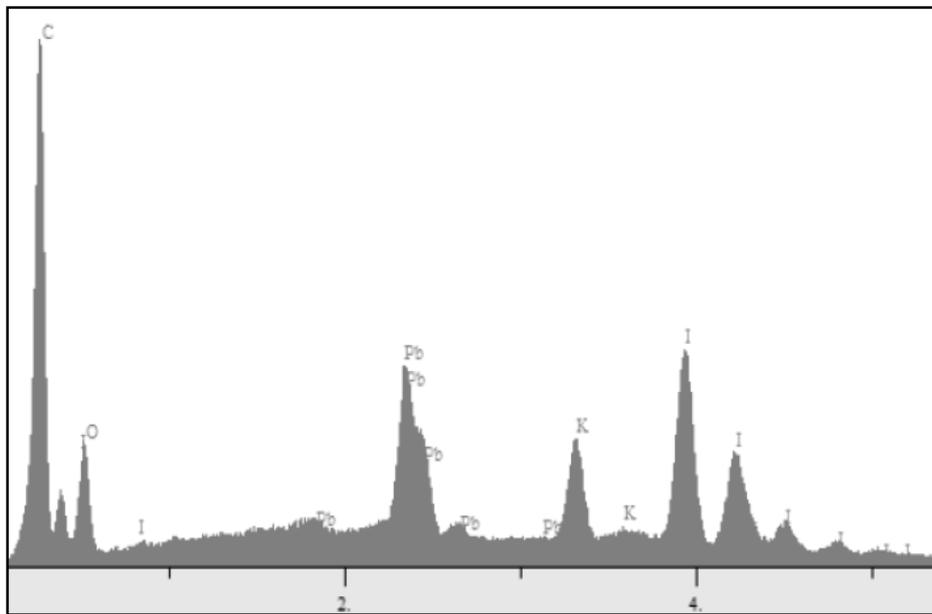


Figura 45. Espectro da espectroscopia de raios X de uma amostra de PbI_2 sintetizado na presença de CB[7].

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Iodeto de chumbo possui uma estrutura lamelar que pode ser facilmente visualizada utilizando técnicas de microscopia como a microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.) isso se mostra importante uma vez que uma nova estrutura possivelmente esteja se formando e podemos não mais encontrar tais lamelas.

As imagens por nós coletadas foram sempre obtidas por uma amostra de PbI_2 na presença de CB[7] numa razão $\text{Pb}/\text{CB}[7]$ igual a 1.

Na figura 46 pode-se observar a presença de uma estrutura formada por varias camadas lisas do material, formando a estrutura lamelar do iodeto de chumbo que pode ter ocorrido durante a secagem da amostra, sendo assim um comportamento isolado.

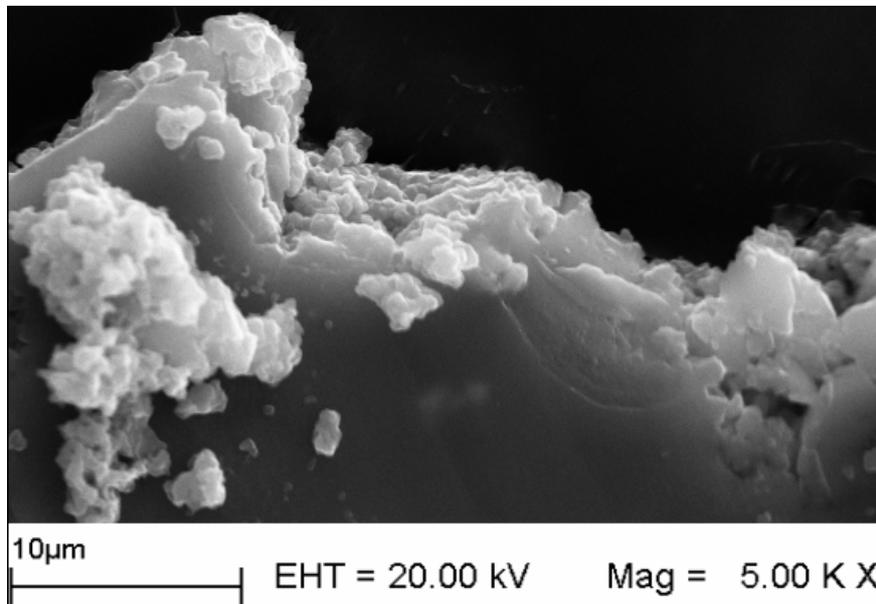


Figura 46. Imagem de uma das estruturas do PbI_2 sintetizado na presença de CB[7] em razões equimolares.

Na figura 47 temos a imagem de uma grande aglomeração de pequenos grânulos do material que, formando uma estrutura muito diferente da anterior. Esses grânulos possuem um tamanho que varia entre 0,5 e 2 micrômetros e parecem estar aderidos à uma camada de material, formada no centro da imagem. A camada no central parece funcionar como uma base para o crescimento dessa estrutura granular que ocorre tanto no seu lado inferior como no seu lado superior.

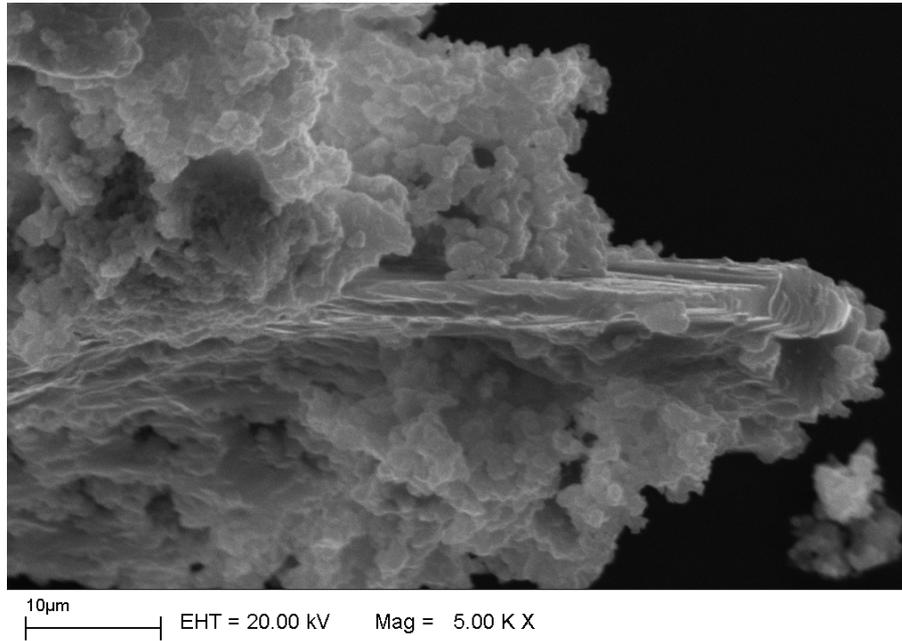


Figura 47. Imagem de uma das estruturas do PbI_2 sintetizado na presença de CB[7] em razões equimolares.

Ao fazermos imagens mais detalhadas da amostra, com uma maior magnitude, figuras 48 e 49, é possível perceber que essa estrutura granular é formada por partículas cada vez menores, e que essas partículas possuem tamanho na ordem de 50 nanômetros, sendo possível encontrar partículas não agregadas com tamanho ainda menor .

Esses discos parecem que são as unidades formadoras de todas as estruturas visualizadas, inclusive as camadas maiores, através de processos de aglutinação.

A molécula de CB[7] participa efetivamente na formação desta nova estrutura. A princípio, o cavitando promove a produção de partículas bem pequenas, mas não é capaz de estabilizá-las ocorrendo assim a aglomeração dessas partículas formando um sistema intermediário entre o particulado e o lamelar.

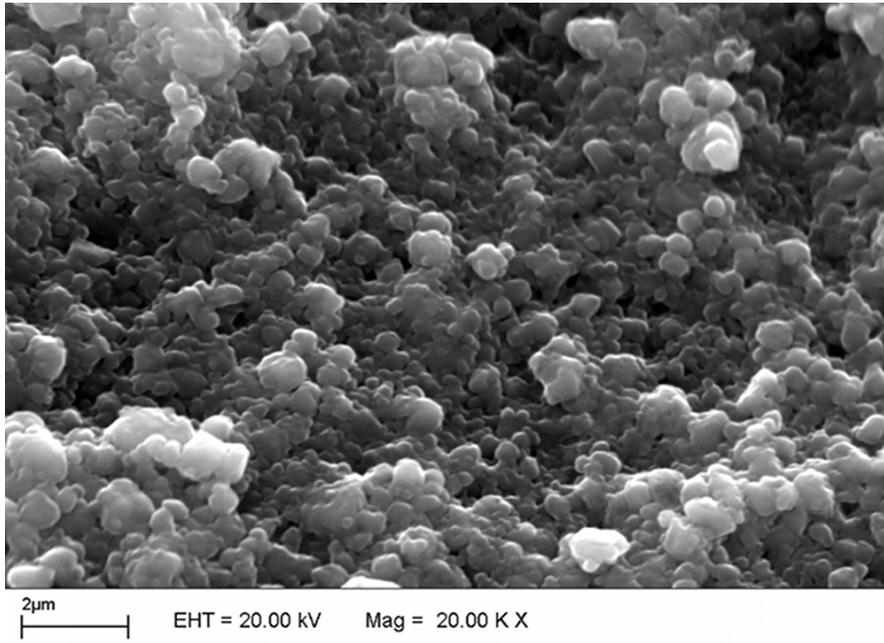


Figura 48. Imagem de partículas de PbI_2 aglomeradas.

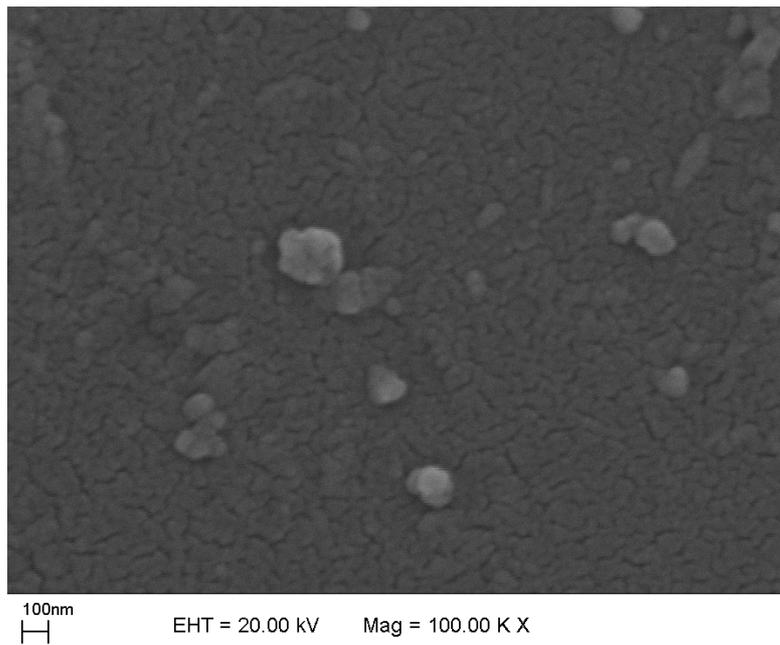


Figura 49. Imagem de algumas partículas de PbI_2 desgrudadas do material.

4.2.5 Microscopia de força atômica

Utilizando a microscopia de força atômica (M.F.A.) para amostras de iodeto de chumbo sintetizado na razão Hg/CB[7] igual 1 obteve-se resultados mais precisos que os verificados por M.E.V. mas ainda sim muito convergentes com relação ao tipo de estrutura formada por esse material.

A figura abaixo apresenta uma imagem com um menor grau de aumento e podemos visualizar a presença de uma camada do material composto por inúmeras partículas menores aglomeradas, é possível perceber que existe uma ou mais camadas, que parecem formar uma estrutura empilhada.

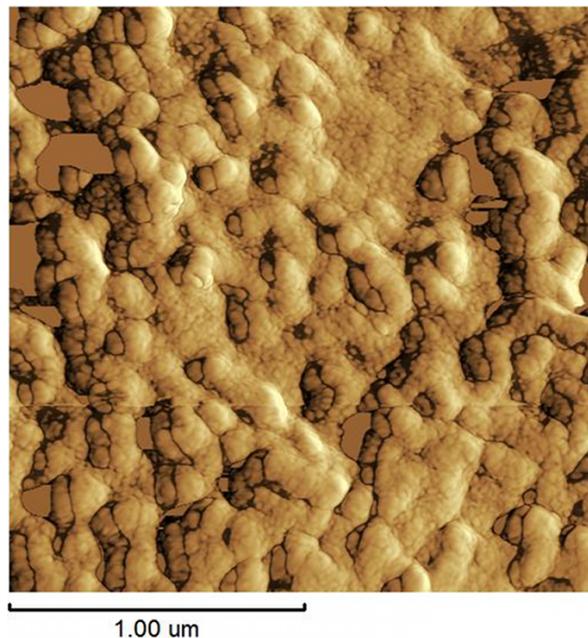


Figura 50. Imagem ampla de uma amostra de PbI_2 sintetizado com razão $\text{Pb}/\text{CB}[7] = 1$ obtida por M.F.A.

Fazendo imagens detalhada dessa camada superior, figura 51, observa-se claramente a aglomeração de pequenas partículas formando assim a referida camada. Esse comportamento é condizente com o observado para esse sistema ao utilizarmos a microscopia eletrônica de varredura, ou seja, temos pequenos grãos que se agrupam formando uma estrutura maior que por sua vez é uma camada que pode estar se empilhando com outras dessas folhas formadas.

