4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Ligante (Na₂EDTA·2H₂O)

Para fins de comparação com os dados experimentais do complexo, foram realizadas análises espectroscópicas UV-Vis, de infravermelho e Raman, além de cálculos teóricos DFT, do ligante puro, que serão discutidos a seguir.

4.1.1 Espectroscopia de Absorção UV-Visível

O espectro UV-Vis do EDTA puro não apresenta nenhuma banda na região entre 400 e 700 nm. Apenas próximo a 200 nm, observa-se um ombro proveniente das transferências de carga internas da molécula (banda intra-ligante). O espectro pode ser visualizado na Figura 18.



Figura 18: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10⁻³ mol L⁻¹ do ligante Na₂EDTA·2H₂O.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional – Infravermelho e Raman

Infravermelho

O espectro de infravermelho do ligante Na₂EDTA·2H₂O é apresentado na Figura 19, com as principais bandas analisadas assinaladas, seguido de uma listagem completa com todas as absorções deste ligante.



Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante Na2EDTA·2H2O.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

IV: 3958 (mf), 3918 (mf), 3827 (mf), 3803 (mf), 3523 (F), 3388 (F), 3317 (o), 3028 (F), 3006 (o), 2978 (o), 2783 (m), 2732 (o), 2659 (mf), 2627 (mf), 2586 (f), 2553 (o), 2527 (o), 2452 (mf), 2402 (mf), 2284 (mf), 1673 (F), 1627 (MF), 1476 (F), 1395 (MF), 1361 (MF), 1316 (MF), 1291 (F), 1224 (m), 1193 (m), 1054 (m), 1019 (m), 957 (m), 941 (m), 920 (m), 900 (m), 816 (m), 709 (F), 652 (m), 609 (o), 549 (m), 493 (f).

Este sal ácido, como foi visto na Seção 1 (Introdução), possui quatro grupos carboxílicos que, no estado sólido, estariam dois na forma protonada e dois desprotonados. Porém, a partir do espectro de infravermelho, é possível observar dados bem interessantes, como a presença de uma forte banda em 1361 cm⁻¹, que é atribuída à deformação angular $\delta(NH^+)$. Isto mostra que, também no estado sólido, o composto se apresenta, pelo menos parcialmente, como duplo *zwitterion*.

As intensas absorções observadas em 1627 e 1476 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, aos modos assimétrico e simétrico de deformação axial v(COO⁻) e possuem entre si uma diferença de 151 cm⁻¹, a qual é característica de grupos carboxílicos iônicos, isto é, desprotonados. Já as bandas observadas em 1673 e 1395 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais v(C=O) e v(C– O) do grupo –COOH protonado, mostrando que, apesar de verificarmos a presença de duplos *zwitterions* no sólido, certa parte dos grupos carboxílicos ainda mantém o próton ligado. Neste caso, a diferença é de 278 cm⁻¹.

As várias bandas observadas na região situada entre 3028 e 2900 cm⁻¹ são ocasionadas por deformações axiais v(C–H) provenientes dos grupos CH₂. As deformações axiais do tipo v(C–C) apresentam frequências vibracionais entre 960 e 920 cm⁻¹. Já em 1055 e 1019 cm⁻¹, verificamos a deformações axiais assimétricas dos grupos v[N(–CH₂–)₃] das aminas terciárias. Em números de onda maiores, entre 3523 e 3317 cm⁻¹, podemos visualizar fortes e largas bandas que, por sua vez, são devidas aos estiramentos v(O–H) das águas de hidratação presentes no composto.

Raman

Na Figura 20, pode ser visualizado o espectro Raman de $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ com algumas vibrações identificadas, seguido de uma listagem completa das bandas.



Figura 20: Espectro Raman do ligante Na2EDTA·2H2O sólido; frequência de excitação: 514 nm.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

RAMAN: 140 (F); 157 (m); 182 (o); 215 (f), 233(f), 304 (mf), 347(f), 464 (f), 481 (f), 489 (o), 616 (f), 704 (f), 901 (m), 918 (m), 944 (o), 960 (m), 992 (f), 1045 (f), 1082 (f), 1107 (m), 1137 (f), 1229 (f), 1270 (f), 1324 (F), 1353 (f), 1381 (o), 1401 (F), 1431 (m), 1472 (F), 1594 (mf), 1608 (o), 1658 (f), 1676 (o), 2884 (mf), 2911 (f), 2961 (MF), 2978 (MF), 2987 (o), 3003 (F), 3021 (m), 3389 (mf).

Através do espectro Raman, podemos perceber, como esperado, diversas bandas coerentes com o infravermelho. Na região de 2884 até 3021 cm⁻¹, temos os estiramentos v(C–H) dos grupos CH₂ alifáticos. A pequena banda em 3389 cm⁻¹ corresponde à deformação v(O–H) das águas de hidratação e outra, em 1608 cm⁻¹, é ocasionada pela deformação angular δ (H–O–H). Cabe comentar que as bandas da água são sempre de muito baixa intensidade, uma vez que este solvente é um espalhador Raman extremamente fraco.

