



**Universidade Federal da Grande Dourados**  
**Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOPARTICULAS DE  
OURO, L. TRIPTOFANO E ORGANILCALCOGÊNIOS**

**Dissertação de Mestrado**

**Mestrando: Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande**

**Coorientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires**

**Dourados-MS**

**2015**

# **ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOPARTICULAS DE OURO COM L-TRIPTOFANO E ORGANILCALCOGÊNIOS**

**por**

**Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva**  
**Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande**  
**Coorientador: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

**Dourados, MS**

**2015**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

S586e	<p>Silva, Gelson Tiago dos Santos Tavares. Estudo da interação entre nanopartículas de ouro com L-Triptofano e organilcalcogênicos. / Gelson Tiago dos Santos Tavares. – Dourados, MS : UFGD, 2015. 74f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Nanopartícula de ouro. 2. Difenil dicalcogênios 3. L-Triptofano. 4. Espectroscopia de fluorescência. I. Título.</p> <p>CDD – 544.6</p>
-------	---

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**



## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Estudo Espectroscópico da Interação Entre Nanopartículas de Ouro com L-Triptofano e Organilcalcogênios", de autoria de Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande (Orientador-UFMS)  
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Ériton Rodrigo Botero  
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Ademir dos Anjos  
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 27 de fevereiro de 2015

*Dedico esta dissertação á meus pais e avós que me acompanham por toda minha vida acadêmica, não medindo esforço para proporcionar o suporte necessário afim de tornar esse sonho realidade.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus por ter me concedido saúde e força para enfrentar os obstáculos e nunca me deixar desistir;

A todos os meus familiares pelo apoio incondicional recebido hoje e sempre em meus projetos pessoais e profissionais.

A minha namorada e companheira Tamires por estar ao meu lado todo o tempo, sendo sempre paciente e compreensível e me proporcionando muitos momentos de amor, alegria e carinho.

Aos meus amigos Juareis, Leno, Jéssica, Fillipe e tantos outros, pela amizade e companheirismo durante toda essa caminhada;

A todo grupo do Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular, em especial a Lis Regiane por ter dado um voto de confiança a mim e me auxiliando na execução desse trabalho.

Ao Grupo de Óptica Aplicada, Flavio (Russo), Willian, Amanda, Adalberto, Alessandra e os demais, por ter me acolhido, me proporcionando muita descontração e aprendizado.

Aos colegas e amigos do mestrado e do laboratório: Danilo (Japonês), Neimar, Manoel, Cícera, Eduardo (Dú), Eric, Geziel, Robson (Robin), Sylvania, Tereza, Tairine, Joelson, Wilson, entre outros que de certa forma colaboraram para execução deste trabalho;

À secretária da Coordenação da Pós-Graduação Claudia Pereira pelo auxílio nas questões burocráticas;

Ao meu orientador Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande e Coorientador Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires, pela estrutura necessária para realização desse trabalho, paciência e ensinamentos que contribuíram imensamente para consolidação do meu aprendizado.

À UEMS e aos Professores Doutores Luiz Humberto da Cunha e Sandro Marcio, pela realização das medidas de Raman;

Ao Prof. Dr. Walter Aragão da UFMS pelas análises de modelagem molecular;

À Capes e ao FUNDECT pelo apoio financeiro.

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

AuNPs	Nanopartículas de Ouro
AgNPs	Nanopartículas de Prata
nm	Nanômetros
$\lambda$	Comprimento de Onda
SERS	Espectroscopia Raman de Superfície Melhorada
DNA	Ácido desoxirribonucleico
pH	Potencial de hidrogênio
Te <sup>0</sup>	Telúrio elementar
R	Substituinte orgânico
( <i>p</i> -Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se)) <sub>2</sub>	<i>para</i> cloro difenil disseleneto
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub>	Difenil ditelureto
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
L-Trip	L-Triptofano
E	Calcogênios
CNPs	Com nanopartículas
SNPs	Sem nanopartículas
$\delta$	Deformação
$\nu$	Estiramento

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais bandas em n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{p-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ no Infravermelho. ....	40
Tabela 2: Principais bandas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e intensidades, obtidas e interpretadas para $(\text{p-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ , $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ através da espectroscopia Raman. ....	43
Tabela 3 - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do $(\text{p-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ em função das concentrações de nanopartículas, excitados em 280 nm. ....	62
Tabela 4 - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ em função das concentrações de nanopartículas, excitados em 280 nm. ....	63
Tabela 5 - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do $(\text{p-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ em função da área superficial das nanopartículas, excitados em 280 nm. ....	64
Tabela 6 - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ em função da área superficial das nanopartículas, excitados em 280 nm. ....	64