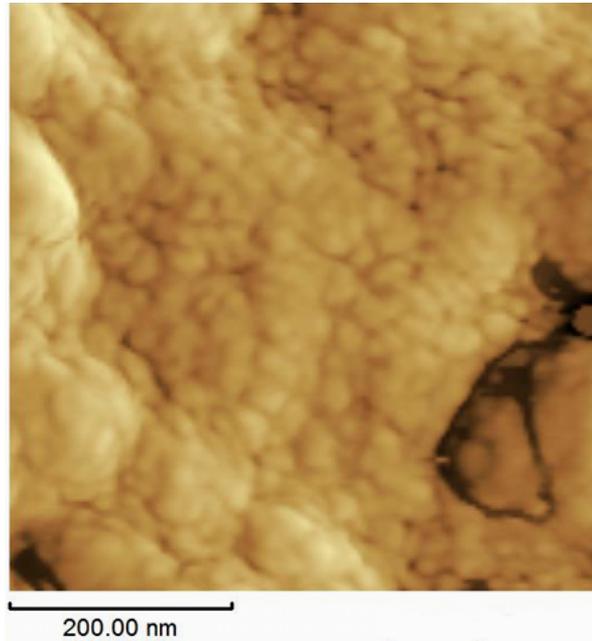


Figura 51. Imagem ampliada obtida a partir da figura anterior.

A imagem a seguir apresenta um maior grau de detalhamento e melhor qualidade e a partir dela efetuamos um cálculo, resultando no gráfico da distribuição do tamanho das partículas (figura 53) cuja região onde temos a maior quantidade de partículas está compreendida entre 25 e 30 nm.

Com esses valores obtidos não é possível estabelecer um modelo para o mecanismo de formação dessa estrutura, semelhante ao discutido com a prata uma vez que seriam necessárias muitas moléculas de CB[7] para circundar essas partículas e obviamente não existe a ação da cavidade agindo como uma hospedeira para o PbI_2 produzido. É interessante destacar que pelos cálculos efetuados através dos dados da espectroscopia eletrônica existe uma estrutura confinada em apenas uma dimensão, assim essas camadas estão, mais precisamente, sendo formadas por discos que apesar de possuírem um diâmetro e área relativamente grandes para haver um confinamento de carga possuem uma espessura muito pequena capaz de promover esse fenômeno.

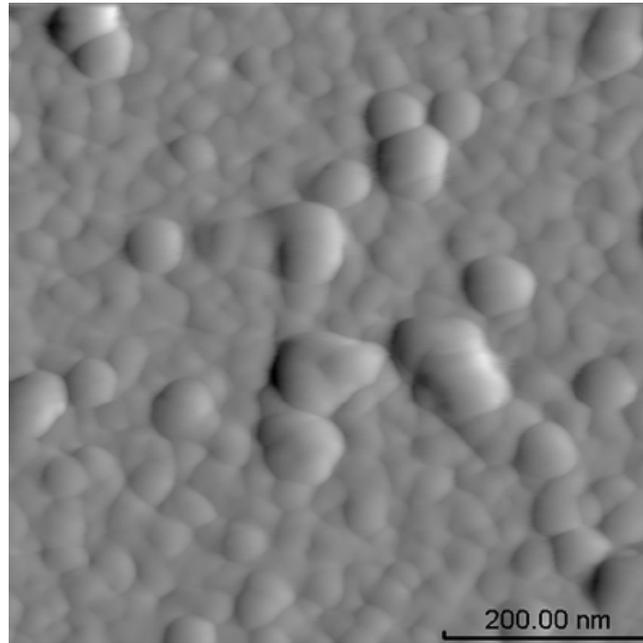


Figura 52. Imagem de uma camada formada por PbI_2 sintetizado na presença de CB[7].

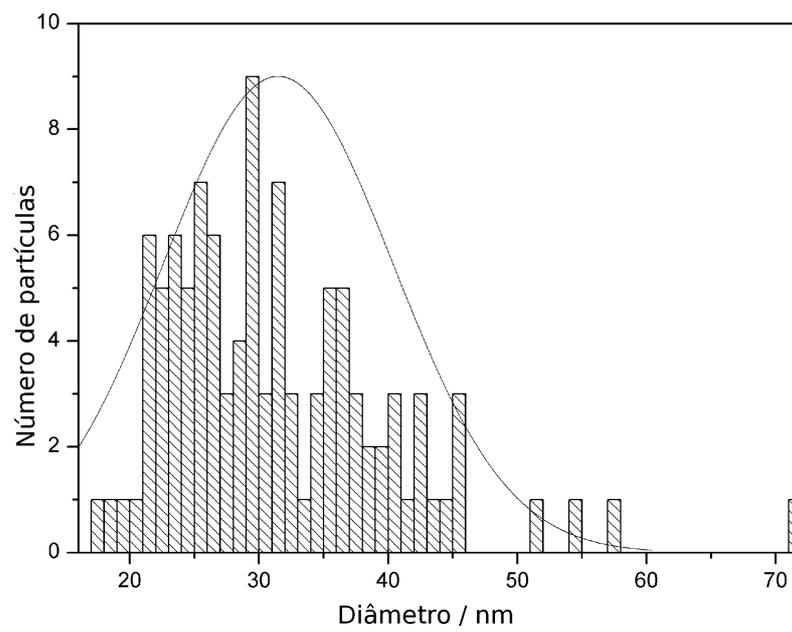


Figura 53. Gráfico com a distribuição de tamanho dos discos de PbI_2 obtida pelos dados de M.F.A

4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

Dentre as técnicas de microscopia utilizadas a eletrônica de transmissão (M.E.T.) foi a que nos permitiu visualizar as imagens com maior aumento, permitindo-nos visualizar as menores estruturas para o nosso sistema.

Todas as imagens foram coletadas do mesmo tipo de amostra empregada nas outras microscopias, ou seja, PbI_2 sintetizado com uma razão $\text{Pb}/\text{CB}[7]$ igual a 1.

A figura abaixo contém uma imagem um pouco mais ampliada do iodeto de chumbo e nela podemos verificar uma estrutura muito parecida com as obtidas anteriormente, com a formação de uma intensa aglomeração de discos do material, formando uma espécie de folha ou camada.

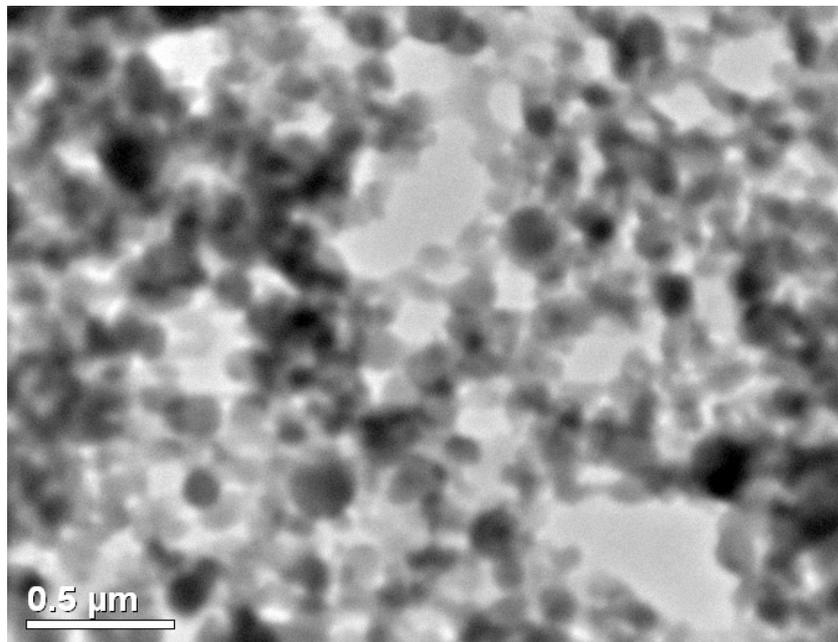


Figura 54. Imagem obtida por M.E.T. de uma amostra de iodeto de chumbo com $\text{Pb}/\text{CB}[7]$ igual a 1.

Usando uma magnitude maior coletamos imagens desses discos (figuras 55 e 56) e observa-se que são também formados por partículas ainda menores com dimensões menores que 10 nm o que leva a crer que o processo de aglomeração é mais complexo do que o imaginado, uma vez que as unidades realmente formadores de toda a estrutura são nanopartículas de PbI_2 que se juntam, formando os discos e que por sua vez também podem agregar-se formando as estruturas lamelares ou camadas.

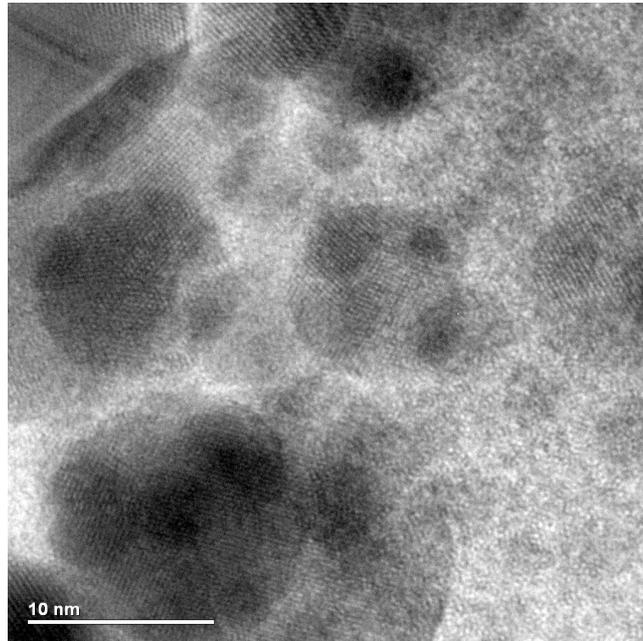


Figura 55. Nanopartículas de PbI₂ se aglomerando.

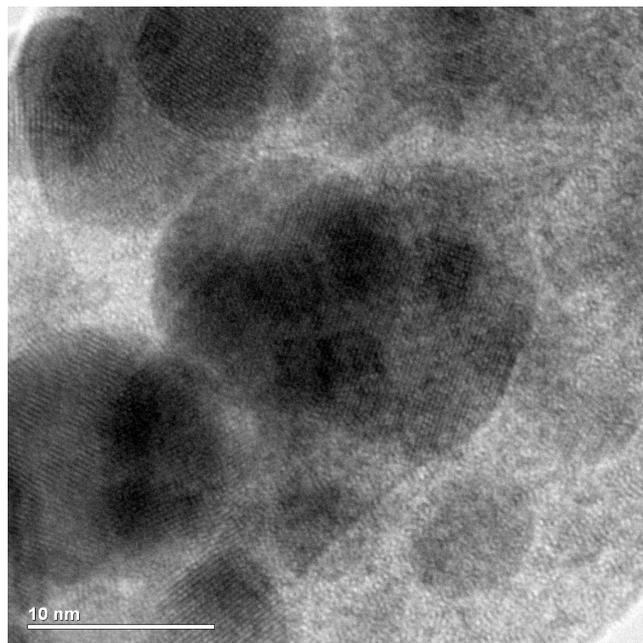


Figura 56. Imagem de M.E.T. que mostra o processo de formação dos discos de PbI₂.

Foi possível encontrar também partículas isoladas de PbI₂ como mostrado na figura 57 e, fazendo a distribuição de tamanho de tais partículas, (figura 58) encontra-se um resultado parecido com o obtido com o sistema envolvendo prata, o que leva a crer que tem-se aqui o mesmo processo de formação das partículas, com as moléculas de CB[7] circundando o iodeto de chumbo através da formação de um anel.

Embora os valores onde existe a maior população de partículas seja um pouco

acima do encontra com o sistema de Agnps, pode existir ter um arranjo maior de moléculas de CB[7] para se formar o anel.

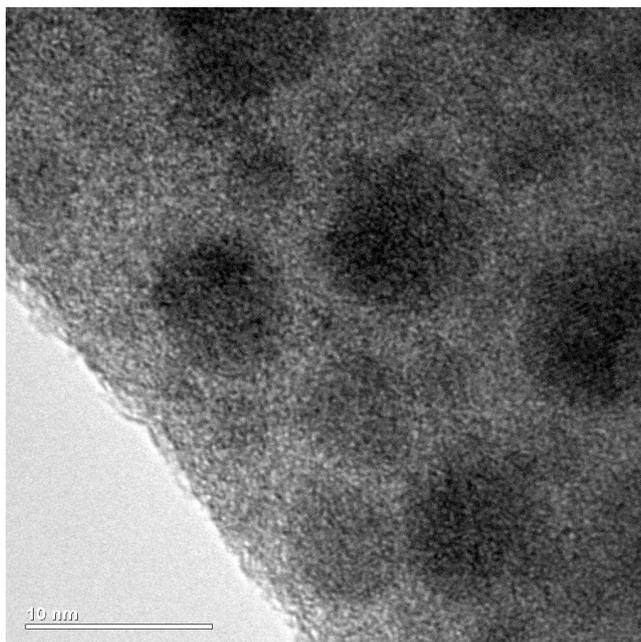


Figura 57. Nanopartículas de PbI_2 isoladas.