A deformação axial assimétrica v(COO⁻) está ausente no espectro Raman. A deformação axial simétrica v(COO⁻), por sua vez, é observada em 1472 cm⁻¹. Já a deformação axial v(C=O) do grupo carboxílico protonado pode ser observada, como uma banda pequena, em 1676 cm⁻¹.

A banda em 1361 cm⁻¹, característica da deformação $\delta(NH^+)$, também esta ausente no Raman e, novamente, as bandas da região entre 900 e 1137 cm⁻¹ são provenientes de estiramentos do tipo v(C–C) e v(C–N).

4.1.3 Cálculo de Modelagem Computacional

O ligante EDTA já é conhecido na literatura, assim como sua estrutura. Porém, com o objetivo de melhor atribuir as frequências decorrentes dos dados espectroscópicos, foram feitos um cálculos teóricos baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para este composto em fase gás com seus dois isômeros: estando os 2 prótons nos carboxilatos e com os prótons nas aminas.

Na Figura 21, encontram-se as estruturas otimizadas a partir dos cálculos teóricos, seguida de tabelas com distâncias (Tabela 2) e ângulos (Tabela 3) de ligação, além de uma tabela (Tabela 4) comparativa com as frequências calculadas e os valores experimentais encontrados.



Figura 21: Estrutura otimizada para o ligante H_2EDTA^{2-} em fase gás (A) protonado nos carboxilatos e (B) protonado nas aminas.

	Distâncias Interatômicas (Å)		
	Protonado nos Carboxilatos Aminas		
C(1)–C(2)	1,55	1,51	
N(11)–C(1)	1,48	1,48	
N(11)–C(3)	1,46	1,49	
N(11)–C(4)	1,48	1,50	
N(12)–C(2)	1,47	1,48	
N(12)–C(5)	1,45	1,48	
N(12)–C(6)	1,48	1,50	
C(3)–C(7)	1,56	1,55	
C(4)–C(8)	1,49	1,54	
C(5)–C(9)	1,49	1,54	
C(6)–C(10)	1,56	1,54	
C(7)–O(13)	1,24	1,25	
C(7)–O(14)	1,41	1,30	
C(8)–O(15)	1,29	1,27	
C(8)–O(16)	1,27	1,28	
C(9)–O(17)	1,27	1,28	
C(9)–O(18)	1,29	1,27	
C(10)–O(19)	1,24	1,31	
C(10)–O(20)	1,41	1,25	

	Ângulos (º)		
	Protonado nos carboxilatos	Protonado nas Aminas	
C(1)–N(11)–C(3)	113,87	114,70	
C(1)–N(11)–C(4)	113,07	115,50	
C(3)–N(11)–C(4)	113,77	110,97	
C(2)–N(12)–C(5)	115,66	112,34	
C(2)-N(12)-C(6)	116,83	113,75	
C(5)-N(12)-C(6)	116,91	113,83	
C(3)–C(7)–O(13)	130,28	111,93	
C(3)-C(7)-O(14)	110,65	118,64	
C(4)–C(8)–O(15)	119,06	119,31	
C(4)-C(8)-O(16)	114,00	111,80	
C(5)–C(9)–O(17)	114,42	113,18	
C(5)-C(9)-O(18)	118,64	117,22	
C(6)–C(10)–O(19)	130,28	119,11	
C(6)-C(10)-O(20)	110,60	111,08	
O(13)-C(7)-O(14)	119,02	129,43	
O(15)-C(8)-O(16)	126,79	128,79	
O(17)–C(9)–O(18)	126,77	129,59	
O(19)–C(10)–O(20)	119,09	128,51	

Tabela 3: Principais ângulos de ligação calculados para o ligante H_2EDTA^{2-}

Como o calculo teórico é feito baseado na hipótese de uma única molécula em seu estado gasoso, não foi possível verificar as informações correspondentes as duas moléculas de água de hidratação presentes na estrutura. Assim, na Tabela 4, segue uma comparação entre os valores das frequências vibracionais calculados e aqueles obtidos de forma experimental, para os principais grupos. Observandoos é possível concluir que a espécie que esta com o próton nos grupos amino é a que existe em maior quantidade na amostra, devido à maior concordância entre os valores teóricos e experimentais encontrados, em relação aos valores para a espécie com a protonação ocorrendo nos carboxilatos.

Modo	Valor Experimental (cm ⁻¹)		Valor Calcu	lculado (cm ⁻¹)	
Vibracional	IV	RAMAN	Protonado nos Carboxilatos	Protonado nas Aminas	
ν(С–Н)	3006, 2978	3003, 2978	3008, 2987	3026, 2989	
v(C=O) de – COOH	1673	1672	1681	1682	
v(C–O) de – COOH	1395	1401	1249	-	
$\delta(NH^{*})$	1361	-	-	1484	
v(COO ⁻) _{ass}	1627	-	1588	1625	
v(COO ⁻) _{sim}	1476	1472	1273	1268	
v(C–N)	1055 1019	1046 -	1133 1097	1008 972	

Tabela 4: Principais frequências vibracionais experimentais e calculadas para o ligante H₂EDTA²⁻

Nota-se que em alguns grupos o valor experimental e o valor calculado encontrado estão discrepantes. Isso ocorre devido a possíveis interações intermoleculares que venham a ocorrer por meio desses grupos e que não são consideradas no cálculo.