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vitral multicolorido encontrado no interior da catedral Tours na França, onde o efeito colorido é proporcionado por nanopartículas metálicas. ....	18
Figura 2 - Cup of Lycurgo; copo feito por artesões utilizando nanopartículas metálicas, que retrata de maneira superficial a morte do rei Licurgo. ....	19
Figura 3 - Demonstração da manipulação de 35 átomos de xenônio em uma superfície de níquel feita por cientistas da IBM, com o auxílio de um microscópio de tunelamento. ....	20
Figura 4 - Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula. ....	21
Figura 5 - Esquema ilustrativo dos métodos Top down e Botton up, que são as principais vias para obtenção de nanopartículas. ....	21
Figura 6 - Estrutura básica de um aminoácido, contendo um grupamento amina e um grupo carboxila ácido. ....	24
Figura 7 - Aminoácidos fluoróforos intrínsecos. ....	24
Figura 8 - Esquema reacional para obtenção dos materiais funcionalizantes. ....	29
Figura 9 – Espectro de absorção do L-Triptofano em água com concentração de $56 \mu\text{mol L}^{-1}$ . ....	32
Figura 10 - Absorbância do L-Triptofano na presença de diferentes concentrações de nanopartículas de ouro de 5 nm. ....	33
Figura 11 - Absorbância do L-Triptofano em 280 nm com AuNPs de 5, 10 e 20 nm. ....	34
Figura 12 - Absorbância do L-Triptofano em 520 nm com AuNPs de 5, 10 e 20 nm. ....	34
Figura 13 - Coeficiente angular das retas obtidas em 279 nm (preto) e 520 nm (azul) para diferentes áreas superficiais ....	35
Figura 14 - Supressão na intensidade de fluorescência do L-Triptofano com AuNPs de 5 nm, com excitação em 280 nm. ....	36
Figura 15 - Razão de $F_0/F$ em 356 nm em função da concentração de AuNPs de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 270 nm. Onde $F_0$ e $F$ são as intensidades de fluorescência do L-Triptofano com variadas concentrações de nanopartículas de ouro, respectivamente. ....	37
Figura 16 - Razão entre a constante de supressão ( $K_{sv}$ ) em 356 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm. ....	38
Figura 17 - Espectros de Infravermelho obtidos para $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ experimental (azul) e teórico (vermelho). ....	39
Figura 18 - Espectros de Infravermelho obtidos para $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ experimental (verde) e teórico (vermelho). ....	39
Figura 19 - Espectros Raman obtidos para o $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ experimental (azul) e teórico (vermelho). ....	42
Figura 20 - Espectros Raman obtidos para o $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ experimental (verde) e teórico (vermelho). ....	42

Figura 21 - Espectro Raman do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ a concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Controle), na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10 e 20 nm. Sendo a concentração das nanopartículas no meio $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ .....	44
Figura 22: Espectro Raman do $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ a concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Controle), na presença de nanopartículas de ouro de 5 e 10 nm. Sendo a concentração das nanopartículas no meio $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ .....	45
Figura 23 - Espectro de absorção do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ (preto) e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ (vermelho), com concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para ambas as soluções, utilizando metanol como solvente. ....	46
Figura 24- Espectro de UV-Vis teórico do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ (esquerda) e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ (direita)	46
Figura 25: Espectro de absorção dos compostos I e II em concentrações $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (SNPs) e na presença de $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de AuNPs 5 nm (CNPs).....	47
Figura 26: Gráfico de absorção normalizado, demonstra o deslocamento da banda de ressonância de plasmon, quando em contato com o $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ (a) e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ (b) e relação a bandas das nanopartículas de 5 nm utilizadas.....	48
Figura 27: Espectro de absorção da Composto I e II, em função da concentração de NP de 5nm.....	48
Figura 28: Absorbância do composto I em 325 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.....	49
Figura 29: Absorbância do composto I em 534 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.....	50
Figura 30: Razão entre o coeficiente angular nos máximos de absorção em 325 e 534 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.....	50
Figura 32: Absorbância do composto II em 534 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.....	52
Figura 31: Absorbância do composto II em 400 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.....	51
Figura 33: Razão entre o coeficiente angular nos máximos de absorção em 400 e 534 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.....	52
Figura 34 – Gráfico da quantidade de moléculas de organilcalcogênicos em função da área superficial disponível para interação em uma concentração de $1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ de nanopartículas de ouro.....	53
Figura 35: Mapa de contorno 3D de emissão dos compostos I (a) e II (b). ....	54
Figura 36: Espectro normalizado referente as bandas de excitação e emissão dos compostos I e II, para o deslocamento de Stokes. ....	54
Figura 37: Supressão na intensidade de fluorescência do composto I com o aumento da concentração de nanopartículas de ouro de 5 nm, quando excitado em 290 nm.....	56
Figura 38: Razão de $F_0/F$ em 345 nm em função da concentração de NPs de ouro de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 290 nm. Onde $F_0$ e $F$ são as intensidades de fluorescência do composto I com variadas concentrações de nanopartículas de ouro, respectivamente.....	56
Figura 39: Razão entre a constante de supressão ( $K_{sv}$ ) em 345 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm. ....	57

Figura 40: Esquema de funcionalização dos compostos I e II na presença de nanopartícula metálica, onde (E) refere-se ao calcogênio e o (R) ao grupamento arila. ....	58
Figura 41: Aumento na intensidade de fluorescência do composto II com o aumento da concentração de nanopartículas de ouro de 5 nm, quando excitado em 270nm. ....	59
Figura 42: Intensidade de Fluorescência em 329 nm em função da concentração de nanopartículas de ouro de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 270 nm. ....	59
Figura 43: Razão entre o coeficiente angular em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm. ....	60
Figura 44 - Modelo proposto para aumento da intensidade de fluorescência, onde a luz incidente é absorvida pela nanopartícula de ouro e sua energia é transferida para o composto II. A absorção aumentada pelo efeito plasmônico causa um aumento da intensidade de fluorescência. ....	60
Figura 45 - Tempo de decaimento da fluorescência do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ em função da concentração de nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm. ....	62
Figura 46 - Tempo de decaimento da fluorescência do $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ em função da concentração de nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm. ....	61
Figura 47 - Tempo de decaimento da fluorescência do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ em função da área superficial das nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm. ....	63
Figura 48- Tempo de decaimento da fluorescência do $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ em função da área superficial das nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm. ....	64

## RESUMO

### ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOPARTÍCULAS DE OURO COM L. TRIPTOFANO E ORGANILCALCOGÊNIOS

AUTOR: Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande  
COORIENTADOR: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires