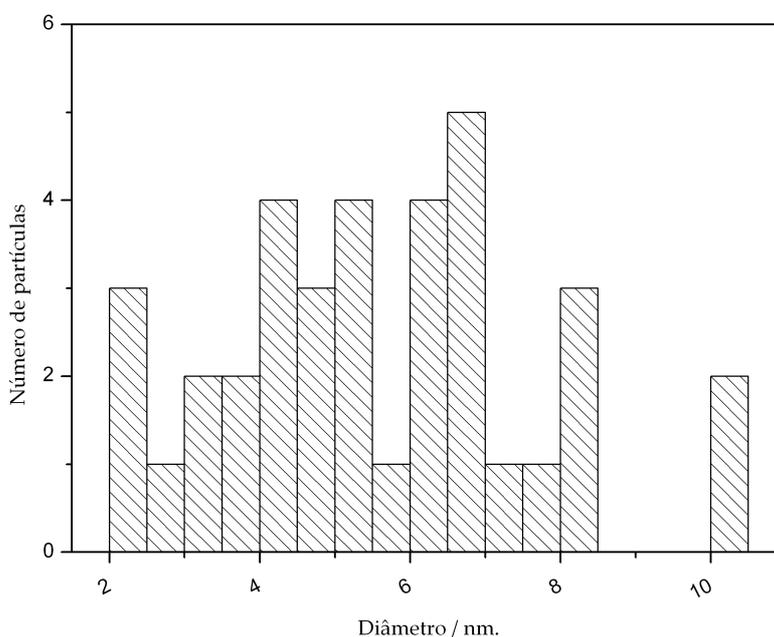


Figura 57. Gráfico com a distribuição de tamanhos das partículas de PbI_2 das imagens obtidas por M.E.T.

A formação de maiores anéis implicaria uma demanda maior pelas moléculas de CB[7] para que se mantenha a estabilização das partículas tendo assim uma defasagem do macrociclo em relação aos íons, fazendo com que essa estrutura não seja bem estabilizada

iniciando assim processos de aglomeração que ocorrem em apenas duas dimensões onde, durante todo esse processo, as moléculas de CB[7] passariam a ser intercaladas entre essas camadas, facilitando esse crescimento bidimensional.

Através dessas análises microscópicas o aumento no *band gap* do material é explicado, pela formação de nanodiscos de PbI_2 .

Comparando a distribuição de tamanhos com o valor previsto de acordo com os espectros eletrônicos é observada uma boa convergência entre os valores, indicando que o sistema apresenta apenas uma camada do material formado por partículas muito pequenas que se aglomeram devido a pouco estabilidade, mas não havendo a aproximação de camadas suficiente para que permita-se transferência de cargas uma vez que o *band gap* do material aumentou.

4.2.7 Difração de raios X

Iodeto de chumbo puro contém um difratograma bem definido, com picos de alta intensidade que indicam sua estrutura lamelar, também existe a formação de politipos, a formação de diferentes tipos de célula unitária. Existem vários politipos sendo que os mais comuns são 2H, 4H, 8H e 10H. O politipo verificado para o nosso composto utilizado é o 2H onde o H representa a geometria hexagonal e o número 2 indica o número de camadas de iodo em cada célula unitária[80,81].

A figura 58 apresenta os difratogramas de uma amostra de iodeto de chumbo sintetizado na presença de cucurbit[7]urila numa razão molar Pb/CB[7] igual a 1 e PbI_2 puro.

A amostra modificada apresenta praticamente nenhum pico definido, havendo a formação até de uma espécie de banda que compreende boa parte do difratograma, isso indica uma grande perda da cristalinidade do sistema.

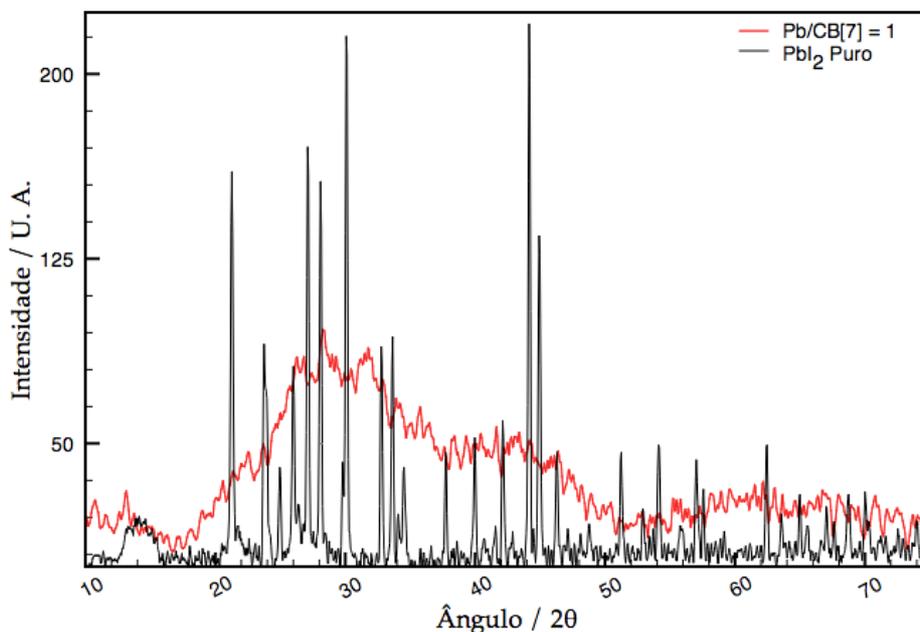


Figura 58. Difratogramas PbI_2 puro e sintetizado na presença de CB[7] com razão molar igual a 1.

Com base nas imagens coletadas do material, a baixa cristalinidade é atribuída ao empilhamento pouco ordenado dos aglomerados de discos de iodeto de chumbo.

Estes discos ao agregarem-se não estariam com mesmas direções causando uma

desordem do sistema em pequena escala, mesmo existindo a formação de uma estrutura maior, no caso a camada, que poderia ter uma orientação melhor definida. Isso justifica o formato do difratograma, uma vez que cada unidade formadora dessas camadas difratariam-se de maneiras diferentes, caracterizando assim a baixa cristalinidade do sistema. Além disso as próprias camadas poderiam estar com direções diferentes uma das outras agravando a desorientação geral da estrutura semelhante a um típico arranjo de cartas aleatório.

A influência do macrociclo no padrão de difração do PbI_2 utilizando amostras com diferentes razões $\text{Pb}/\text{CB}[7]$ também foi avaliada.

Pela figura 59 fica claro que é a presença de $\text{CB}[7]$ a causa da perda de cristalinidade do sistema, já que quando presente em quantidades muito pequenas o padrão de difração tende a se tornar mais próximo do composto puro. Nota-se que para ocorrer a perda de cristalinidade não são necessárias grandes quantidades de $\text{CB}[7]$ como pode ser percebido na amostra com $\text{Pb}/\text{CB}[7] = 5$ onde praticamente todos os picos já desaparecem.

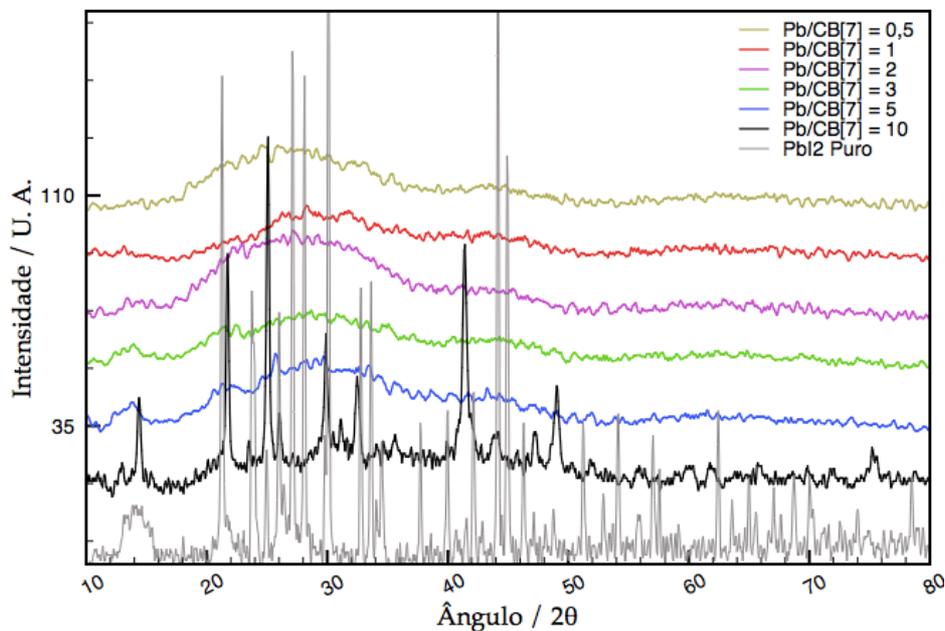


Figura 59. Difratogramas de PbI_2 sintetizado com várias razões molares $\text{Pb}/\text{CB}[7]$ comparados com o PbI_2 puro.

4.2.8 Espectroscopia de fluorescência

Iodeto de chumbo apresenta uma boa fluorescência quando excitado a baixas temperatura em comprimentos de onda da região ultravioleta do espectro, principalmente 254 nm e 365 nm tanto na sua forma comum como em nano estruturas[82].

Nas nossas análises não encontramos qualquer tipo de fluorescência, mesmo usando outros comprimentos de excitação além dos citados acima e fazendo as análises em baixas temperaturas através do uso de gás nitrogênio na forma líquida.

A molécula de CB[7], assim como no sistema da prata, estaria promovendo decaimentos não radiativos, através do fornecimento de novo níveis energéticos.

4.3 Iodeto de mercúrio

4.3.1 Síntese

Após a adição de iodeto de potássio à solução de cloreto de mercúrio II contendo também dissolvido CB[7] ocorre a formação de uma suspensão leitosa opaca com uma coloração branca, muito distinta da coloração resultante desta mesma reação excetuando-se apenas a adição da cucurbiturila onde obtém-se um precipitado vermelho brilhante como pode ser observado através da figura abaixo.



Figura 60. Fotografia de HgI_2 puro (esquerda) e sintetizado na presença de CB[7] no meio reacional.

Ao trocar a ordem de adição dos reagentes não verifica-se mudanças no produto formado e ao precipitar HgI_2 fazendo uma solução saturada em água quente e resfriando-a na presença de CB[7], (como realizado para o PbI_2) produz-se o mesmo tipo de suspensão, mostrando mais uma vez que a CB[7] participa efetivamente da formação de um novo tipo de estrutura envolvendo HgI_2 .

O produto formado também apresenta uma razoável estabilidade com relação a suspensão pois só é verificado o início da precipitação vários dias após sua síntese, e assim como foi observado no sistema envolvendo PbI_2 não houve mudanças significativas no tempo de precipitação ao resfriar a suspensão. O sólido formado também apresenta uma boa estabilidade após ser seco e armazenado, preservando sua coloração e ao suspender novamente em água havia a preservação das características anteriores, a formação da suspensão.

O mesmo comportamento encontrado para a cor dos sólidos formados na síntese de iodeto de chumbo foi observado na síntese de iodeto de mercúrio. A medida que é

aumentada proporcionalmente a quantidade dos íons precursores em relação a de CB[7], a suspensão e conseqüentemente o sólido tendem a ficar avermelhados, mas quando é utilizado um excesso de CB[7] na amostra sua coloração permanece quase idêntica à amostra com razão Hg/CB[7] equimolar.

4.3.2 Espectroscopia eletrônica de absorção

Observando os espectros realizados a baixas temperaturas do iodeto de mercúrio puro e o produzido na presença de CB[7], figura 58, percebe-se o mesmo comportamento verificado com o sistema $\text{PbI}_2\text{-CB[7]}$. Uma grande mudança na posição da banda de absorção, cerca de 0,96 eV pode ser vista e este deslocamento também ocorre para a região mais energética do espectro indicando assim que este sistema possui características semelhantes às observadas no sistema envolvendo iodeto de chumbo.

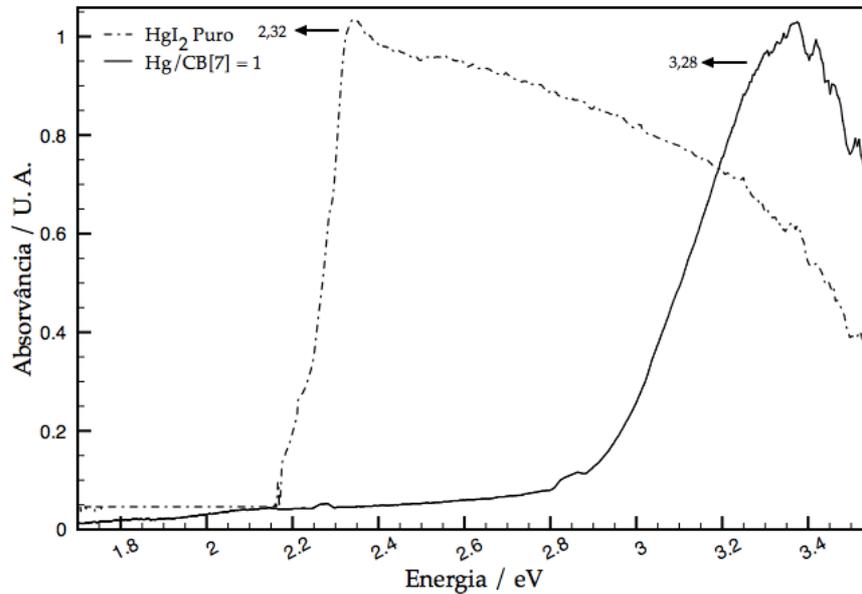


Figura 61. Espectros eletrônicos de HgI_2 puro e modificado com CB[7].

Também para este sistema o modelo da massa efetiva para o cálculo do tamanho estimado dos cristalitos do material é utilizado.

A fórmula matemática é mesma da utilizada para o sistema com iodeto de chumbo diferenciando apenas, os valores das massas efetivas do composto; a massa efetiva para HgI_2 na direção xy (μ_{xy} ou paralela) vale 0,31 unidades de massa do elétron, enquanto que na direção z (μ_z ou perpendicular) temos 0,30 unidades de massa eletrônica[83].

O valor de L_z que é o comprimento da partícula é usado de acordo com o valor de uma camada de HgI_2 que neste caso é 6 Å. O cálculo feito aqui é o mesmo do realizado com PbI_2 utilizando uma duas ou três camadas do material[84].

Esse número de camadas deve ser restrito pois se for utilizado valores muito

acima de 23 Å, o raio de Bohr do material, já não haveria o confinamento quântico.