4.2 Caracterização do Complexo [Cr(HEDTA)(H₂O)]

Para a caracterização do complexo obtido, foi feita análise elementar (CHN e AAS), por espectroscopias de Infravermelho, Raman e UV-Vis e, por fim, um estudo teórico por DFT.

4.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-Visível

Ao analisarmos um espectro de absorção de um complexo de metal de transição, nos concentramos principalmente na região visível, pois é justamente nessa região que verificamos as transições ocorridas entre orbitais d e que, por sua vez, têm relação direta com a simetria do campo ligante, o tipo de átomos doadores coordenados ao metal e com a respectiva coloração apresentada pelo composto. Ou seja, quando um íon de metal de transição está sob influência de um campo externo (por exemplo, o campo induzido pela presença dos ligantes), ocorre uma quebra na degenerescência dos seus orbitais d e, para as simetrias tetraédrica e octaédrica, há a formação de dois subgrupos de orbitais: um triplamente degenerado que chamamos de orbitais t_2 (para campo tetraédrico) e t_{2g} (para campo octaédrico); e outro duplamente degenerado, denominado orbitais e (para campo tetraédrico) e e_g (para campo octaédrico). A diferença Δ entre os dois níveis de orbitais dar-se-á de acordo com o ligante coordenado, ou seja, ligantes que possuem o que chamamos de campo forte exercem um forte influência sobre a energia relativa dos orbitais d, aumentando o desdobramento entre os dois níveis. Assim também, ligantes considerados de campo fraco são aqueles que pouco influenciam essa energia, levando a um desdobramento Δ menor. Deste modo, a energia necessária para elevar um elétron ao estado de maior energia dependerá do respectivo valor de Δ .⁶⁴ Um esquema dessa quebra da degenerescência orbital é mostrado na Figura 22.



Figura 22: Esquema da quebra da degenerescência dos orbitais d e formação dos subgrupos t_{2g} e e_g , para um complexo de simetria octaédrica.

Portanto, complexos formados por ligantes de campo fraco apresentam uma absorção em comprimentos de onda maior, próximo ao infravermelho. Como a cor que observamos é sempre a complementar da absorvida, esses complexos apresentam coloração verde ou azul. Assim, de modo contrário, os complexos com ligantes de campo forte absorvem em menores comprimentos de onda, e sua coloração irá passando para o violeta, vermelho, laranja e amarelo.

Após estas considerações de cunho teórico, são mostrados, nas Figuras 23 e 24, os respectivos espectros UV-Vis de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, que foi utilizado como sal de partida na síntese do complexo CrEDTA, e do próprio [Cr(HEDTA)(H₂O)].



Figura 23: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10^{-3} mol L⁻¹ de CrCl₃·6H₂O. Os máximos de absorção estão centrados, segundo a ordem crescente de energia, em 576, 415 e 260 nm.

A solução preparada a partir do sal $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ possui apenas dois tipos de ligante que podem participar da esfera de coordenação: o Cl^- e a água. Estes, por sua vez, são ligantes classificados como sendo de campo fraco, segundo a série espectroquímica de Tsuchida, justificando assim a coloração verde escura apresentada pela solução. Analisando o espectro de UV-Vis (Figura 23), vemos que a banda característica das transições *d-d* está centrada em 576 nm e, sabendo que o EDTA é um ligante de campo mais forte, espera-se que ao complexar-se com cromo ocorra um deslocamento para menores comprimentos de onda.

De fato, quando o quelante hexadentado EDTA começou a complexar o metal, foi visível a mudança na coloração da solução, inicialmente para um tom azul profundo e, depois, para sua coloração final, que é um violeta escuro. Assim, conforme esperado, o espectro de absorção de [Cr(HEDTA)(H₂O)] (Figura 24) mostra um deslocamento para menores comprimentos de onda nas bandas *d-d* de menor energia, que têm seus máximos centrados em 542 ($\varepsilon = 110 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 392 (35 Lmol⁻¹ cm⁻¹) nm. Em contrapartida, a banda mais energética, registrada em 300 (690 Lmol⁻¹ cm⁻¹) nm, se desloca para maiores comprimentos de onda. Isto está de acordo com dados da literatura para o complexo em questão.^{12,15,65}



Figura 24: Espectro UV-Vis de uma solução aquosa 10⁻³ mol L⁻¹ de [Cr(HEDTA)(H₂O)].

4.2.2 Espectroscopia Vibracional

Infravermelho

De acordo com dados da literatura, o complexo sintetizado neste trabalho possui a fórmula [Cr(HEDTA)(H₂O)], ou seja, o metal está coordenado por três grupos carboxilato, dois nitrogênios dos grupos amino e uma molécula de água.

Comparando o espectro IV obtido para o complexo com o espectro do ligante puro, verificamos que várias bandas foram deslocadas. A Figura 25 mostra espectro de absorção no infravermelho de [Cr(HEDTA)(H₂O)], seguido de uma listagem com todas as bandas encontradas.