Os nanomateriais têm sido objeto de crescente interesse, devido à sua ampla gama de aplicações, sendo comumente utilizados para a produção de biomarcadores e materiais híbridos em diversas áreas de conhecimento. Assim a busca por moléculas funcionalizantes que possam potencializar as propriedades físicas, químicas e/ou biológicas desses materiais, bem como técnicas que auxiliem na caracterização dos compostos formados se fazem necessárias. Com isso, o presente trabalho buscou através de técnicas espectroscópicas de absorção e fluorescência, avaliar o comportamento do aminoácido L-Triptofano e de organilcalcogênios na presença de diferentes concentrações e diâmetros de nanopartículas de ouro. Para as análises relacionadas as interações entre o aminoácido e as nanopartículas de ouro, pode-se observar uma supressão da intensidade de fluorescência, o aumento da absorbância dos grupamentos indol e o aparecimento de uma segunda banda de comprimento de onda máximo em 520 nm, derivada da ressonância de plasmon. Sendo que este efeito era proporcional ao aumento da concentração de nanopartículas de ouro na solução. Quanto aos organilcalcogênios, primeiramente, realizou-se sua caracterização, onde foi possível detectar a presença das principais vibrações das moléculas, através da técnica de espectroscopia no infravermelho, modelagem molecular e espectroscopia Raman. Essa última também foi utilizada na investigação da presença de nanopartículas, tendo em vista que as medidas foram realizadas em solução e pode ser visualizado o aumento de uma banda na região de  $300\text{ cm}^{-1}$ , onde a evidênciação do processo de funcionalização, pois essa região é derivada das vibrações calcogênios-ouro. Já para as análises de fluorescência e absorção dos organilcalcogênios, os resultados apresentados são satisfatórios, pois pode ser visualizado uma diferença tanto nos espectros de emissão, quando nos de absorção, demonstrando assim a interação das nanopartículas com o meio. A fluorescência do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e do L-Triptofano na presença de nanopartículas, demonstraram que as interações, ocasionam efeito de supressão das intensidades de fluorescência das mesmas. Esse efeito, promovido pelo processo de transferência fotoinduzida dos elétrons presentes nos grupamentos orgânicos das moléculas citadas, para as superfícies metálicas, e diferente do  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ , o qual apresentou um efeito de aumento na intensidade de fluorescência após a interação com a superfície do metal; esse fato está associado ao efeito de transferência da energia de plasmon presente nas nanopartículas para as moléculas do  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ .

**Palavra-chave:** Nanopartícula de ouro; Difenil dicalcogênios; L-Triptofano; espectroscopia de fluorescência.

**ABSTRACT****STUDY OF INTERACTION BETWEEN GOLD NANOPARTICLES, L-TRYPTOPHAN AND ORGANILCHALCOGEN**

AUTHOR: Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva

ADVISOR: Prof. Dr. Gleison Antônio Casagrande

CO ADVISOR: Prof. Dr. Anderson Rodrigues Lima Caires

Nanomaterials have been the subject of increasing interest due to their wide range of applications and commonly used for the production of biomarkers and hybrid materials in various areas of expertise. Therefore, the search for functionalizing molecules that can enhance the physical, chemical and / or biological these materials and techniques to assist in the characterization of the compounds formed are necessary. Thus, the present study sought through spectroscopic absorption and fluorescence; evaluate the behavior of the amino acid L-Tryptophan and organocalcogênios in the presence of different concentrations and diameters of gold nanoparticles. For the analysis, concerning the interactions between the amino acid and gold nanoparticles observed suppression of fluorescence intensity, increasing the absorbance of the indole groups and the appearance of a second peak wavelength band of 520 nm derived of the plasmon resonance. Since this effect was proportional to the concentration of gold nanoparticles in solution. As for organilcalcogênios, first, held its characterization, it was possible to detect the presence of the main vibrations of molecules by infrared spectroscopy, molecular modeling and Raman spectroscopy. The latter was also used to investigate the presence of nanoparticles in order that the measurements were performed in solution and can be viewed the rise of a band in the region of 300  $\text{cm}^{-1}$ , where the disclosure of the functionalization process because this region is derived from chalcogenides gold vibrations. As for fluorescence and absorption of organilcalcogênios analysis, the results are satisfactory, it can be seen a difference in both emission spectra when the absorption, demonstrating the interaction of the nanoparticles with the environment. The fluorescence (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> and L-tryptophan in the presence of the nanoparticles demonstrated that the interactions cause the same suppression effect of fluorescence intensities. This effect promoted by photoinduced electron transfer process of the present organic groups of the aforementioned molecules to the metal surfaces, and different from (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>, which showed an increased effect on the fluorescence intensity after the interaction with the surface of metal. This fact is associated with the transfer effect of plasmon energy present in the nanoparticles to the molecules of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>.

**Keyword:** Gold nanoparticles; diphenyl dichalcogen; L-Tryptophan; spectroscopic fluorescence.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1	Nanopartículas .....	18
2.2	Características ópticas das nanopartículas .....	20
2.3	Processo de obtenção das nanopartículas.....	21
2.4	Aplicações de Nanopartículas e Nanomateriais .....	22
2.5	Interação entre Proteínas e Nanopartículas.....	23
2.6	Funcionalização de Nanopartículas com Organilcalcogênios.....	25
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
3.1	Objetivos Gerais.....	27
3.2	Objetivos Específicos .....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
4.1	Nanopartículas de Ouro .....	28
4.2	Aminoácido e Organocalcogênios Utilizados .....	28
4.3	Procedimento Experimental .....	29
4.3.1	<i>Preparo das Soluções Utilizadas .....</i>	<i>29</i>
4.3.2	<i>Caracterização via Espectroscopia Eletrônica, Vibracional e Modelagem Molecular ..</i>	<i>30</i>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>32</b>
5.1	Análise do L-Triptofano.....	32
5.2	Caracterização Vibracional dos Compostos Organilcalcogênios.....	38
5.3	Análise e Investigação da Absorção e Emissão do $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ , Mediante a Interação com Nanopartículas de Ouro .....	45
5.4	Fluorescência Resolvida no Tempo para os Compostos Organilcalcogênios na Presença de Nanopartículas de Ouro.....	61
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A nanociência no decorrer dos últimos anos ganhou enorme destaque na esfera industrial e científica, devido sua ampla faixa de aplicação, fornecendo materiais na ordem de grandeza de  $10^{-9}$  m. Esses materiais podem ser associados a diversas áreas com diferentes focos de interesses: na química pode ser associada a coloides [1], micelas e polímeros [2]; na física é abordado com mais frequência seu comportamento quântico, assim como o comportamento dos fótons em estruturas nanométricas [3]; na biologia tem se um profundo interesse em nanoestruturas como componentes de células [4].