Efetuada os cálculos para uma estrutura com apenas uma camada do material a expressão apresenta um valor do índice independente igual a 1,18, maior que o ΔE_g sugerindo, assim como para o PbI_2 , que para uma estrutura com apenas uma camada de HgI_2 a direção xy teria dimensões muito maiores que a direção z, sem a formação de nanopartículas o que caracteriza um confinamento quântico em uma direção.

Aumentando-se o valor de L_z para 12 Å o valor do termo independente da expressão cai para 0,86 um valor menor que o ΔE_g permitindo que o valor de L_{xy} seja um valor positivo. Efetuando os cálculos chega-se a um diâmetro estimado em 4,95 nm o que indica a formação de estruturas com formatos discoides mas ainda com carga confinada em apenas um dos eixos do espaço.

Se configuração do material ao ser sintetizado apresentasse três camadas de iodeto de mercúrio teríamos um L_z igual a 18 Å ainda gerando um confinamento nesta direção. Simplificando a expressão do modelo da massa efetiva como realizado anteriormente, tem-se um valor de 0,38 para o termo independente e conseqüentemente um valor de 2,08 nm para o tamanho do cristalito na direção paralela às camadas, o que geraria uma partícula quase esférica ou cúbica. Além disso esse valor encontrado para as direções x e y é menor que o raio de Bohr do material, o que caracterizaria o confinamento de carga nas três dimensões, ou seja a formação de pontos quânticos.

Assim como para o sistema com HgI_2 será necessário analisar os resultados das imagens coletadas a partir das técnicas de microscopia para comprovar o formato da partícula produzida; ressalta-se porém, que diferentemente do verificado para o sistema PbI_2 -CB[7], é possível que tenha ocorrido a formação de pontos quânticos estáveis já que matematicamente é previsto.

A figura 62 contém espectros de absorção de diferentes amostra de iodeto de mercúrio sintetizados na presença de CB[7] onde, assim como realizado com PbI_2 foi variada a razão molar entre o metal e o cavitando.

Nesta figura fica clara a influência do macrociclo na estrutura eletrônica do produto formado. Quando CB[7] está presente em pequenas quantidades $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 20$ e $\text{CB}[7]$, $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 10$ o aspecto da banda é praticamente o mesmo, mas já difere do

observado para o composto puro, pois temos agora a formação de um ombro na região mais energética, com uma intensidade maior do que o restante da banda que começa a diminuir. Esse comportamento continua conforme a quantidade de CB[7] é aumentada chegando ao ponto de que o ombro torna-se a única banda do espectro e a região que anteriormente fazia parte da banda de absorção do material desaparece. Isto indica que a energia do *band gap* do material aumenta com o aumento de CB[7] na amostra, fruto da formação de nanoestruturas do HgI_2 .

Esse comportamento mostra-se idêntico ao observado para PbI_2 o que é muito satisfatório e esperado uma vez que os compostos apresentam estruturas muito parecidas.

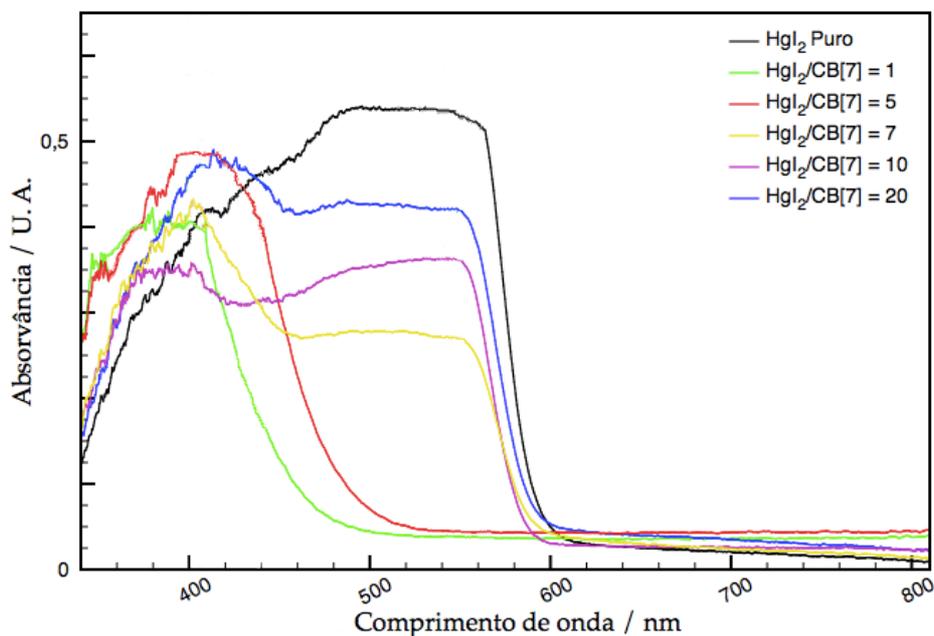


Figura 62. Espectros eletrônicos de amostras de HgI_2 sintetizados na presença de CB[7].

4.3.3 Microscopia de força atômica

Todas as imagens obtidas foram coletadas a partir de uma amostra de iodeto de mercúrio sintetizado na presença de cucurbit[7]urila numa razão molar Hg/CB[7] igual a 1.

Essa primeira imagem, figura 63, mostra a formação de várias camadas do material que estão em direções diferentes aparentando estarem quebradas.

Aparentemente essas camadas são lisas, ou seja sem grânulos ou discos que poderiam formá-las, como observado para o sistema PbI₂-CB[7], e com um formato irregular aparentando que também são formadas por processos de aglomeração.

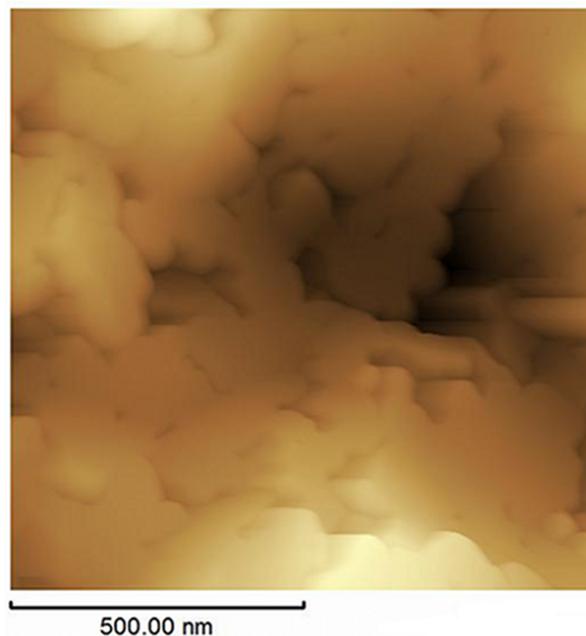


Figura 63. Imagem de HgI₂ sintetizado com CB[7] numa razão molar igual a 1.

Na figura 64, feita com uma aumento maior, observa-se estruturas semelhantes às discutidas para o sistema PbI₂-CB[7] com a formação de muitos grânulos, parecidos com discos, que também estão aglomerados.

Fazendo um gráfico da distribuição de tamanho desses discos são verificados valores também próximos do sistema com iodeto de chumbo; isso pode ser devido a interações parecidas entre o composto e o macrociclo em ambos os sistemas uma vez que, como dito anteriormente, os próprios compostos são parecidos e, principalmente, a quantidade de CB[7] nos dois sistemas analisados é a mesma.

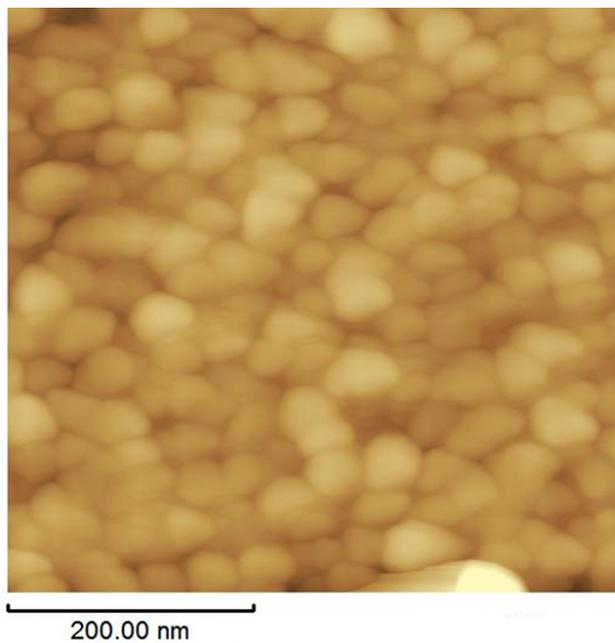


Figura 64. Imagem detalhada de HgI_2 sintetizado com CB[7] numa razão molar igual a 1.

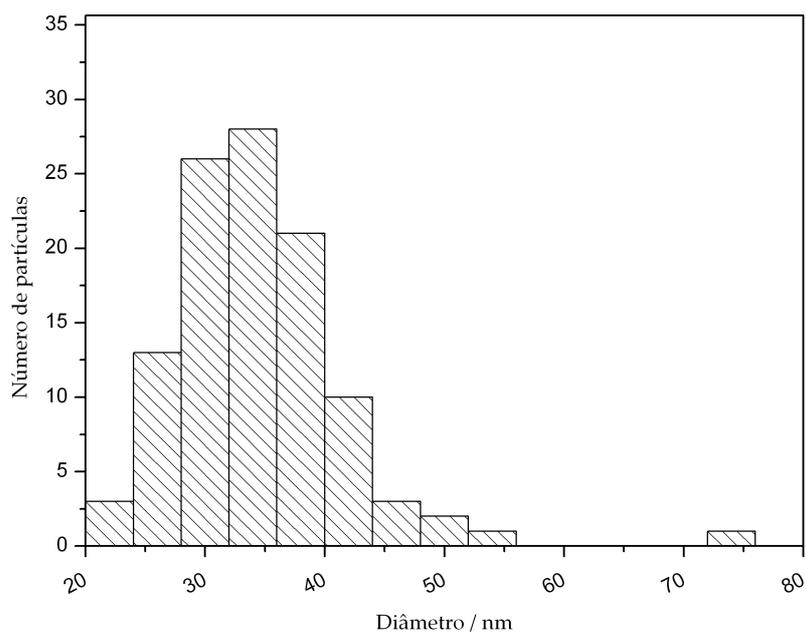


Figura 65. Distribuição de tamanhos dos discos de HgI_2 observados nas imagens da M.F.A.

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As duas próximas figuras contém imagens amplas da amostra de iodeto de mercúrio sintetizado com CB[7]. É possível identificar também aqui, partículas muito pequenas que se aglomeram formando estruturas um pouco maiores. Nesse sistema a aglomeração nos pareceu um pouco menos intensa, sendo possível encontrar uma quantidade muito maior de partícula isoladas.

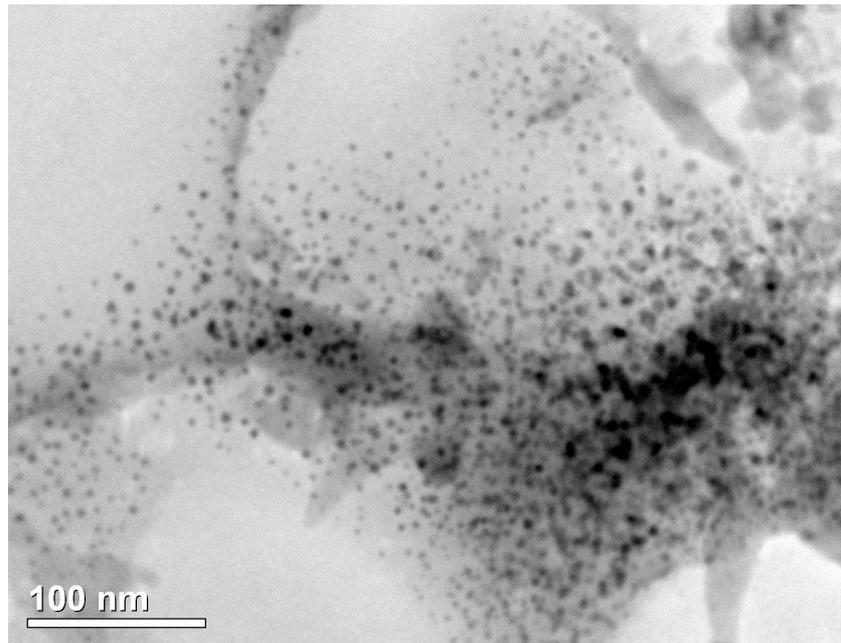


Figura 66. Imagem ampla de HgI_2 sintetizado com CB[7].

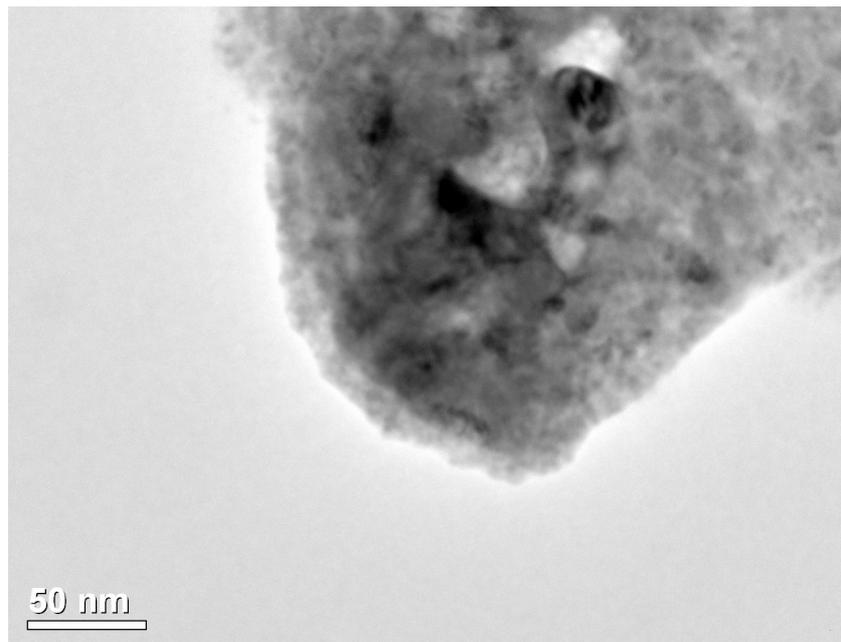


Figura 67. Imagem obtida por M.E.T. De HgI_2 sintetizado na presença de CB[7].