Figura 25: Espectro de infravermelho do complexo cristalino [Cr(HEDTA)(H₂O)].

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

IV: 3391 (m), 3234 (m), 3098 (m), 3004 (m), 2983 (o), 2960 (m), 2943 (m), 2613 (mf), 2531 (mf), 2400 (o), 1743 (F), 1691 (F), 1647 (MF), 1464 (f), 1434 (f), 1413 (f) 1354 (F), 1324 (o), 1278 (m), 1255 (o), 1240 (o), 1200 (F), 1159 (o), 1093 (m), 1073 (o), 1043 (mf), 1017 (mf), 990 (mf), 961 (f), 931 (m), 899 (o), 869 (f), 807 (f), 759 (o), 732 (f), 698 (f), 642 (f), 607 (mf), 586 (mf), 550 (f), 528 (mf), 492 (f).

A frequência para o estiramento assimétrico v(COO⁻), que antes aparecia em 1627 cm⁻¹, agora é observada em 1647 cm⁻¹, o que é característico dos grupos

carboxilato do EDTA coordenados.⁶⁶ A banda presente em 1743 cm⁻¹, por outro lado, caracteriza a existência de um grupo carboxílico livre, ainda protonado, ou seja, refere-se ao estiramento v(C=O) + δ (C–O–H) do quarto grupo carboxílico do EDTA que não se ligou ao cromo(III), reforçando a proposta de uma coordenação pentadentada. Já o estiramento simétrico v(COO⁻), observado no espectro do ligante em 1476 cm⁻¹, foi deslocado para 1350 cm⁻¹.

A banda em 1361 cm⁻¹, referente à deformação $\delta(N-H^+)$, está ausente no espectro do complexo, o que evidencia a inexistência deste grupo em função de sua desprotonação e subsequente coordenação dos átomos de nitrogênio ao metal.

Entre 1160 e 900 cm⁻¹, verificamos novamente os estiramentos v(C–C) e v(C–N), porém com intensidades bem menores. Em maiores números de onda, são observadas largas bandas centradas em 3392 e 3250 cm⁻¹, provenientes dos modos de estiramento v(O–H) da água coordenada.

Finalmente, em 3004, 2960 e 2943 cm⁻¹ aparecem as deformações axiais do tipo v(C-H), características dos grupos metilênicos presentes no ligante.

A seguir, na figura 26 encontram-se os espectros de Infravermelho do ligante e do complexo dispostos em um mesmo gráfico em nível comparativo.



Figura 26: Comparação entre os espectros de Infravermelho do ligante e do complexo.

Raman

Semelhantemente ao observado no infravermelho, também visualizamos, no espectro Raman do complexo (Figura 26), as bandas em 1650 e 1355 cm⁻¹, associadas às deformações assimétrica e simétrica v(COO⁻), respectivamente, dos grupos carboxilato coordenados. Também foi observada uma banda de baixa intensidade em 1746 cm⁻¹, que caracteriza a deformação v(C=O) + δ (C–O–H) do grupo carboxílico livre, protonado.



Figura 27: Espectro Raman do complexo [Cr(HEDTA)(H₂O)]; frequência de excitação: 514 nm.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

RAMAN: 173 (f), 219 (f), 266 (m), 399 (m), 457 (m), 488 (m), 524 (mf), 557 (m), 581 (o), 605 (mf), 922 (m), 1090 (f), 1275 (o), 1315 (F), 1355 (m), 1430 (f), 1466 (f), 1650 (F), 1746 (f), 2860 (mf), 2912 (o), 2947 (o), 2961 (MF), 2995 (o).

Na região entre 2860 e 2995 cm⁻¹, temos os estiramentos v(C–H) e em 922 e 1090 cm⁻¹, os modos v(C–C) e v(C–N), respectivamente.

As bandas de média intensidade em 266 e 399 cm⁻¹, ausentes no espectro do ligante, foram atribuídas, respectivamente, aos estiramentos v(Cr–O) e v(Cr–N) decorrentes da interação do cromo com EDTA na esfera de coordenação do metal. Já as absorções em 457, 488 e 557 cm⁻¹ são características da água que ocupa a sexta posição de coordenação e foram assinaladas, respectivamente, aos modos $\delta_{twisting}$ (Cr–OH₂), v(Cr–OH₂) e $\delta_{wagging}$ (Cr–OH₂).

Na figura 28 verificam-se os espectros Raman do ligante e do complexo plotados em um mesmo gráfico em nível comparativo.



Figura 28: Comparação entre os espectros Raman do ligante e do complexo.

4.2.3 Cálculo de Modelagem Computacional

A estrutura otimizada para o complexo em fase gás pode ser visualizada, em dois formatos diferentes para auxiliar na compreensão da conformação, na Figura 27. A seguir, tabelas com os dados das principais distâncias (Tabela 5) e ângulos de ligação (Tabela 6) calculados, acompanhados de valores obtidos na literatura através de difração de raios X para o referido composto.⁶⁷



Figura 29: Estrutura otimizada para o complexo $[Cr(HEDTA)(H_2O)]$ em fase gás. A) na forma de bolas e B) em bastão, com principais átomos identificados.