O amplo potencial multidisciplinar dos materiais nanométricos o tornam de suma importância para o avanço nas áreas de tecnologia, saúde e meio ambiente, com isso a busca por nanomateriais e nanotecnologias que auxiliem nesse desenvolvimento se faz necessária, tendo em vista que a manipulação atômica com finalidade de obtenção de compostos nanoestruturados pode proporcionar diversas características distintas dos materiais em dimensão macroscópica [5, 6].

São consideradas nanopartículas, aglomerados de átomos que podem possuir forma esférica, cúbica, tetragonal, octagonal, placa triangular ou barra retangular com dimensões entre 10-100 nm [7, 8]. Dentre as várias nanopartículas existentes, podemos citar como as mais utilizadas, as nanopartículas de ouro (AuNPs) [9] e prata (AgNPs) [10], isso por que apresentam ótimos potenciais quanto as propriedades catalítica [11], termomecânica [12], elétrica, magnética, óptica e biológica, podendo essas características serem potencializadas ou minimizadas de acordo com seu tamanho e forma [5, 13].

A aplicação de nanopartículas pode ser feita, através da modificação de sua superfície, onde compostos ativos interagem ou até mesmo ligam-se às nanopartículas, proporcionando características de importância para ciência de um modo geral, como por exemplo, biomarcadores ou nanocápsulas transportadoras de drogas, entre outras [14, 15].

A interação entre biomoléculas e nanopartículas, assim como seu entendimento é de fundamental importância, tanto para possibilitar amplas e promissoras aplicações, como também para investigar os possíveis impactos que o uso inadequado ou excessivo de nanopartículas podem trazer a saúde, tendo em vista, que essas nanoestruturas possuem

tamanhos na ordem de nanômetros e inevitavelmente podem ultrapassar a barreira celular, causando danos irreparáveis ao indivíduo e/ou ao meio ambiente [16].

A busca incessante por materiais que possam ser usados como marcadores de biomoléculas, para aplicação em diagnósticos medicinais e biosensores, vem abrindo um espaço considerável para os nanomateriais, pois a utilização desses marcadores está diretamente ligado a técnicas ópticas como SERS e luminescência, necessitando assim de fluoróforos extrínsecos o que torna o método complexo e caro [17]. Assim, sendo a utilização de nanopartículas metálicas que possuem regiões específicas (efeito de ressonância de plasmon), quando expostas as radiações eletromagnéticas na região do visível, podem ser alternativas viáveis para este fim, pois a combinação de proteínas e nanopartículas podem gerar um aumento significativo em seus sinais Raman e fluorescentes, tornando a molécula mais perceptível, possibilitando uma maior detecção e tornando a análise mais precisa e seletiva [18].

Em contra partida, esses estudos envolvendo proteínas podem trazer percepções e questionamentos inevitáveis, até por que elas são responsáveis por diversas funções no organismo animal e vegetal, como por exemplo, replicação do DNA e transporte de moléculas; desta forma, qualquer efeito direto ou indireto provocado por essas nanoestruturas, pode vir a influenciar as funções exercidas por essas moléculas [19]. Por isso trabalhos envolvendo proteínas que contenham em sua composição aminoácidos como o triptofano, um fluoróforo intrínseco, são de fundamental importância, pois através de técnicas de espectroscopia molecular é possível detectar a variação da eficiência quântica dessas moléculas na presença de estruturas metálicas e dessa forma determinar se suas atividades estão sendo alteradas [20].

Existem diferentes formas de potencializar as atividades das nanopartículas; através de nanopartículas mistas (*core-shell*), onde trata-se da formação de uma nanopartícula que assume morfologia chamada casca-caroco, na qual a nanopartícula é constituída muitas vezes de partículas inorgânicas [21]; via funcionalização, na qual ocorre a combinação de compostos orgânicos (funcionalizantes) e compostos inorgânicos (nanopartículas), onde nos dois casos, busca-se um aumento em suas propriedade ou até mesmo uma propriedade distinta dos compostos separadamente, desta forma há um crescente interesse nesses materiais devido sua vasta aplicabilidade [21, 22].

Organilcalcogênicos são compostos orgânicos que apresentam aplicações em vários tipos de reações, devido as suas interações com importantes moléculas biológicas, proporcionando assim uma alta atividade biológica e catalítica, isso deve-se ao fato de possuir grandes atrativos para catálise e reconhecimento molecular [23, 24].

A estrutura dos organilcalcogênios é composta de um grupamento orgânico e átomos de calcogênios que podem ser representados pelo oxigênio (O), enxofre (S), selênio (Se) ou telúrio (Te). Estudos demonstram que os organilcalcogênios são eficientes na modificação das superfícies das nanopartículas de ouro e prata, quando coordenados principalmente por átomos de enxofre, tendo em vista que há poucos relatos na literatura que reportam a coordenação de grupos organilcalcogênios pelos átomos de selênio e telúrio [25, 26].

No entanto, a interação entre esses elementos e a superfície das nanopartículas podem se tornar interessante, ao ponto que se for substituído o tiol pelo selenol, formará uma estrutura com maior estabilidade e a transferência de carga Se-Au sendo menos evidente do que S-Au, tornasse um indicativo que monocamadas de selênio apresentam melhores propriedades de condução [27]. Outro ponto importante é o melhor acoplamento eletrônico entre Se-Au em relação a S-Au, assim como a interação Te-Au que segundo cálculos de condutividade molecular, baseado na teoria do funcional da densidade, tem condutividades superiores aos demais, despertando assim interesse cada vez mais em suas propriedades [25].