As próximas imagens ilustram com um maior detalhamento, as nanopartículas de iodeto de mercúrio obtidas nas imagens anteriores. Essas partículas apresentam um tamanho menor que 5 nm, menor que o verificado no sistema $\text{PbI}_2\text{-CB}[7]$, e não estão tão próximas uma da outra, indicando que a aglomeração é menos intensa com o HgI_2 . Além disso, seus formatos são bem uniformes e circulares, muito semelhante ao verificado com o sistema $\text{Ag-CB}[7]$ mas mais do que o observado para o sistema $\text{PbI}_2\text{-CB}[7]$.

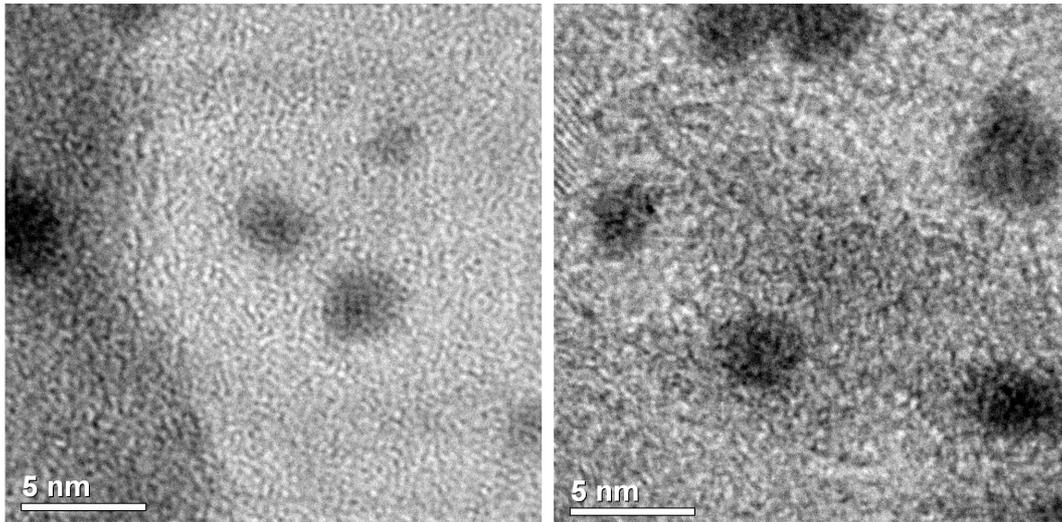


Figura 68. Imagens detalhada feita por M.E.T. De $\text{HgI}_2\text{-CB}[7]$.

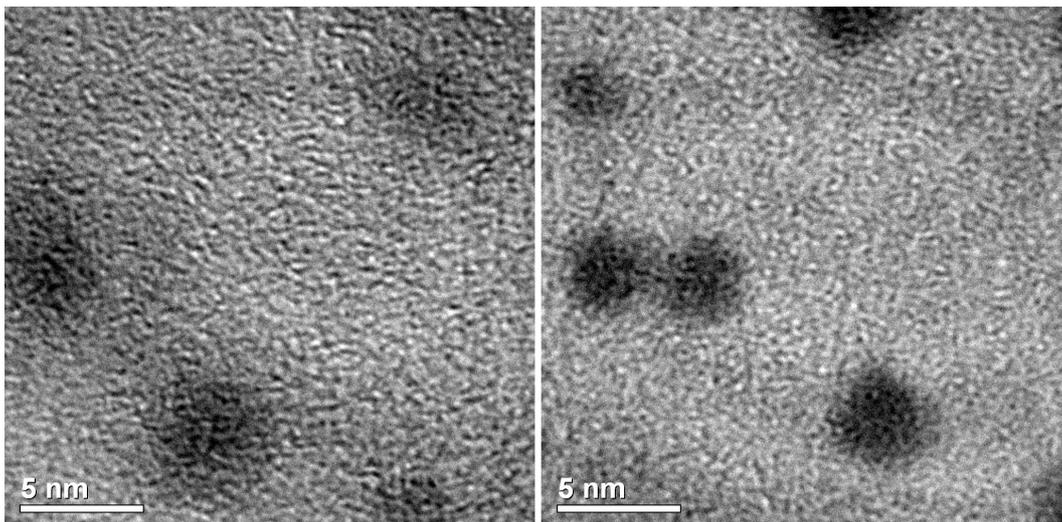


Figura 69. Imagens de nanopartículas de HgI_2 obtida por M.E.T..

O gráfico abaixo mostra a distribuição de tamanho das nanopartículas de iodeto de mercúrio visualizadas através das imagens coletadas acima e de todas as outras

realizadas, e os valores encontrados estão bem parecidos com os obtidos no sistema da prata indicando aqui também que a cucurbit[7]urila forma um anel circundando as partículas de HgI_2 .

A faixa de tamanho com a maior população das partículas encontra-se entre 2 e 4 nm, valores muito de acordo com os calculados através do modelo da massa efetiva para uma estrutura que contivesse duas ou três camadas de iodeto de mercúrio, assim trata-se realmente de um sistema com confinamento quântico em uma direção, com a formação de nanodiscos do material; como existem algumas partículas com tamanho menor que 2 nm pode-se afirmar também que houve a formação de alguns pontos quânticos.

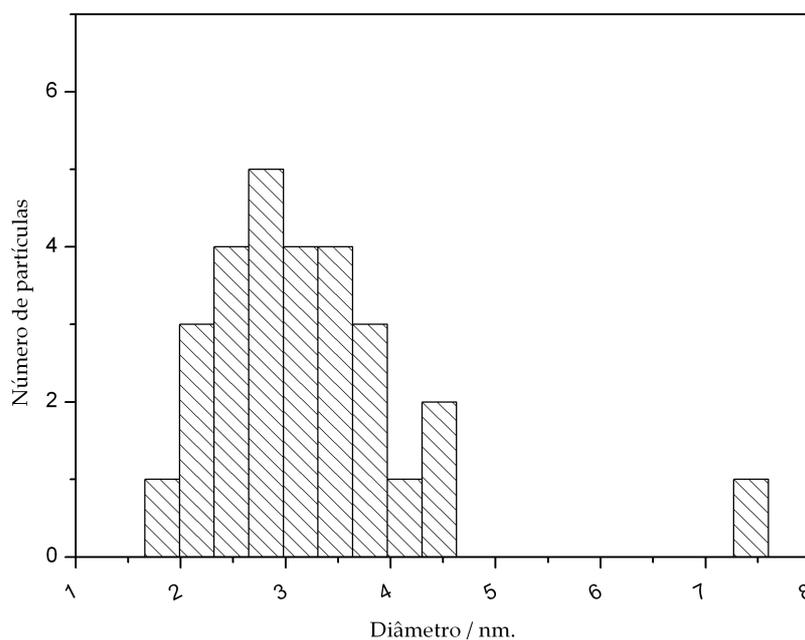


Figura 70. Gráfico da distribuição de tamanho das partículas de HgI_2 observadas pelas imagens de M.E.T..

4.3.4 Espectroscopia de fluorescência

Iodeto de mercúrio, assim como o de chumbo, apresenta fluorescência quando excitado com luz com comprimentos de onda na região ultra violeta do espectro[85].

Submetemos o nosso HgI_2 sintetizado na presença de cucurbit[7]urila numa razão molar $\text{Hg/CB}[7]$ igual a 1 a diversas medidas com vários comprimentos de onda de excitação com a amostra refrigerada em N_2 líquido e, mais uma vez não encontramos nenhum tipo de fluorescência do composto.

Mais uma vez atribuímos esses resultados a presença da $\text{CB}[7]$ que age como um supressor, favorecendo decaimentos não radiativos do material. Esse tipo de fenômeno é um indício de que o macrociclo possui uma interação íntima, tanto com os iodetos metálicos como para a prata, no sentido de participar efetivamente na construção de uma nova estrutura.

4.3.5 Difração de raios X

O iodeto de mercúrio, assim como o de chumbo, possui um padrão de difração de raios X bem definido com vários picos de alta intensidade[86].

Ao serem comparados, um difratograma do composto puro com um de uma amostra de HgI_2 sintetizado com cucurbit[7]urila numa razão molar $\text{Hg}/\text{CB}[7]$ igual a 1, figura 71, é notável um comportamento muito parecido com o sistema $\text{PbI}_2\text{-CB}[7]$.

É facilmente observada a ausência quase total dos picos e na região de menores ângulos temos alargamentos parecendo uma banda. Esse tipo de alargamento de picos é uma característica de sistemas onde se formam nanopartículas ou nanocristais convergindo com os resultados obtidos através das imagens já que foi possível observar esses tipos de estruturas na amostra.

Assim como ocorrido com o iodeto de chumbo, a estrutura é considerada parecida, pois a ausência de sinais intensos pode ser fruto da estrutura composta pelos vários discos ou partículas aglomeradas e com diferentes direções, o que anula o padrão de difração, entretanto como discutido nas imagens, a aglomeração nos é menos intensa para este sistema justificando a ocorrência destes picos com largura maior.

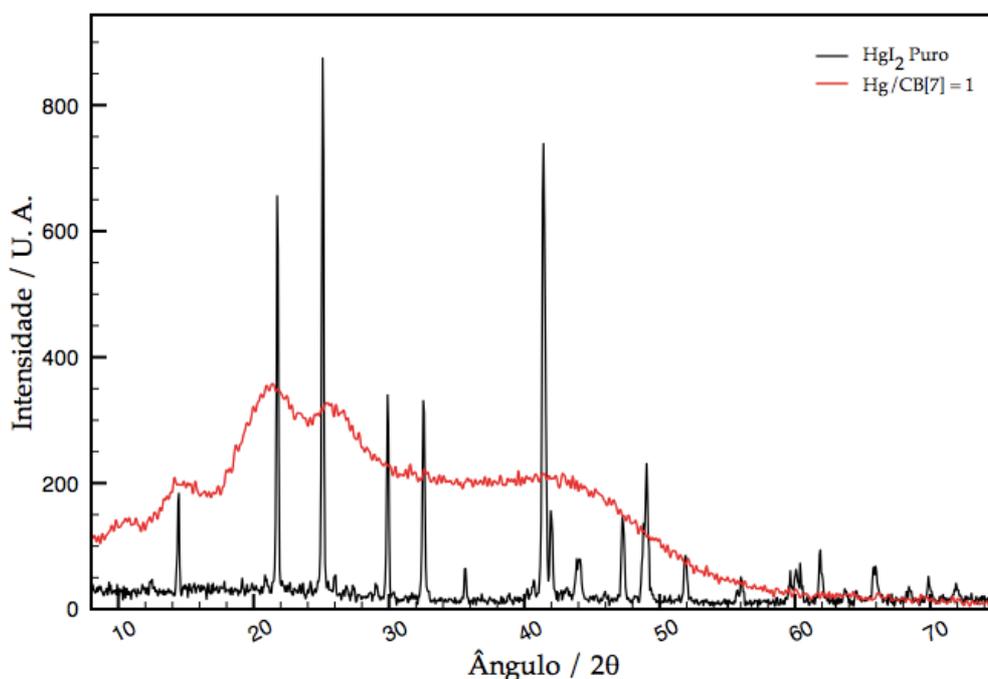


Figura 71. Difratogramas de HgI_2 puro e sintetizado na presença de $\text{CB}[7]$.

A figura 72 contém os difratogramas de algumas amostras de HgI_2 sintetizado com diferentes razões molares $\text{Hg}/\text{CB}[7]$. A influência da molécula é clara pois, quando presente em pequenas quantidade, $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 10$ temos um difratograma muito parecido com o da substância pura mostrando que nessas proporções a $\text{CB}[7]$ não se mostra capaz de modificar a estrutura do iodeto de mercúrio. Quando essa razão é diminuída, as mudanças começam a ocorrer, chegando ao ponto onde não se tem picos definidos, mostrando que a estrutura já é bem diferente, como pode ser bem observado no difratograma com $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 1$.

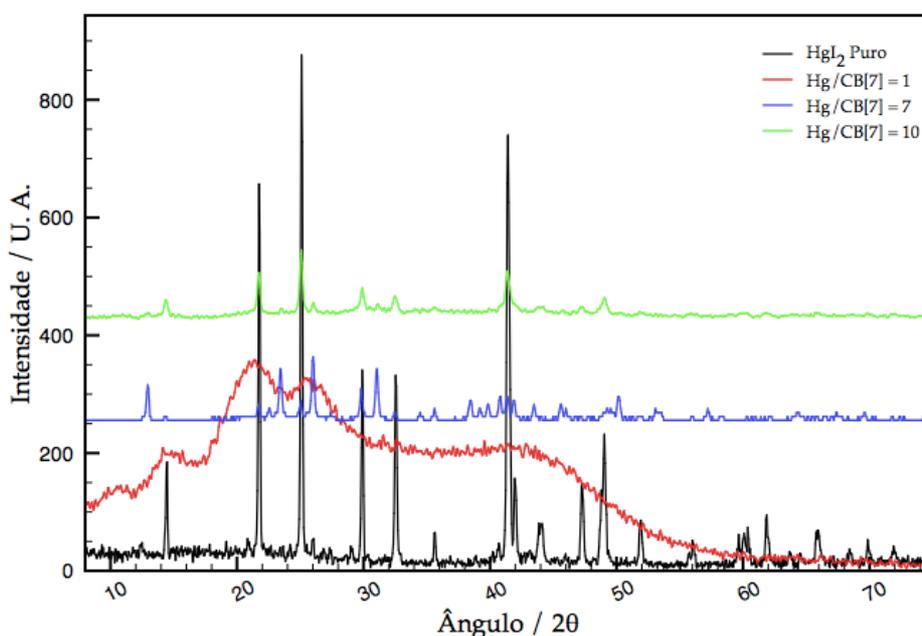


Figura 72. Difratogramas do sistema HgI_2 - $\text{CB}[7]$ sintetizado em varias proporções.