	Distâncias interatômicas calculadas	Distâncias encontradas na literatura ⁶⁷
	(Å)	
Cr–N(1)	2,07	2,04
Cr–N(2)	2,20	2,14
Cr–O(3)	1,94	1,93
Cr–O(4)	1,92	1,94
Cr–O(5)	1,95	1,98
Cr–O(6)	2,06	2,00
N(1)–C(7)	1,53	1,52
N(2)–C(8)	1,50	1,49
C(7)–C(8)	1,52	1,52
O(3)–C(13)	1,34	1,31
C(13)–O(17)	1,24	1,23
O(4)–C(10)	1,34	1,30
C(10)–O(18)	1,23	1,22
O(5)–C(12)	1,34	1,30
C(12)–O(19)	1,24	1,22
N(1)–C(15)	1,49	1,48
C(15)–C(16)	1,51 1,50	
C(16)-O(20)	1,23	1,21
C(16)–O(21)	1,37	1,33

Tabela 5: Principais distâncias de ligação calculadas e experimentais para o complexo [Cr(HEDTA)(H₂O)]

	Ângulos calculados	Ângulos obtidos na	
	(°)	literatura ⁶⁷	
N(1)-Cr-N(2)	86,28	84,78	
N(1)-Cr-O(6)	101,19	99,31	
N(2)-Cr-O(4)	81,07	80,90	
O(4)–Cr–O(6)	91,70	96,01	
O(3)–Cr–N(1)	80,89	80,90	
O(3)-Cr-N(2)	95,24	96,97	
O(3)–Cr–O(4)	93,31	90,89	
O(3)–Cr–O(6)	93,85	89,51	
O(5)–Cr–N(1)	88,46	91,45	
O(5)-Cr-N(2)	84,45	84,57	
O(5)–Cr–O(4)	97,19	97,10	
O(5)–Cr–O(6)	87,74	89,43	
Cr-N(1)-C(7)	102,62	103,87	
Cr-N(2)-C(8)	106,00	108,60	
Cr-O(3)-C(13)	122,08	120,02	
Cr-O(4)-C(10)	117,20	116,65	
Cr-O(5)-C(12)	118,19	116,65	
O(3)–C(13)–O(17)	125,54	124,39	
O(4)-C(10)-O(18)	125,75	124,83	
O(5)-C(12)-O(19)	125,59	123,76	
N(1)-C(15)-C(16)	114,36	116,28	
C(15)-C(16)-O(20)	126,65	126,50	
C(15)–C(16)–O(21)	110,24	108,99	

Tabela 6: Principais ângulos de ligação calculados para o complexo $[Cr(HEDTA)(H_2O)]$

O(20)–C(16)–O(21) 123,1	0 124,47	
-------------------------	----------	--

Diferentemente do sal dissódico do ligante, este complexo não possui contra-íons ou água de hidratação; deste modo, apesar do calculo teórico se basear em uma única molécula no estado gasoso, todos os constituintes estruturais do complexo estiveram presentes no cálculo. Assim, os valores calculados para as frequências vibracionais foram mais próximos dos valores experimentais que no calculo feito para o ligante. Essa comparação pode ser verificada na Tabela 7.

Modo Vibracional	Valor Experimental (cm ⁻¹)		Valor Calculado
	IV	RAMAN	(cm ⁻¹)
v(C-H)	2960	2961	2976
ν (C=O) + δ (C-O-H)	1743	1746	1676
v(COO ⁻) _{ass}	1647	1650	1660
v(COO ⁻) _{sim}	1350	1355	1204
v(C–N)	1093	1090	1067
$\delta_{wagging}(Cr-OH_2)$	550	557	582
v(Cr–OH ₂)	492	488	444
δ _{twisting} (Cr–OH ₂)	-	457	433
v(Cr–N)	-	399	420
v(Cr–O)	-	266	338

Tabela 7: Principais frequências vibracionais experimentais e calculadas para [Cr(HEDTA)(H₂O)]

4.3 Caracterização das Nanopartículas de Ouro

4.3.1 Análise por UV-Visível

O espectro de UV-Vis da suspensão de AuNps (Figura 28) foi feito com análises consecutivas de modo a fazer um acompanhamento das curvas obtidas com o passar do tempo para verificar a estabilidade do sistema.

Foi possível constatar que não houve o aparecimento nenhuma banda na região entre 600 e 750 nm; e que há um pico acentuado com seu máximo centrado em 519 nm que não apresentou nenhuma variação significativa ao longo de 2 semanas de estudo.

Esses dados são característicos de uma suspensão formada por partículas com diâmetro entre 3 e 30 nm; e com ausente ou quase nula formação de espécies aglomeradas que se manteve estável por duas semanas. Assim, justifica-se a coloração rubro intensa obtida, mostrada na Figura 17.



Figura 30: Espectros UV-Vis, em função do tempo, da suspensão de nanopartículas obtida.

No entanto, estando suspensas em água, não foi possível verificar qualquer sinal SERS dos adsorvatos nas AuNps. Deste modo, as AuNps foram depositadas em placas de vidro previamente revestidas com alumínio metálico. Só então, após concentradas e secas, foi possível a obtenção de resposta SERS dos adsorvatos.