Com isso essas moléculas podem ser formadas através de uma interação covalente com as nanopartículas metálicas, afim de formar materiais com uma abrangente área de aplicação em dispositivos e catalisadores, com uma potencial utilização em indústrias química, medicinais, farmacêuticas tecnológicas entre outras [28].

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Nanopartículas

Partículas em escalas nanométricas podem ser produzidas através de processos naturais de intemperismo, erupções vulcânicas, incêndios florestais, processos microbianos ou por sínteses laboratoriais, envolvendo compostos orgânicos e/ou inorgânicos. No entanto, não necessariamente são obtidos exclusivamente por sínteses em laboratórios modernos, pois há relatos na literatura que reportam a utilização desses materiais desde a antiguidade [6, 29].

Dentre as muitas aplicações de nanopartículas metálicas relatadas na história as mais fascinantes, são os efeitos obtidos com pigmentos que eram utilizados afim de dar cores e brilhos em vidros, como por exemplo, a utilização de nanopartículas dando origem a cor vermelho brilhante em vitrais de catedrais [30] (Figura 1).

**Figura 1** - Vitral multicolorido encontrado no interior da catedral Tours na França, onde o efeito colorido é proporcionado por nanopartículas metálicas.



Há também a utilização de nanopartículas desde o tempo dos romanos, como a taça de vidro do famoso Cup Lycurgo (século IV d.C) (Figura 2). Tendo como principal característica a mudança de cor de acordo com a posição que se encontra em relação a luz. Podendo ser coloração verde quando visto em luz refletida e vermelha quando uma fonte de luz é dirigida de dentro cálice de vidro [31].

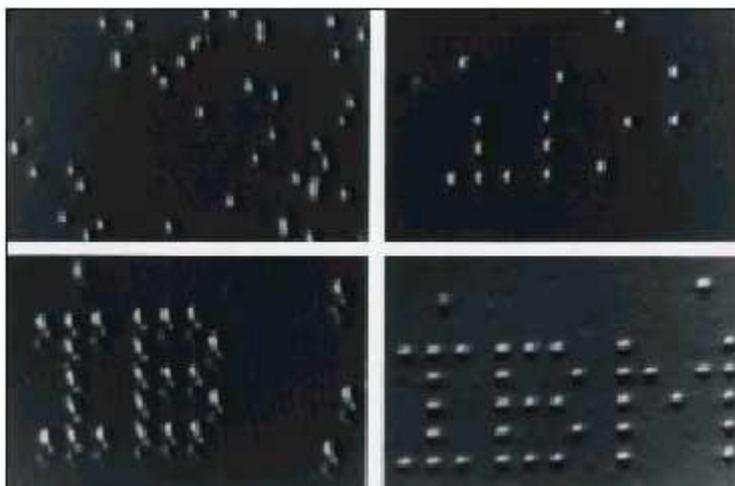
**Figura 2** - Cup of Lycurgo; copo feito por artesões utilizando nanopartículas metálicas, que retrata de maneira superficial a morte do rei Licurgo.



Embora tem-se conhecimento hoje sobre esses relatos, o estudo sobre nanopartículas, nanomanipulação, nanociência e nanotecnologias, se torna mais intenso a partir de 1959, onde o então renomado físico norte-americano Richard P. Feynman relatou em uma reunião da sociedade americana de física, a hipótese de se manipular matéria em nível atômico. Segundo Feynman os átomos poderiam ser manipulados um a um, contanto que as leis da natureza não fossem violadas, sendo assim ele sugeriu que toda a enciclopédia britânica fosse reportada em apenas uma cabeça de alfinete [32].

Desde então, despertou-se interesse da comunidade científica mundial para as promissoras aplicações em diversas áreas de conhecimento. Mas somente em meados de 1989, pesquisadores da empresa IBM (International Business Machines), liderado por Donald Eigler, conseguiram com o auxílio de um microscópio de varredura por tunelamento (MVT), manipularam com extrema destreza 35 átomos de xenônio depositados sobre uma superfície de níquel de estrutura cristalina, afim de obter as siglas IBM que são as iniciais da empresa (Figura 3) [33].

**Figura 3** - Demonstração da manipulação de 35 átomos de xenônio em uma superfície de níquel feita por cientistas da IBM, com o auxílio de um microscópio de tunelamento.



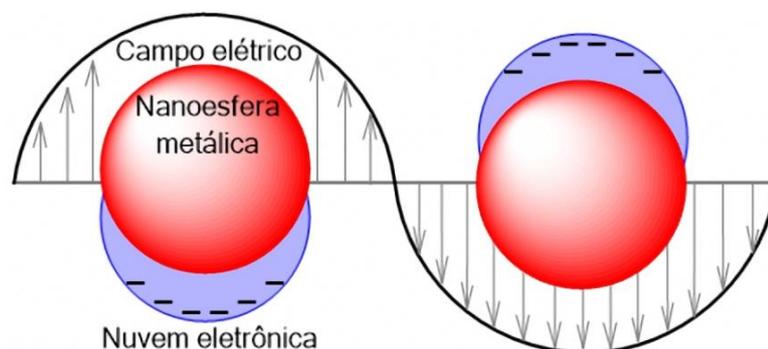
Após o grande marco, ao que se refere a manipulação de átomos, muito tem-se descoberto sobre esses materiais nano estruturados e com isso o aumento no interesse científico e industrial é nítido, tal fato pode ser demonstrado através do aumento do número de publicações e patentes, no decorrer dos últimos 10 anos, de acordo com o número de artigos publicados em relação a palavra-chave “nanotechnology” e “nanoparticles” no SCIENCE DIRECT e PUBMED (banco de dados de informações da área médica, científica e técnica). Estas publicações são atribuídas em muitos casos ao processo de obtenção de nanopartículas, devido à dificuldade de controlar suas formas e tamanhos, mas também existe uma boa parcela que é atribuída a pesquisa, principalmente, a materiais e sistemas biológicos. [34–37]

Esse grande aumento nas publicações, deve se em grande parte, a fatores únicos que os diferenciam de materiais a granel, como a sua razão superfície/volume e o fenômeno de ressonância de plasmon, pode ser observado devido suas propriedades ópticas, elas apresentam absorções bem definidas em regiões do espectro visível [38].