É importante ressaltar que a amostra com $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 7$ possui picos bem definidos mas com sua posição deslocada em relação ao difratograma do iodeto de mercúrio puro. Esse deslocamento pode ser um indício de que a $\text{CB}[7]$ pode estar incorporada entre as lamelas do semicondutor, formando um composto de intercalação.

Através da equação de Bragg é possível efetuar o cálculo das distâncias entre os planos referentes às lamelas, mas não foi encontrado valores que indiquem a intercalação pois a diferença entre os resultados não chega a ser maior que 1 \AA , certificando que nesta amostra não houve a intercalação da $\text{CB}[7]$ no iodeto de mercúrio.

O iodeto de mercúrio apresenta duas fases cristalinas a vermelha, tetragonal mais estável, e a amarela, ortorrômbica menos estável; fazendo a comparação entre o HgI_2 puro

e o padrão com fase tetragonal , figura 73, observa-se que praticamente todos os picos são coincidentes mostrando que se trata realmente da fase tetragonal.

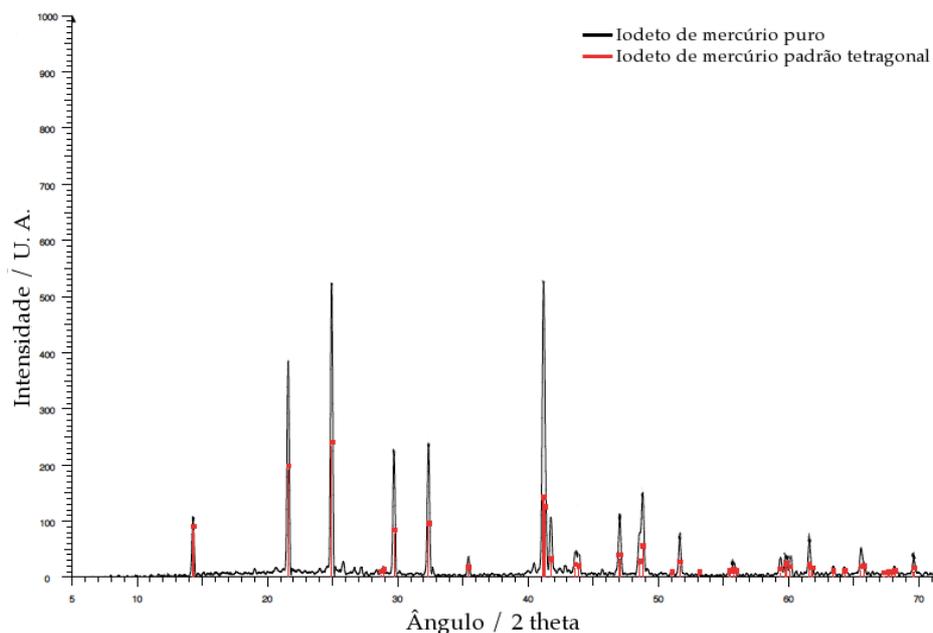


Figura 73. Comparação entre o difratograma de HgI_2 puro e sua fase tetragonal.

Ao ser comparado esse mesmo padrão com a amostra de iodeto de mercúrio sintetizado na presença de CB[7] numa razão $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 7$, figura 74, nota-se que vários picos não são coincidentes, o que indica que é uma fase diferente da vermelha mais comum. Fazendo então a mesma comparação utilizando como padrão a fase ortorrômbica, uma grande coincidência entre as reflexões é observada, comprovando assim que a amostra com $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 7$ passou por uma mudança de fase.

A transição da fase tetragonal para a ortorrômbica é nada favorável em condições normais já que ela somente ocorre em temperaturas acima de 127°C , sua temperatura de transição[66], por isso essa mudança em temperatura ambiente só pode ser atribuída a molécula de CB[7] que que influi a posição dos átomos durante a formação do sólido.

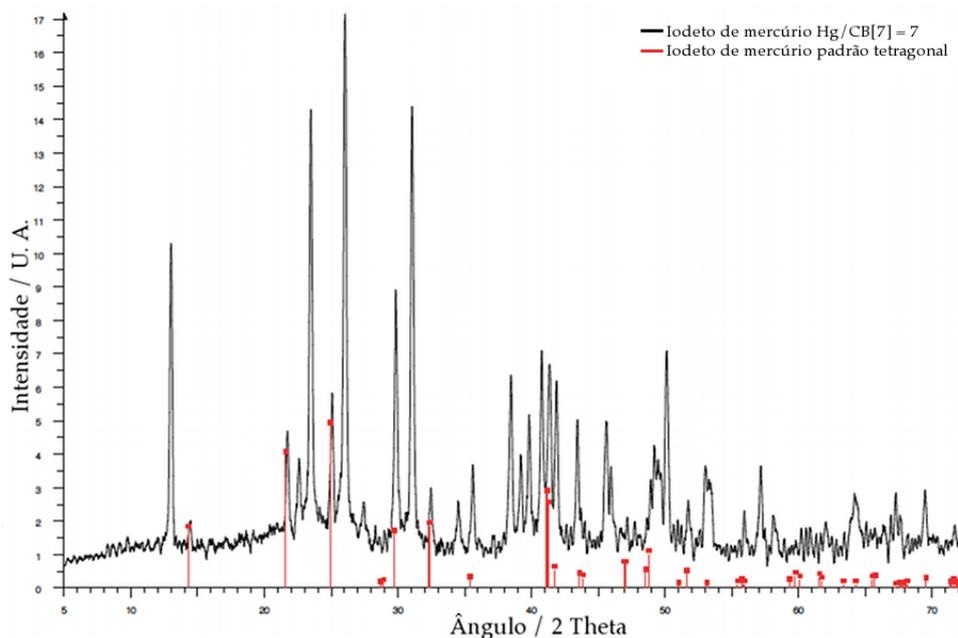


Figura 74. Comparação entre o difratograma de HgI_2 modificado com razão $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 7$ e sua fase tetragonal.

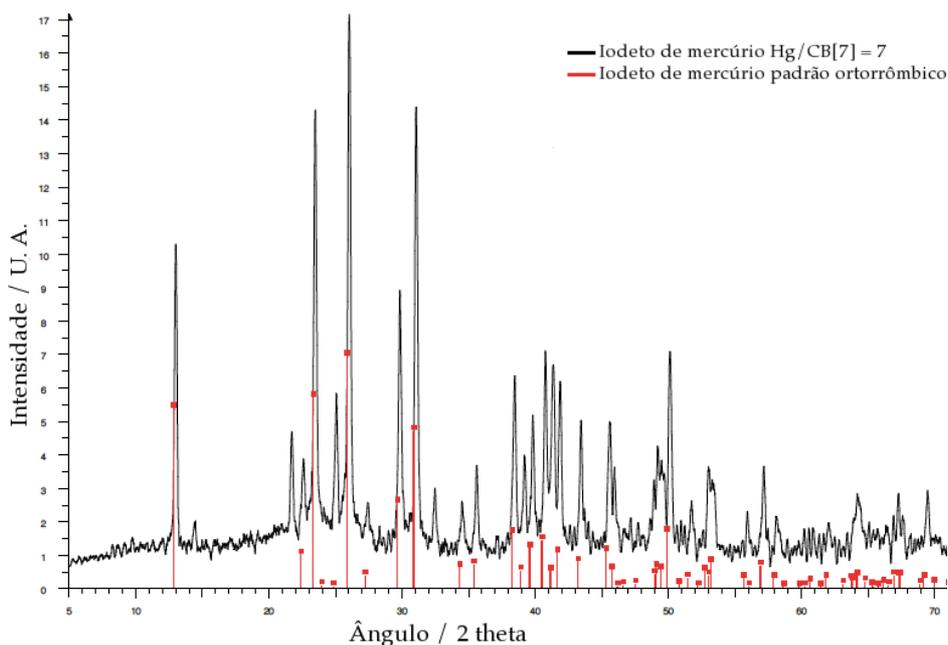


Figura 75. Comparação entre o difratograma de HgI_2 modificado com razão $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 7$ e sua fase ortorrômbica.

A cucurbit[7]urila causa uma grande perturbação, desestabilizando a estrutura do HgI_2 agindo da seguinte maneira; quando presente em pequenas quantidades, essa instabilidade traduz-se na mistura de fases e com o aumento da quantidade, as fases estruturais são praticamente extintas já que, com uma presença maior de CB[7] ocorre a formação de nanopartículas do material e perda de cristalinidade.

Ao que tudo indica essas partículas não são suficientemente estabilizadas e, na tentativa de reorganizar o sistema para uma forma mais estável ocorre a aglomeração, que para os difratogramas, é interpretada pelo grande alargamento dos principais picos do HgI_2 como pôde ser observado para amostra com razão $\text{Hg}/\text{CB}[7] = 1$.

Aumentando-se ainda mais a quantidade de $\text{CB}[7]$, não é notado novas alterações nos difratogramas e por isso não foram aqui mostrados, mas que indicam que existe um limite para a ação do macrociclo.

5 Conclusões

As cucurbiturilas provam mais uma vez, através do homólogo CB[7], a sua grande versatilidade ao serem capazes de agir como moldes e estabilizantes de nanopartículas de metais e compostos semicondutores; seu papel durante as sínteses é fundamental pois sua presença altera significativamente os produtos formados.

No sistema envolvendo prata e CB[7], as partículas apresentaram uma boa uniformidade quanto a sua forma e seu tamanho e embora o diâmetro encontrado não seja pequeno o suficiente para que ocorra a inclusão de Agnps na cavidade do macrociclo, propomos aqui uma forma diferente de estabilização que também já foi proposta por outros trabalhos, onde ocorre a formação de um anel formado por várias de suas moléculas, circundando a partícula fornecendo uma excelente estabilização ao sistema uma vez que as amostras mantiveram suas características mesmo após um bom tempo de armazenagem.

A quantidade de CB[7] nas amostras também são relevantes e podemos afirmar que em maiores proporções o macrociclo impede a formação de produtos indesejáveis como o óxido de prata; também foi possível produzir Agnps sem o uso de agentes redutores indicando que o macrociclo pode atuar como um facilitador em reações de fotorredução, apesar de o mecanismo e reprodutibilidade ainda não foram obtidos. A cucurbit[7]urila inibiu a fluorescência das Agnps o que pode dificultar sua aplicação como um sensor, mas poderia ainda ser testado futuramente como um dispositivo para SERS.

Por serem compostos parecidos esperávamos, como ocorrido, que alterações semelhantes acontecesse quando a CB[7] interferisse na síntese de PbI_2 e HgI_2 . Ambos os materiais modificados apresentaram uma mudança significativa na aparência, passando de um sólido amarelo ou vermelho para uma espécie de gel com coloração opaca próxima do verde, o que gerou um aumento nos valores de *band gap* característico da formação de nanoestruturas e através do uso do modelo da massa efetiva e das imagens obtidas do material, conseguimos configurar a estrutura formada, sendo ela formada por discos formados por duas camadas do composto, os quais teriam seu tamanho limitado pela formação de um anel do macrociclo, semelhantemente ao observado no sistema da prata, havendo assim o confinamento de carga em uma direção espacial.

Os discos formados com tamanhos menores que 10 nm em média aglomeram-se formando discos maiores, até atingirem um tamanho médio entre 30 e 35 nm, mas é importante destacar que essa aglomeração não gera uma grande partícula mas sim apenas um ajuntamento de várias estruturas pequenas, isso pode explicar a mudança profunda dos difratogramas de raios X das amostras apresentando uma ausência quase total de picos. Também não foi obtida fluorescência dos compostos o que também dificultaria sua aplicação como um ou sensor.

A quantidade de CB[7] também influencia o produto formado como pôde ser verificado nos diferentes valores de *band gap* quando era diminuída a quantidade do macrociclo na amostra, assim como os difratogramas também foram modificados.

De acordo com os resultados o mecanismo proposto para a formação de nanoestruturas de prata e dos iodetos de chumbo e de mercúrio é baseado na formação de uma anel de moléculas de CB[7] circundando a partícula, esta estrutura pode se manter estável, como no caso do sistema envolvendo a prata, como pode sofrer processos de aglomeração, formando discos maiores e mais estáveis (sistema envolvendo os iodetos metálicos) que são também separados pela CB[7], impedindo a formação de estruturas lamelares (figura 76).