Assim, fez-se necessário um estudo espectroscópico das partículas depositadas no vidro, a fim de obter informações quanto ao comportamento delas após serem depositadas. Deste modo, foi feito um acompanhamento dos espectros de extinção gota a gota após serem depositadas em uma placa de vidro sem revestimento de alumínio. Os espectros obtidos podem ser verificados a seguir na Figura 29.



Figura 31: Espectros UV-Vis das nanopartículas depositadas no vidro.

A partir destes resultados, podemos verificar que houve grande mudança em relação à banda de extinção das AuNps em suspensão. A única banda que antes estava centrada em 519 nm diminuiu drasticamente e houve o surgimento de uma nova banda centrada em 580 nm, que se tornou cada vez maior e foi levemente sendo deslocada para 595 nm, conforme foi aumentando a quantidade de gotas depositadas.

Isso mostra que ao serem depositadas, concentradas e levadas a secura, as AuNps presentes são forçadas a ficarem bem próximas e, consequentemente, agrupam-se em aglomerados. Estes, por sua vez, apresentam uma ressonância plasmônica diferenciada devido à proximidade das partículas, apresentando com isso uma banda de extinção em comprimento de onda maior.

Contudo, para que pudéssemos comprovar visualmente tal fenômeno e assim confirmar essa hipótese, foram feitas análises MEV e MET das AuNps, que serão apresentadas a seguir.

4.3.2 MEV

A partir da imagem MEV feita em escala micrométrica e mostarda na figura 30 (A), podemos verificar que em sua grande maioria, as AuNps eram todas bem pequenas, estavam em grande quantidade e extremamente próximas. No entanto, na imagem (B) feita em escala nanométrica para um ponto de aglomerado, foi possível verificar que uma certa parte das AuNps possuíam diâmetros bem maiores, 100, 200 e até 300 nm, além de partes bem grandes e disformes que, de acordo com dados da literatura ⁶⁸ são fragmentos, como pequenas placas metálicas que se desprenderam do alvo. Pois para sínteses por ablação feitas com pulsos laser com duração em nanosegundos, a região de alta pressão que esta sofrendo o bombardeio fica mais propensa ao fenômeno de aquecimento.





Figura 32: Imagens MEV obtidas de 3 gotas da suspensão de AuNps, depositadas e secas. A) visão em escala micrométrica e B) com resolução de 100 nm para um ponto de aglomerados.

Para solucionar o aparecimento de tais partículas ou fragmentos, aconselha-se após o término da ablação, retirar a placa metálica submersa e iniciar um novo bombardeio direto na suspensão formada. Assim, essas partículas maiores seriam transformadas em menores por fotofragmentação. Isso não foi verificado no presente trabalho, mas há dados na literatura que comprovam o fato.⁶⁹ No entanto, a resolução da análise MEV não nos permite ver com clareza as AuNps menores que foram formadas. Dessa maneira, foi feita também uma análise por microscopia de transmissão eletrônica - MET (do inglês *Transmission electron microscopy* - TEM) que, por sua vez, possui alcance de até 0,6 nm.

4.3.3 MET

As análises de MET foram feitas com uma única gota, ou seja, sem que houvesse sobreposição para que as partículas pudessem ficar menos concentradas e assim, permitisse uma visualização melhor do sistema.

A seguir, na Figura 31, podem ser verificadas imagens de três regiões distintas, onde podemos perceber a formação de pequenos e grandes grupos de AuNps aglomeradas, além de partículas que se mantiveram com certa dispersão.

Contudo, em todas as imagens constata-se que a grande maioria das AuNps possuem em média diâmetro entre 10 e 30 nm.



Figura 33: Imagens MET das AuNps: regiões de A) grande aglomeração; B) aglomeração leve; C) partículas mais espaçadas umas das outras.

4.3.4 Espectroscopia SERS

Após serem depositadas no substrato de alumínio, foi então feita uma análise SERS das AuNps puras (em comprimento de onda de 647 nm), e esperava-se não obter nenhuma banda, mas apenas sinal de fluorescência. No entanto, não foi isso que ocorreu. Ainda que as partículas tenham sido sintetizadas sem a adição de qualquer espécie química, foram verificadas bandas em seu espectro, como pode ser visto na Figura 32. Após segue uma listagem com os comprimentos de onda das respectivas bandas.



Figura 34: Espectro SERS das AuNps depositadas em substrato de alumínio.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca

SERS: 137 (F), 246 (F), 1384 (f), 1570 (m), 2121(MF)

A justificativa para o aparecimento de tais bandas está na composição superficial das AuNps. Ou seja, no momento da ablação ocorrem interações entre o material liberado da placa metálica e as moléculas de água do solvente. Isso acontece devido à região de alta pressão e temperatura formada pelo plasma que promove a quebra de algumas moléculas do solvente. Em consequência, também são formadas espécies oxidas e hidróxidas na superfície das nanopartículas.

Assim, as bandas em menores comprimentos de onda, 137 e 246 cm⁻¹ respectivamente, correspondem às deformações axiais v(Au-Au) e v(Au-O).