## 2.2 Ressonância de Plasmon de Superfície

O fenômeno conhecido como ressonância de plasmon de superfície localizada, é responsável pela coloração das nanopartículas metálicas e é causado pela oscilação simultânea e coletiva dos elétrons da banda de condução quando submetidos a perturbações como a da radiação eletromagnética (luz) [39], como pode ser visualizado na Figura 4.

**Figura 4** - Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula.



**Fonte:** Adaptado de X. Lu, *et al.* 2009 [8]

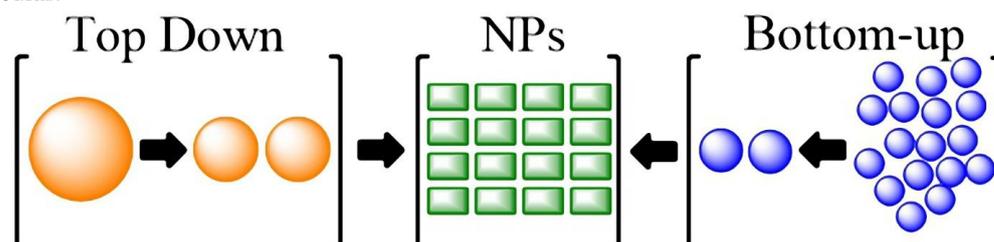
As características espectrais da ressonância de plasmon são totalmente determinadas pelos parâmetros físicos do sistema, como o tamanho, forma, material com que são feitas as nanopartículas e o meio em que são armazenadas [40]. Muitas pesquisas vêm surgindo tendo como principal foco o efeito plasmônico das nanoestruturas, podendo ser utilizadas na Espectroscopia Raman de Superfície Melhorada (SERS), para marcadores e terapias plasmônicas, sensoriamento, monitoramento de analitos, catálise entre outras [8]

### 2.3 Processo de obtenção das nanoestruturas

No processo de síntese de nanopartículas deve se levar em considerações diversos fatores que se tornam cruciais de acordo com o tamanho, composição química, forma e cristalinidade desejada. São eles o controle da temperatura, valor de pH, concentração, composição química, modificações de superfície e controle do processo [40].

Embora a síntese de nanopartículas ocorra através de processos envolvendo metais, óxidos e semicondutores, a fabricação consiste em dois procedimentos, sendo eles o “top-down” e o “bottom-up” (Figura 5) [41].

**Figura 5** - Esquema ilustrativo dos métodos Top down e Bottom up, que são as principais vias para obtenção de nanopartículas.



**Fonte:** Adaptado de Domènech, B. *et al.* 2012 [81]

Na síntese decrescente (top-down), as nanopartículas são produzidas por redução de tamanho a partir de um material de partida com tamanhos micrométricos. Esse processo é conseguido através de métodos físicos e/ou químicos. Através do top-down há a possibilidade de se obter uma grande quantidade de nanoestruturas, devido a possibilidade de se trabalhar na ordem de quilogramas. No entanto, as nanopartículas são mais propícias a apresentarem imperfeições em suas superfícies, bem como partículas com uma maior variação de tamanho em uma mesma reação [42].

O processo bottom-up ocorre de forma inversa ao top-down. Esse método tem como princípio a formação de nanopartículas através de precursores moleculares ou iônicos, pelo processo de nucleação e crescimento, até a formação do material de interesse. Dessa forma é produzida uma menor quantidade de material, mas o controle sobre a formação da fase, forma e tamanho final o torna uma alternativa interessante para obtenção das nanoestruturas [40].

#### **2.4 Aplicações de Nanopartículas e Nanomateriais**

A nanociência e nanotecnologias estão a cada dia revolucionando nossa compreensão da matéria, e são susceptíveis a influenciar profundamente a economia em todos setores, incluindo a agricultura, alimentos, produção e eficiência de energia, indústria automotiva, cosméticos, aparelhos médicos e medicamentos, eletrodomésticos, computadores e armas [43].

O uso de nanomateriais auxilia a busca por tecnologias emergentes, gerando impacto em toda civilização, desde comunicações, informática, têxteis, cosméticos, esportes, terapia, automotivos, de monitoramento ambiental, células de combustível e dispositivos de energia, purificação de água, alimentos e bebidas, etc [43].

Na indústria alimentícia pode ser visto como possível aplicação na produção, processamento, segurança e embalagem de alimentos. Um exemplo são os revestimentos compostos de nanocompósitos com agentes antimicrobianos na superfície da película protetora, que podem vir a promover uma maior vida útil de produtos alimentícios [44]. Outra forma de se aplicar materiais nanoestruturados em alimentos é através da adição de nanocápsulas de fitoesteróis de plantas em óleos de canola, afim de inibir a absorção de colesterol no sangue, proporcionando assim um menor risco de doenças cardíacas, esse produto já vem sendo comercializado pela indústria israelense SHEMEN® [45].

As nanopartículas de ouro apresentam um enorme potencial eletrônico sendo utilizado como condutores de tintas de impressão para chips eletrônicos. É utilizada também para

conectar resistores e condutores e outros elementos de um chip eletrônico, bem como sensores, em especial os colorimétricos, que podem identificar se os alimentos são adequados para consumo com auxílio de outros métodos como SERS (Surface-Enhanced Raman scattering) [46].

Em aplicações biológicas e medicinais, as nanoestruturas podem ser utilizadas em diagnósticos altamente sensíveis e transportadores para entrega de drogas diretamente no local desejado, sendo essa uma técnica muito útil em radioterapia. As nanopartículas empregadas funcionam como biosensores e podem ser usadas como marcadores biológicos para eliminações e detecções quantitativas, através de processos fototérmicos e fotodinâmicos [47]–[49].

