

5

Considerações finais e perspectivas futuras

O complexo de cromo(III) com o ligante hexadentado EDTA foi sintetizado e devidamente caracterizado através de análise elementar, espectroscopia IV, Raman e UV-Visível. Os teores de cromo, carbono, hidrogênio e nitrogênio encontrados estão de acordo com os valores da literatura e condizem com a fórmula $[\text{Cr}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$.

Os dados espectroscópicos confirmaram que a complexação do metal pelo ligante se deu de maneira pentadentada, com uma molécula de água ocupando a sexta posição de coordenação e um grupo carboxílico livre que permanece protonado no estado sólido. Em solução aquosa, esse grupo sofre desprotonação imediata, dado o seu caráter ácido.

Também foi feito um estudo teórico de otimização estrutural e cálculo das frequências dos modos vibracionais fundamentais do complexo por DFT. Os resultados sugeriram uma geometria octaédrica distorcida em torno do cromo e auxiliaram na atribuição das bandas dos espectros IV e Raman.

Suspensões coloidais de nanopartículas de ouro (AuNps) foram obtidas por uma técnica física conhecida como ablação por laser pulsado, em que são utilizadas apenas uma placa de ouro, água e uma fonte de luz laser. Estas nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e SERS, junto com as microscopias SEM e TEM.

Através dos espectros UV-Vis foi verificada uma banda de extinção centrada em torno de 520 nm, que é condizente com partículas de 3 a 30 nm de diâmetro. Esses dados foram confirmados por SEM e TEM, onde foram obtidas imagens que demonstram a predominância de partículas com diâmetros dentro da faixa esperada. No entanto, também foram verificados, minoritariamente, pedaços metálicos em escala micrométrica.

Foi feita também uma análise espectrofotométrica das AuNps após serem depositadas e secas no vidro, e verificou-se que houve um aumento abrupto da quantidade de espécies aglomeradas, o que deslocou assim a banda de extinção para maiores comprimentos de onda.

Analisando os espectros SERS obtidos, foi verificado que, diferentemente do que se pensava, as nanopartículas sintetizadas não eram espécies unicamente metálicas, mas houve parcial formação de oxo- e hidroxio-espécies na superfície das mesmas. Estas espécies, por sua vez, têm sua predominância dada em função do pH do meio. Foram identificadas também impurezas de carbono amorfo e monóxido de carbono, possivelmente provenientes do CO₂ atmosférico que estava solubilizado na água e deu origem a essas espécies no momento da ablação.

Ao serem postas em contato com o quelante EDTA, as AuNps tiveram mudanças drásticas nos seus espectros SERS, que mostraram que o ligante se adsorveu nas Nps interagindo com elas por meio de ligações de hidrogênio. Foi postulado que estas interações ocorrem com envolvimento dos grupos (NH⁺) e (COO⁻) do EDTA e (Au-O⁻) e (Au-OH) das AuNps.

Para o complexo [Cr(HEDTA)(H₂O)] também foi verificado que estaria adsorvido nas AuNps, formando ligações de H através do grupo carboxilato não coordenado e da molécula de água de coordenação. De fato, ao se levar este sistema para meio fortemente básico, verificou-se que o espectro SERS do mesmo apresenta apenas as bandas características das AuNps puras. Concluiu-se, pois, que, nestas condições, o composto já não interage com as Nps.

Para complementar o trabalho realizado, e com o objetivo de adquirir ainda mais conhecimentos sobre estes sistemas, é pretendido futuramente realizar testes de especiação fazendo uso de variação sistemática de pH e análises de Potencial Zeta. Além disso, tendo em vista que somente ocorre interação e, conseqüentemente, sinal SERS quando complexos com o ligante EDTA possuem algum sítio de coordenação livre, e que este fenômeno somente ocorre com alguns poucos metais de transição (como cromo e cobre), sugere-se então que as AuNps podem também atuar como sensor específico para detectar estes íons em solução.

Por fim, esperamos que os resultados obtidos neste trabalho possam contribuir para um maior entendimento dos sistemas de suspensões de AuNps sintetizadas pelo método de laser pulsado. Como também auxiliar na compreensão das possíveis interações que venham a ocorrer quando essas partículas entram em contato com ácidos poliaminocarboxílicos e seus respectivos complexos.