Por outro lado, as demais bandas que aparecem em maiores comprimentos de onda são provenientes de espécies carbônicas. Ou seja, sistemas aquosos feitos em ar atmosférico estão sujeitos a leves impurezas oriundas da solubilização de CO_2 em água. Assim, uma vez solubilizada, esta molécula sofreu a mesma degradação ocorrida com a água e deu origem a espécies (CO) cuja banda característica é 2121 cm⁻¹ e carbono amorfo caracterizado pelas bandas em 1370 e 1584 cm⁻¹, que também estão adsorvidos na superfície das AuNps.

Na Figura 33, encontra-se uma representação esquemática da superfície das AuNps com seus respectivos adsorvatos e pode-se concluir que ela possui uma resultante de cargas negativa.



Figura 35: Representação da superfície das AuNps.

4.4 Caracterização da Adsorção do EDTA na Superfície das AuNps

Após sintetizadas e caracterizadas, as AuNps foram postas em contato com uma solução de EDTA 10^{-5} mol L⁻¹ e foram verificadas as interações entre ambos através da resposta SERS. O espectro obtido (obtido utilizando-se uma frequência de excitação igual a 647 nm) pode ser visualizado na Figura 34 e, em seguida, são listadas todas as bandas obtidas.



SERS

Figura 36: Espectro SERS das AuNps + EDTA 10⁻⁵ mol L⁻¹, depositadas em substrato de Al.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

SERS: 106 (F), 291 (F), 441 (mf), 575 (mf), 676 (mf), 708 (F), 849 (m), 878 (m), 1016 (MF), 1074 (F), 1105 (m), 1175 (f), 1217 (m), 1315 (f), 1424 (m), 1570 (o), 1602 (MF), 2126 (MF), 2902 (m).

A banda em baixa frequência (106 cm⁻¹) refere-se ao estiramento axial v(Au-Au). Já a banda forte em 291 cm⁻¹ tem origem no estiramento v(Au-O) das

oxo- e hidroxo-espécies formadas na superfície das nanopartículas que, desta vez, encontra-se um pouco deslocada em função da interação ocorrida com o EDTA.

Verifica-se novamente a presença da banda fortíssima situada a 2126 cm⁻¹ correspondente aos grupos CO adsorvidos na superfície das Nps. Do mesmo modo, também está presente a banda alargada (ombro em 1570 cm⁻¹) proveniente da impureza de carbono amorfo, como já relatado.

Diferentemente dos espectros das AuNps, agora há a presença de uma banda larga centrada em 2902 cm⁻¹, que corresponde aos estiramentos v(C–H) dos grupos metileno do EDTA. As bandas características dos grupos carboxílicos (Figura 35) se apresentaram levemente deslocadas. O estiramento v(COO⁻)_{ass} agora aparece em 1602 cm⁻¹ e o v(COO⁻)_{sim}, em 1424 cm⁻¹.



Figura 37: Detalhe das bandas de carboxilato no espectro SERS de AuNps + EDTA 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Isto sugere que a interação AuNp-EDTA se dá através dos carboxilatos do ligante, que podem atuar como aceptores de H em uma ligação de hidrogênio com as hidroxo-espécies presentes na superfície das Nps. Por outro lado, nos espectros SERS, não é possível observar a banda correspondente à deformação $\delta(NH^+)$ porque este não é um modo ativo no Raman e, portanto, não pôde ser verificada uma provável interação entre os grupos NH⁺ do EDTA com os O⁻ da superfície

metálica. No entanto, sabendo-se da co-existência de ambos postula-se que tal tipo de interação (em que o EDTA atua, desta vez, como doador de H) não pode ser completamente descartada.

Assim, na Figura 36, é mostrada uma representação das interações que ocorrem entre H_2EDTA^{2-} e a superfície das AuNps. Para fins didáticos, o esquema expõe a interação em apenas um dos "lados" da molécula; acredita-se, contudo, que os demais grupos carboxilato e amino também estejam envolvidos.



Figura 38: Representação esquemática das interações ocorridas entre a superfície das AuNps e o adsorvato H_2EDTA^{2-} . Os pontos de interação nas Nps são os grupos hidróxido e óxido superficiais.

4.5 Caracterização da Adsorção de CrEDTA na Superfície das AuNps

Assim como feito com o EDTA, também foram estudadas as possíveis interações das AuNps com o complexo [$Cr(HEDTA)(H_2O)$] a partir da resposta SERS obtida para este sistema. Na Figura 37, é apresentado o espectro obtido, acompanhado de uma listagem com todas as bandas encontradas.



SERS

Figura 39: Espectro SERS das AuNps + [Cr(HEDTA)(H₂O)] 10⁻⁵ mol L⁻¹, em substrato de Al.

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média; f, banda fraca; mf, muito fraca; o, ombro

SERS: 104 (F), 256 (o), 294 (m), 384 (mf), 449 (mf), 542 (f), 723 (f), 1050 (f), 1151 (m), 1225 (F), 1270 (m), 1365 (F), 1445 (m), 1463 (o), 1507 (m), 1556 (MF), 2126 (F), 2906 (m).