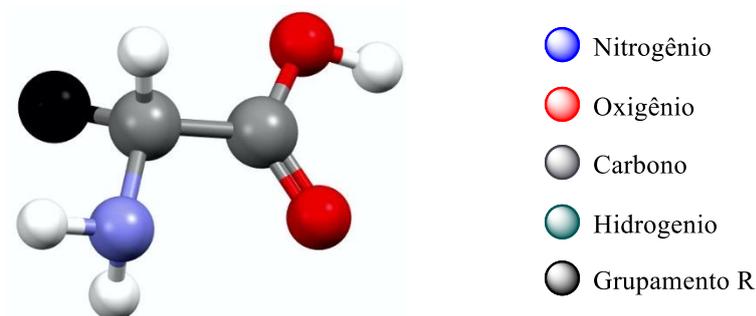
Devido suas possíveis aplicações em diferentes campos, a nanotecnologia é tida como uma chave tecnológica para o futuro. No entanto, a busca por materiais funcionais que possam dar suporte às nanopartículas, afim de proporcionar aplicação em esferas como a medicina e a tecnologia, ainda é responsável por incessantes pesquisas no âmbito industrial e científico, tendo como principal foco na atualidade as biomoléculas, que ao interagirem com nanopartículas possam responder a estímulos não invasivos de forma eficiente, e macromoléculas que apresentem potencial de condução ou medicinal, formando materiais potencializados após funcionalização com estruturas nanométricas.

## **2.5 Interação entre Proteínas e Nanopartículas**

As proteínas são substâncias encontradas em grande quantidade no ser humano, sendo esse nutriente essencial para seu crescimento e desenvolvimento. Todas as células do corpo possuem alguma dessas substâncias participando de processos como o controle das funções corporais (enzimas e hormônios), que também são formados por proteínas. Outra participação importante é na formação de células sanguíneas afim de produzir anticorpos para nos proteger de doenças e infecções. Mas, independentemente de sua função, são constituídas dos diversos aminoácidos ligados à cadeia longa [50].

Assim como indica seu nome os aminoácidos, contêm um grupo amina básico, um grupo carboxila ácido e um grupamento orgânico distinto, sendo esse o fator que distingue um aminoácido de outro (Figura 6). Ao todo existem 20 aminoácidos diferentes, podendo ser divididos em essenciais e não essenciais, onde a diferença deve-se ao processo em que ele é produzido no organismo. Os essenciais são derivados de produtos alimentícios e os não essenciais são obtidos através de outras fontes pelo nosso próprio organismo [51].

**Figura 6** - Estrutura básica de um aminoácido, contendo um grupamento amina e um grupo carboxila ácido.

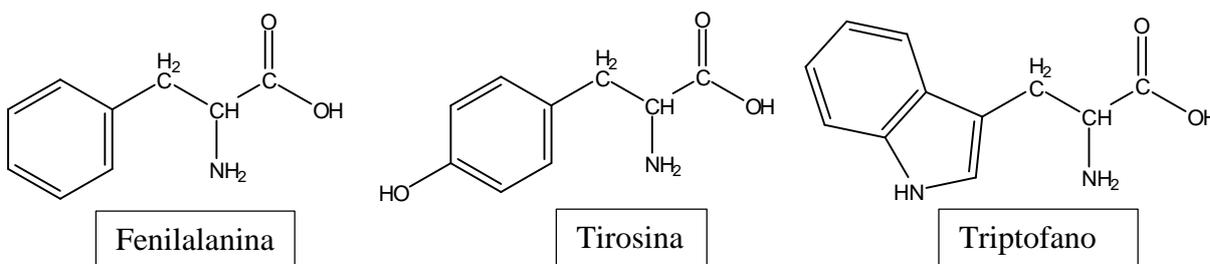


**Fonte** – Próprio autor

Os aminoácidos além de serem muito importantes para o desenvolvimento celular, como dito anteriormente, também vem tendo seu potencial investigado devidos suas novas e promissoras funções, como marcadores biológicos [52].

Inúmeros trabalhos envolvendo moléculas biológicas e macromoléculas, como a fenilalanina, tirosina e triptofano [53] (Figura 7), vem sendo desenvolvido, isso por que ambas as substâncias são cromóforos intrínsecos, o que permite uma boa aplicação, principalmente, para a espectroscopia de fluorescência [54].

**Figura 7** - Aminoácidos fluoróforos intrínsecos.



O triptofano por apresentar um dos melhores rendimentos quânticos entre os aminoácidos citados [55], vem sendo largamente utilizado como um dos principais compostos no desenvolvimento de marcadores aplicados em espectroscopia de fluorescência, pois devido sua alta sensibilidade é capaz de detectar diversas informações em relação ao sinal emitido pelo aminoácido. Caires e colaboradores, relatam que é possível a visualização dos efeitos proporcionados por nanopartículas de prata na região característica de emissão do triptofano (360 nm), podendo esse efeito ser distinto de acordo com concentração utilizada. Sendo o efeito

de supressão para altas concentrações de prata, e um aumento da fluorescência em baixas concentrações; esse último efeito é atribuído ao efeito de ressonância de plasmon [10].

Já Pramanik e colaboradores optaram pela síntese e caracterização de diferentes tamanhos de nanopartículas de através de técnicas ópticas, sendo os produtos monitorados pelo seu efeito para com os aminoácidos; nesse caso notou-se um efeito de supressão, o que possibilitou a utilização da constante de supressão Stern–Volmer ( $K_{sv}$ ). Para a determinação do tamanho das nanopartículas, tendo em vista que o aumento da constante implica em um menor diâmetro dos materiais [56].

Os muitos relatos de utilização de aminoácidos como marcadores de nanopartículas nos desperta interesse em identificar e compreender os possíveis efeitos proporcionados por essas nanopartículas de ouro ao triptofano.