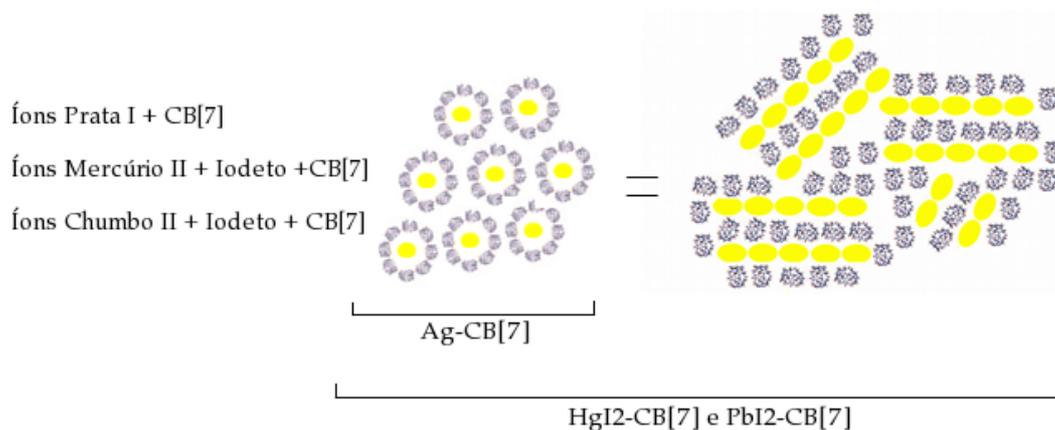


Figura 76 Mecanismo de formação de nanopartículas na presença de CB[7].

6 Referências bibliográficas

- [1] Krutyakov, Y., A.; Kudrinskiy, A., A.; Olenin, Lisichkin, G., V.; Russ. Chem. Rev. **2008**, *77*, 233.
- [2] Daniel, M-D.; Astruc, D.; Chem. Rev. **2004**, *104*, 293.
- [3] Pereira, M., K.; Ressonância de Plasmon de superfície localizado e espalhamento Raman em soluções coloidais de ouro. Dissertação de mestrado, UFRGS; Porto Alegre, **2009**.
- [4] Rocha, T., C., R.; Nanopartículas metálicas anisotrópicas: Mecanismos de formação e aplicações ópticas. Tese de doutorado, Unicamp, Campinas, **2008**.
- [5] Schmid, G.; Nanoparticles: From Theory to applications. Willey-VCH; 1ª ed. **2004**.
- [6] Horvarth, H., J. Quant. Spectr. Rad. Transfer. **2009**, *110*, 787.
- [7] Zhao, J.; Pinchuk, A., O.; McMahon, J., M.; Li, S.; Ausman, L., K.; Atkinson, A., L.; Shatz, G., C.; Acc. Chem. Res. **2008**, *41*, 1710.
- [8] Grijalva, A., S.; Herrera-Urbina, R.; Rivas-Silva, J., F.; Ávalos-Borja, M.; Castellón-Barraza, F., F.; Posada-Amarillas, A.; Physica E, **2005**, *27*, 104.
- [9] Nadeem, F.; Awan, M., S.; Leitgeb, E.; Khan, M., S.; Muhammed, S., S.; Kandus, G.; I.C.E.T. 2009, **2009**, Vol. *Unico* 482.
- [10] Barnes, W., L.; Dereux, A.; Ebbesen, T., W.; Nature, **2003**, *424*, 824.
- [11] Hutter, E.; Fendler, J., H.; Adv. Mater. **2004**, *16*, 1685.
- [12] Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L., M.; J. Mater. Chem. **2008**, *18*, 1724.
- [13] Mulvaney, P.; Langmuir, **1996**, *12*, 788.
- [14] Murray, W., A.; Barnes, W., B.; Adv. Mater. **2007**, *19*, 3771.
- [15] Chaves, C., R.; Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfato de cádmio: aplicações biomédicas. Dissertação de mestrado, UFPE, Recife, **2006**.
- [16] Scholes, G., D.; Rumbles, G.; Nature Materials, **2006**, *5*, 683.
- [17] Khirutdinov, R., F.; Russ. Chem. Rev. **1998**, *67*, 109.
- [18] Sandroff, C., J.; Hwang, D., M.; Chung, W., M.; Phys. Rev. B; **1986**, *33*, 5953.
- [19] Turkevitch, J.; Stevenson, P., C.; Hillier, J.; Discuss. Faraday. Soc. **1951**, *11*, 55.
- [20] Cushing, B., L.; Kolesnichenko, V., L.; O'Connor, C., J.; Chem. Rev. **2004**, *104*, 3893.
- [21] Gui, Z.; Fan, R.; Mo, W.; Chen, X.; Yang, L.; Hu, Y.; Mater. Res. Bull. **2003**, *38*, 169.
- [22] Chen, D.-H.; Hsieh, C.-H.; J. Mater. Chem. **2002**, *12*, 2412.
- [23] Sonodi, I.; Goia, D., V.; Matijevic, E.; J. Colloid. Interface. Sci. **2003**, *260*, 75.
- [24] Li, Q.; Wei, Y.; Mater. Res. Bull. **1998**, *33*, 779.
- [25] Diao, Y.; Walawender, W., P.; Sorensen, C., M.; Klabunde, K., J.; Ricker, T.; Chem. Mater. **2002**, *14*, 362.
- [26] Bharathi, S.; Nogami, M.; Analyst **2001**, *126*, 1919.
- [27] Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; Anal. Chem. **1995**, *67*, 22.
- [28] Anderson, M., L.; Morris, C., A.; Stroud, R., M.; Merzbacher, C., I.; Rolison, D., R.; Langmuir **1999**, *15*, 674.
- [29] Tai, Y.; Watanabe, M.; Kaneko, K.; Tanemura, S.; Miki, T.; Murakami, J.; Tajiri, K.; Adv. Mater. **2001**, *13*, 1611.
- [30] Chen, J., P.; Lee, K., M.; Sorensen, C., M.; Klabunde, K., J.; Hadjipanayis, G., C.; J. Appl. Phys. **1994**, *75*, 5876.
- [31] Lisiecki, I.; Pileni, M., P.; J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*, 3887.
- [32] O'Connor, C., J.; Seip, C., T.; Carpenter, E., E.; Li, S.; John, V., T.; Nanostruct. Mater. **1999**, *12*, 65.

- [33] Yener, D., O.; Giesche, H.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1987.
- [34] Zhang, Z., J.; Wang, Z., L.; Chakoumakos, B., C.; Yin, J.; *S. J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1800.
- [35] Mirkin, C., A.; Letsinger, R., L.; Mucic, R., C.; Storhoff, J., J.; *Nature* **1996**, *382*, 607.
- [36] Loweth, C., J.; Caldwell, W., B.; Peng, X.; Alivisatos, A., P.; Schultz, P., G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1808.
- [37] Zhang, C.; Vali, H.; Romanek, C., S.; Phelps, T., J.; Liu, S.; *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 1409.
- [38] Zhang, C.; Liu, S.; Logan, J.; Mazumder, R.; Phelps, T.; *J. Appl. Biochem. Biotechnol.* **1996**, *923*.
- [39] Zhang, C.; Liu, S.; Phelps, T., J.; Cole, D., R.; Horita, J.; Fortier, S., M.; Elless, M.; Valley, H., W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 4621.
- [40] Brause, R.; Möltgen, H.; Kleinermanns, K.; *Appl. Phys. B*, **2002**, *75*, 711.
- [41] Corma, A., Garcia, A., Montes-Navajas, P., Primo, A., Calvino, J., J.; Trasobares, S.; *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6359.
- [42] Cao, M.; Lin, J.; Yang, H.; Cao, R.; *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 5088.
- [73] Lee, T-C.; Scherman, O., A.; *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 2438.
- [44] Freeman, W., A.; Mock, W., L.; Shih, N., Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- [45] Mock, W., L.; *Top. Curr. Chem.* **1995**, *175*, 1.
- [46] Hoffmann, R.; Knoche, W.; Fenn, C.; Buschmann, H., J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1507.
- [47] Krakowiak, K. E.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S. *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 1239.
- [48] Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *41*, 275.
- [49] Demets, G., J-F.; *Quimica Nova*, **2007**, *30*, 1313.
- [50] Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844.
- [51] Hettiarachchi, G.; Nguyen, D.; Wu, J.; Lucas, D.; Ma, D.; Isaacs, L.; Briken, V.; *Plos One*; **2010**, *5*, 1.
- [52] Mock, W., L.; Shih, N., Y.; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3618.
- [53] Neugebauer, R.; Knoche, W.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *2*, 529.
- [54] Samsonenko, D., G.; Virovets, A., V.; Lipkowski, J.; Geras'ko, O., A.; Fedin, V., P.; *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 664.
- [55] Jeon, W., S.; Kim, E.; Ko, Y., H.; Hwang, I., H.; Lee, J., W.; Kim, S., Y.; Kim, H., J.; Kim, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 87.
- [56] Buschmann, H., J.; Mutihac, L.; Mutihac, R., C.; Schollmeyer, E.; *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 79.
- [57] Buschmann, H., J.; Jansen, K.; Schollmeyer, E.; *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2000**, *37*, 231.
- [58] Kellersberger, K., A.; Anderson, J., D.; Ward, S., M.; Krakowiak, K., E.; Dearden, D., V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11316.
- [59] Miyahara, Y.; Abe, K.; Inazu, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3020.
- [60] Gade, A.; Ingle, A.; Whiteley, C.; Rai, M.; *Biotechnol. Lett.* **2010**, *32*, 593.
- [61] Rai, M.; Yadav, A.; Gade, A.; *Biotechnol. Adv.* **2009**, *76*.
- [62] Zhang, G.; Wu, X.; Chen, Y.; Lin, H.; *Fibers and Polymers*, **2009**, *10*, 496.
- [63] Sato-Berrú, R.; Redón, R.; Vázquez-Olmos, A.; Saniger, J., M.; *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 376.
- [64] Campion, A.; Kambhampati, P.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 241.

- [65] Yang, K-H.; Liu, Y-C.; Hsu, T-C.; Juang, M-Y.; *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 497.
- [66] Ugocioni, J., C.; Iodeto de mercúrio para aplicação em detectores de raiadação. Dissertação de mestrado, USP, Ribeirão Preto, **2005**.
- [67] Condeles, J., F.; Filmes finos de iodeto de chumbo como detector de raios-X para imagens médicas. Tese de doutorado, USP, Ribeirão Preto, **2007**.
- [68] Coleman, C., C.; Goldwhite, H.; Tikkanen, W.; *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2794.
- [69] Munro, A., M.; Bardecker, J., A.; Liu, M., S.; Cheng, Y-J.; Niu, Y-H.; Plante, I., J-H.; Jen, A., K-J.; Ginger, D., S.; *Microchim. Acta*, **2008**, *160*, 345.
- [70] Zhang, H.; Zhang, L.; Wang, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13206.
- [71] Solomon, S., D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, V.; Rutkowsky, S., A.; Boritz, C.; Mulfingher, L.; *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 322.
- [72] Dadosh, T.; *Mat. Lett.* **2009**, *63*, 2236.
- [73] Chen, S.; Kimura, K.; *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 1169.
- [74] Zheng, J.; Nicovich, P., R.; Dickson, R., M.; *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 409.
- [75] Sarkar, A.; Hegde, S.; Mukherjee, T.; Kapoor, S.; *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 309.
- [76] Sergeev, B., M.; Sergeev, G., B.; *Colloid Journal*, **2007**, *69*, 639.
- [77] Sengupta, A.; Jiang, B.; Mandal, K., C.; Zhang, J., Z.; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 3128.
- [78] Finlayson, C., E.; Sazio, P., J., A.; *J. Phys. Appl. Phys.* **2006**, *39*, 1477.
- [79] Sandroff, C., C.; Kelty, S., P.; Hwang, D., M.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1986.
- [80] Flahaut, E.; Sloan, J.; Friedrichs, S.; Kirkland, A., I.; Coleman, K., S.; Williams, V., C.; Hanson, N.; Hutchinson, J., L.; Green, M, L., H.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2059.
- [81] Scaiffe, C., W., J.; Cavoli, R., S.; Blanton, T., N.; Dorse, M., D.; Sever, B., R.; Willis, W., S., Suib, S., L.; *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 777.
- [82] Baltog, I.; Baibarac, M.; Lefrant, S.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 1.
- [83] Bloch, P., D.; Hodby, J., W.; Schwab, C.; Stacey, D., W.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1978**, *11*, 2579.
- [84] Micic, O., I.; Nenadovic, M., T.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1295.
- [85] Selmarten, D.; Jones, M.; Yu, P.; Nedeljkovic, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15927.
- [86] Nedeljkovic, J.; Comor, M., I.; Rajh, T.; Micic, O., I.; *Mat. Science Forum* **1996**, *214*, 41.