A banda em 294 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento v(Au–O) proveniente das oxo- e hidroxo-espécies presentes na superfície das AuNps. No entanto, neste espectro, há a presença de um ombro em 256 cm⁻¹, o qual, por sua vez, é atribuído à deformação axial v(Cr–O) do complexo adsovido. Este sinal é observado em 266 cm⁻¹ no espectro Raman do complexo no estado sólido.

Em 2906 cm⁻¹, novamente, é possível visualizar os estiramentos v(C–H) dos grupos CH_2 do complexo; e, em 2126 cm⁻¹, a forte banda do CO adsorvido.

A larga banda característica das impurezas de carbono amorfo foi quase toda encoberta por uma forte e acentuada banda centrada em 1556 cm⁻¹, que provém da deformação axial assimétrica v(COO⁻) do grupo carboxílico do EDTA não ligado ao cromo que, após desprotonação, interage com os grupos –OH da superfície das AuNps por ligação de hidrogênio. Já a deformação axial simétrica v(COO⁻) aparece em 1365 cm⁻¹ (diferença entre v_{ass} e v_{sim} de 191 cm⁻¹). Não foi possível observar os estiramentos v(COO⁻) dos carboxilatos ligados ao cromo, possivelmente por estarem exatamente na região onde aparece a banda larga atribuída ao carbono amorfo e, como não estão interagindo diretamente com as AuNps, podem ter seu sinal menos intenso.

Na região característica da água de coordenação, verifica-se apenas uma banda situada em 449 cm⁻¹, atribuída a v(Cr–OH₂), e a banda originalmente presente em 557 cm⁻¹, decorrente do modo $\delta_{wagging}$ (Cr–OH₂), está deslocada para 542 cm⁻¹. O modo $\delta_{twisting}$ (Cr–OH₂) não é observado no espectro SERS. A partir desses dados, acredita-se que também ocorram interações do tipo ligação de H entre os grupos hidróxido e óxido da superfície das AuNps e a molécula de água coordenada ao cromo.

Na Figura 38 é possível verificar um esquema da possível forma de interação entre a superfície das AuNps e o complexo [$Cr(HEDTA)(H_2O)$].



Figura 40: Representação esquemática das interações ocorridas entre a superfície das AuNps e o adsorvato [Cr(EDTA)(H₂O)]⁻. Os pontos de interação são os grupos hidróxido e óxido superficiais.

Contudo, o equilíbrio das espécies O⁻ e OH na superfície das AuNps é dado pelo pKa = 5.8^{62} Isto significa que, para valores de pH < 5.8 há a predominância de espécies Au–OH e, contrariamente, para pHs > 5.8 há maior número de espécies Au–O⁻. O pH trabalhado em todos os nossos experimentos foi em torno de 6.0. Portanto havia uma leve predominância de espécies Au–O⁻ na superfície das AuNps. É evidente que o aumento do pH do meio torna a superfície das AuNps progressivamente mais negativa.

Tendo em vista que o pKa do equilíbrio envolvendo as espécies complexas $[Cr(EDTA)(H_2O)]^-$ e $[Cr(EDTA)(OH)]^{2-}$ é 7,39¹⁴, e com o propósito de confirmar a proposta de interação do complexo com as AuNps via ligação de hidrogênio pelo carboxilato livre e pela água de coordenação, foi feita um estudo deste

sistema em pH elevado. A hipótese é que, nestas condições, haveria na superfície das AuNps apenas oxo-espécies do tipo Au–O⁻ e o complexo estaria na forma [Cr(EDTA)(OH)]²⁻. Deste modo, as AuNps e os grupos do complexo com os quais ela interage estariam negativamente carregados e, assim, não deveria haver interação entre elas (tanto por repulsão eletrostática quanto, no caso do grupo carboxilato, por falta de um grupo doador de H na superfície das AuNps). A consequência disso seria o desaparecimento das bandas provenientes do complexo no espectro SERS.

Assim, o espectro SERS obtido a pH 11 pode ser visualizado na Figura 39.



Figura 41: Espectro SERS das AuNps + [Cr(EDTA)(OH)]²⁻ 10⁻⁵ mol L⁻¹ em meio básico (pH 11).

MF, muito forte; F, banda forte; m, banda média

SERS: 118 (F), 291 (m), 368(m), 1359 (m), 1553 (m), 2116 (MF).

Como esperado, todas as bandas que eram atribuídas ao complexo estão ausentes no espectro, permanecendo apenas as bandas próprias das Nps e suas impurezas: CO em 2116 cm⁻¹, C amorfo em 1553 e 1359 cm⁻¹, respectivamente, v(Au-O) em 291 cm⁻¹ e v(Au-Au) em 118 cm⁻¹. Uma nova banda surge em 368 cm⁻¹, que foi atribuída á formação de hidróxido de alumínio na superfície do substrato. Estes resultados sustentam a proposta da interação por ligação de hidrogênio através dos grupos carboxilato e água coordenada.

Na Figura 40, encontra-se representado o que ocorre com o par AuNp + complexo em meio fortemente básico.



Figura 40: Interações repulsivas entre a superfície das AuNps e o adsorvato [Cr(EDTA)(OH)]²⁻.