Apêndices

A Lista de abreviaturas

Cucurbiturila	CB
Cucurbit[7]urila	CB[7]
Nanopartículas de prata	Agnps
Microscopia eletrônica de transmissão	M.E.T.
Microscopia eletrônica de varredura	M.E.V.
Microscopia de força atômica	M.F.A.
Unidades Arbitrária	U.A.
Nanômetro	nm

B Lista de figuras

Figura 1. Representação adaptada da referência 3 dos níveis energéticos de diferentes arranjos de acordo com o número de átomos envolvido; em preto estados ocupados e em cinza desocupados.	8
Figura 2. Representação(adaptada da referência 3) dos níveis energéticos de diferentes arranjos de semicondutores de acordo com o número de átomos envolvido; em preto estados ocupados e em cinza desocupados.	9
Figura 3. Polarização da superfície de uma partícula com diâmetro menor que o comprimento de luz incidente; extraída da referência 3.	12
Figura 4. Densidade de estados para um sólido infinito (adaptada da referência 5).	13
Figura 5. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em um direção(adaptada da referência 5).	14
Figura 6. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em duas direções (adaptada da referência 5).	15
Figura 7. Densidade de estados para um sólido com restrição de tamanho em todas as direções (adaptada da referência 5).	16
Figura 8. Formação de um éxciton, o par elétron-buraco (adaptada da referência 15).	18
Figura 9. Suspensões coloidais de ouro obtidas por Corma ao reduzir o metal na presença de cucurbiturila (direita) e na sua ausência (esquerda).	20
Figura 10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de Aunps produzidas na presença de cucurbiturilas (extraída da referência 41).	21
Figura 11. Esquema simplificado da síntese de cucurbiturilas.	22
Figura 12. Estruturas mais comuns da família das cucurbiturilas respectivamente CB[5], CB[6], e CB[7]	23
Figura 13. Cálculo aproximado da barreira energética oferecida por moléculas de CB[n] quando uma nanopartícula de ouro é aproximada.	25
Figura 14. Representação da estrutura de iodetos de metais pesados.	28
Figura 15. Esquema da rota sintética da cucurbit[7]urila.	35
Figura 16. Fotografia com algumas amostras de prata. Da esquerda para direita tem a amostra ausente de CB[7] seguida por amostras com razões Ag/CB[7] igual a 4, 2, 1, 0,5 e 0,25.	38
Figura 17. Espectros eletrônicos dos produtos da redução da prata com e sem cucurbiturila.	41
Figura 18. Espectros eletrônicos de uma mesma amostra de Agnps com cucurbiturila instantes e um mês a síntese.	42
Figura 19. Espectro eletrônico de nanopartículas de prata sintetizadas com razão Ag/CB[7] igual ou maior que 1.	42
Figura 20. Relação entre o tamanho e a posição do pico de absorvância para nanopartículas de prata em água.	44
Figura 21. Relação entre o tamanho e a largura à meia altura da banda de plasmon para nanopartículas de prata em água e etilenoglicol.	44
Figura 22. Espectro eletrônico de nanopartículas de prata sintetizadas com razão Ag/CB[7] igual ou menor que 1.	46
Figura 23. Visão ampla de uma amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1.	49
Figura 23. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.	50
Figura 24. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.	50

Figura 25. Visão detalhada da amostra de Agnps com razão Ag/CB[7] = 1; magnitude de 800.000 vezes.	51
Figura 27. Visão ampla da amostra de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese.	51
Figura 28. Visão detalhada de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese; magnitude 600.000 vezes.	52
Figura 29. Visão detalhada de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese; magnitude 600.000 vezes.	52
Figura 30. Visão detalhada de Agnps com Ag/CB[7] = 1um mês após a síntese; magnitude 800.000 vezes.	53
Figura 31. Representação de uma Agnp circundada por várias moléculas de CB[7].	53
Figura 32. Visão detalhada de duas Agnps que podem estar circundadas por moléculas de CB[7]; magnitude 800.000 vezes.	54
Figura 33. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps um dia após a síntese.	55
Figura 34. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps um mês após a síntese.	55
Figura 35. Imagem obtida com sucesso por M.F.A. , com perfeita visualização das partículas.	56
Figura 36. Gráfico com a distribuição de tamanho das Agnps obtida pelos dados de M.F.A.	57
Figura 37. Espectros Raman de CB[7] puro e nanopartículas de prata.	58
Figura 38. Difrátogramas de amostras de Agnps-CB[7] em várias razões estequiométricas.	61
Figura 39. Valores relativos entre os picos de Ag ₂ O e Ag ⁰ para as amostras de Agnps	63
Figura 40. Reações da fotorredução de prata em álcool.	65
Figura 41. Espectros eletrônicos da reação de fotorredução de prata na presença de CB[7].	66
Figura 42. Fotografia de PbI ₂ puro (esquerda) e sintetizado na presença de CB[7]no meio reacional.	67
Figura 43. Espectros eletrônicos de PbI ₂ puro e modificado com CB[7].	69
Figura 44. Espectros eletrônicos de amostras de PbI ₂ sintetizados na presença de CB[7].	71
Figura 45. Espectro da espectroscopia de raios X de uma amostra de PbI ₂ sintetizado na presença de CB[7].	72
Figura 46. Imagem de uma das estruturas do PbI ₂ sintetizado na presença de CB[7] em razões equimolares.	73
Figura 47. Imagem de uma das estruturas do PbI ₂ sintetizado na presença de CB[7] em razões equimolares.	74
Figura 48. Imagem de partículas de PbI ₂ aglomeradas.	75
Figura 49. Imagem de algumas partículas de PbI ₂ desgrudadas do material.	75
Figura 50. Imagem ampla de uma amostra de PbI ₂ sintetizado com razão Pb/CB[7] = 1 obtida por M.F.A.	76
Figura 51. Imagem ampliada obtida a partir da figura anterior.	77
Figura 52. Imagem de uma camada formada por PbI ₂ sintetizado na presença de CB[7].	78
Figura 53. Gráfico com a distribuição de tamanho dos discos de PbI ₂ obtida pelos dados de M.F.A	78
Figura 54. Imagem obtida por M.E.T. de uma amostra de iodeto de chumbo com Pb/CB[7] igual a 1.	79
Figura 55. Nanopartículas de PbI ₂ se aglomerando.	80
Figura 56. Imagem de M.E.T. que mostra o processo de formação dos discos de PbI ₂ .	80
Figura 57. Nanopartículas de PbI ₂ isoladas.	81
Figura 57. Gráfico com a distribuição de tamanhos das partículas de PbI ₂ das imagens obtidas por M.E.T.	81

Figura 58. Difractogramas PBI2 puro e sintetizado na presença de CB[7] com razão molar igual a 1.	83
Figura 59. Difractogramas de PbI2 sintetizado com várias razões molares Pb/CB[7] comparados com o PbI2 puro.	84
Figura 60. Fotografia de HgI2 puro (esquerda) e sintetizado na presença de CB[7] no meio reacional.	86
Figura 61. Espectros eletrônicos de HgI2 puro e modificado com CB[7].	88
Figura 62. Espectros eletrônicos de amostras de HgI2 sintetizados na presença de CB[7].	90
Figura 63. Imagem de HgI2 sintetizado com CB[7] numa razão molar igual a 1.	91
Figura 64. Imagem detalhada de HgI2 sintetizado com CB[7] numa razão molar igual a 1.	92
Figura 65. Distribuição de tamanhos dos discos de HgI2 observados nas imagens da M.F.A.	92
Figura 66. Imagem ampla de HgI2 sintetizado com CB[7].	93
Figura 67. Imagem obtida por M.E.T. De HgI2 sintetizado na presença de CB[7].	94
Figura 68. Imagens detalhada feita por M.E.T. De HgI2-CB[7].	96
Figura 69. Imagens de nanopartículas de HgI2 obtida por M.E.T..	96
Figura 70. Gráfico da distribuição de tamanho das partículas de HgI2 observadas pelas imagens de M.E.T..	95
Figura 71. Difractogramas de HgI2 puro e sintetizado na presença de CB[7].	97
Figura 72. Difractogramas do sistema HgI2-CB[7] sintetizado em várias proporções.	98
Figura 73. Comparação entre o difratograma de HgI2 puro e sua fase tetragonal.	99
Figura 74. Comparação entre o difratograma de HgI2 modificado com razão Hg/CB[7] = 7 e sua fase tetragonal.	100
Figura 75. Comparação entre o difratograma de HgI2 modificado com razão Hg/CB[7] = 7 e sua fase ortorrômbica.	100
Figura 76 Mecanismo de formação de nanopartículas na presença de CB[7].	103

C Lista de tabelas

Tabela 1. Valores do raio de Bohr para alguns semicondutores.	12
Tabela 2 Parâmetros físicos e estruturais das cucurbit[n]urilas; h indica a altura da molécula; w, o diâmetro do portal carbonílico e a, o diâmetro da cavidade	19
Tabela 3. Relação de solventes e reagentes utilizados.	26
Tabela 4. Proporções em mol utilizadas nas sínteses de Agnps na presença de CB[7]	28
Tabela 5. Proporções em mol utilizadas nas sínteses de iodetos metálicos na presença de CB[7].	29
Tabela 6. Valores do tamanho estimado das Agnps com base em resultados teóricos	39
Tabela 7. Valores do tamanho estimado das Agnps com base em resultados teóricos	40

D Reagentes - Dados complementares

Acetona: (C_3H_6O); massa molar: $58,08 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: -94°C ; ponto de ebulição (760 mmHg): $56,5^\circ\text{C}$; $_{25}d^{25}$: $0,788 \text{ g.cm}^{-3}$. Miscível com água, álcool, DMF, clorofórmio, éter e outros hidrocarbonetos. altamente irritante para olhos, nariz, garganta e mucosas; Se inalado pode causar dificuldade respiratória e posterior perda de consciência; LD_{50} oral (ratos) = 3 g/kg

Ácido Sulfúrico: (H_2SO_4); massa molar: $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de ebulição: 290°C ; d: $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$. Grande afinidade com água, miscível com álcool e com água. Causa queimaduras na pele e nos olhos com o contato direto; Irritante para olhos, nariz e garganta; os vapores causam sérias dificuldades respiratórias; LD_{50} oral (ratos) = $2,1 \text{ g/kg}$ com solução 25%.

Etanol: (C_2H_6O); massa molar: $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: $-114,3^\circ\text{C}$; ponto de ebulição (760 mmHg): $78,4^\circ\text{C}$; $_{4}d^{-20}$: $0,789 \text{ g.cm}^{-3}$. Miscível em água e em vários líquidos orgânicos. Altamente inflamável; Irritante para a pele e para os olhos; Altas concentrações causam náuseas e vômitos. LD_{50} oral (ratos) = $10,3 \text{ g/kg}$

Formaldeído: (CH_2O); massa molar: $30,03 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: -92°C ; ponto de ebulição (760 mmHg): $-19,5^\circ\text{C}$; ignição espontânea: 300°C ; d (ar = 1,0): 1,067; $_{4}d^{-20}$: $0,815 \text{ g/cm}^3$. Solúvel em água, álcool e éter. O formol é tóxico quando ingerido, inalado ou quando entra em contato com a pele, por via intravenosa, intraperitoneal ou subcutânea. Em concentrações de 20 ppm (partes por milhão) no ar causa rapidamente irritação nos olhos. Sob a forma de gás é mais perigoso do que em estado de vapor. LD_{50} oral (ratos) = $42,5 \text{ mg/kg}$.

Borohidreto de sódio: ($NaBH_4$); massa molar: $37,84 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de ebulição: 400°C ; decompõe quando em contato com água. Corrosivo causa queimaduras na pele e nos olhos. Ld_{50} oral (ratos) = 162 mg/kg .

Cloreto de mercúrio: ($HgCl_2$); massa molar: $271,5 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: 276°C ; solúvel em água etanol, éter dietílico. Carcinogênico; causa danos neurológicos, aos olhos e ao sistema reprodutor. LD_{50} oral (ratos) = 1 mg/kg .

Cucurbit[7]urila: (); massa molar: 1136 g.mol^{-1} ; ponto de fusão: ligeiramente solúvel em água, praticamente insolúvel em metanol, etanol e acetona. Apenas em doses altíssimas pode causar danos ao aparelho digestivo. LC_{50} (células hepáticas) < 620 mg/Kg .

Glicolurila: ($C_4H_6N_4O_2$); massa molar: $142,12 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: acima de 300°C ; solubilidade em água: 2 g/L . Pode causar irritação aos olhos e pele; as propriedades toxicológicas ainda não foram totalmente investigadas.

Iodeto de potássio: (KI); massa molar: 166 g.mol^{-1} ; ponto de fusão: 680°C . Solubilidade em água: 140 g/100g , solúvel em etanol, pouco solúvel em éter etílico e amônia. Pode causar irritação ao trato respiratório e ao trato gastrointestinal. LD_{50} oral (ratos) = 2779 mg/Kg .

Nitrato de chumbo: ($Pb(NO_3)_2$); massa molar: $331,2 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: 470°C . Solubilidade em água: 1 g/2mL , solúvel em etanol e metanol. Tóxico aos rins, sistema reprodutor, e sistema nervoso. LD_{50} intravenosa (ratos) = 93 mg/kg .

Nitrato de prata: ($AgNO_3$); massa molar: $169,87 \text{ g.mol}^{-1}$; ponto de fusão: 212°C . Muito solúvel em água, ligeiramente solúvel em acetona e éter dietílico. Causa irritações às mucosas, pele e olhos. LD_{50} oral (ratos) = 50 mg/kg .

Fontes Bibliográficas

The Merck Index; Merck & Co. Inc. 10^o ed. 1983.

<http://www.msds.com>; pesquisas realizadas durante os dias 30/05/2010 e 01/06/2010.

E - Súmula curricular

Érick Matheus Smaniotto dos Santos

Brasileiro, natural de São Paulo, SP, nascido no dia 02 de Outubro de 1986, solteiro, portador da carteira de identidade 40344512-7 SSP, inscrito no Cadastro de Pessoas Físicas do ministério da Fazenda sob o nº: 331521788-24. Residente e domiciliado em Ribeirão Preto, SP, na Rua Barão do Amazonas, 595, apto 1001, Centro, CEP: 14051-150.

Formação:

- ✓ Ensino Médio: Colégio XV de Abril, Jales-SP. 200-2002.
- ✓ Graduação em Licenciatura em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - SP. 2003-3007.

Trabalhos e resumos publicados em anais de congressos:

- ✓ Lima, S. M.; Demets, G. J-F.; Santos, E. M. S.; Dias, L. G.. Estudo dos modos vibracionais da cucurbit[6]urila. 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.
- ✓ Santos, E. M. S.; Demets, G. J-F.. Band Gap Blue Shift in Stacked Hybrid Nanostructures of Cucurbit[7]uril and PbI₂. First International Conference on Cucurbiturils, 2009, Pohang.
- ✓ Santos, E. M. S.; Demets, G. J-F.. Cucurbit[7]uril-Moded Silver nanoparticles synthesis. Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu.
- ✓ Santos, E. M. S.; Demets, G. J-F.. Estudos mecanísticos da formação de caviplexos de cucurbit[6]urila e compostos aromatizantes por espectroscopia UV-Vis. Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2006, São Paulo.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)