## 2.6 Funcionalização de Nanopartículas com Organilcalcogênios

Nanopartículas de ouro e prata funcionalizadas com compostos organocalcogênios, são materiais com alto potencial de aplicação, pois compostos organoselênio e organotelúrio, possuem enorme oportunidades de investigação, desenvolvimento e aplicação. Esses compostos podem possuir diversos grupamentos orgânicos, como por exemplo thiol, butil e arila entre outros [57, 58]. Os átomos de selênio (Se) e telúrio (Te) possuem uma alta afinidade por metais como ouro e prata, de maneira que podem ser encontrados combinados até mesmo na natureza, afim de formar minerais, como é o caso da calaverita ( $AuTe_2$ ) e da silvanita ( $AgAuTe_4$ ) [59].

O estudo de compostos de selênio e telúrio são relativamente novos, quando se comparado a compostos de enxofre, que é o calcogênio normalmente usado em funcionalizações, no entanto, ao substituí-lo por selênio e telúrio, os materiais podem se tornar mais interessantes do ponto de vista tecnológico e medicinal, isso por que o selênio é um elemento essencial, componente de enzimas com atividades antioxidantes e ao ser combinado com nanopartículas pode aumentar suas propriedades miméticas [60]. Já os compostos de telúrio, que em sua forma elementar ( $Te^0$ ) são utilizados como componentes em ligas metálicas, ou seja, compostos que contenham esses elementos apresentam uma ampla faixa de aplicações como em indústrias metalúrgicas, corantes, vidros e fármacos [61].

A combinação dos calcogênios com partículas metálicas pode interferir diretamente nas propriedades e características dos organocalcogênios, devido ao efeito de *plasmon* de superfície

provocadas pelas partículas metálicas, podendo alterar ligações químicas, transferências de cargas entre as moléculas envolvidas, deformação da morfologia da superfície, entre outras [62].

A funcionalização de nanopartículas com composto de organoselênio e organotelúrio é relativamente simples, sendo possível a escolha do melhor grupamento R, onde o mesmo pode atribuir uma aplicação adequada para o tipo de material proposto ou até interferir na solubilidade do composto. Existem grupamentos orgânicos que possuem afinidade com sistemas biológicos o qual por sua vez é o ideal na utilização quando a finalidade do material funcionalizado é a aplicação biológica [63].

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivos Gerais

- Analisar o processo de interação entre as nanopartículas de ouro e o aminoácido L. Triptofano, através das técnicas de absorção e emissão na região do UV-VIS e Fluorescência.
- Avaliar o processo de interação entre as nanopartículas de ouro e os organilcalcogênios:  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ , ambos em concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , através das técnicas de absorção e emissão na região do UV-VIS, Fluorescência.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito das diferentes concentrações de nanopartículas de ouro na solução de L. Triptofano  $56 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;
- Monitorar o efeito da dimensão das nanopartículas durante o processo de interação com o L-Triptofano;
- Caracterizar através das técnicas de FT-IR, Raman e Modelagem Molecular os organocalcogênios utilizados, buscando entender as vibrações, estiramentos e conformações;
- Avaliar o efeito das diferentes concentrações de nanopartículas de ouro nas soluções de  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ ;
- Monitorar o efeito da dimensão das nanopartículas durante o processo de interação com os organilcalcogênios.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Nanopartículas de Ouro

Foram utilizadas nanopartículas de ouro (AuNPs) adquiridas da Sigma-Aldrich em três diâmetros: 5, 10 e 20 nm. A solução coloidal contém, aproximadamente 0,01% HAuCl<sub>4</sub>.

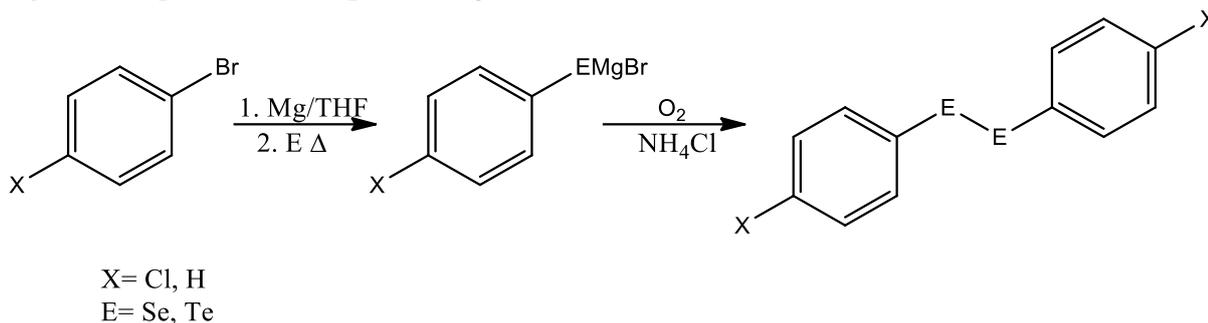
### 4.2 Aminoácido e Organocalcogênios Utilizados

O aminoácido utilizado foi o L- Triptofano adquirido da empresa Sigma-Aldrich, o qual apresenta grau de pureza de  $\geq 98\%$  (HPLC), fórmula empírica C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e massa molecular 204,23 g/mol. Já os organocalcogênios foram, sintetizadas e purificadas pelo grupo do professor Dr. Ernesto Lang na Universidade Federal de Santa Maria.

O método utilizado para as sínteses do (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>, foi baseado na formação de reagentes de Grignard, onde o 1-X-4-bromobenzeno (X pode ser H ou Cl) é adicionado vagorosamente, ao magnésio metálico ativado em tetrahidrofurano (THF), sobre atmosfera de nitrogênio. Adicionou-se cristais de iodo elementar e forneceu-se aquecimento dando início à reação. Após o consumo do magnésio (a solução foi gradualmente tornando-se acinzentada), adicionou-se o calcogênio (E) (selênio (Se) ou telúrio (Te)) elementar em pequena quantidade, após agitou-se a mistura por mais 30 minutos. Posteriormente, deixou-se o sistema agitando em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, adicionou-se solução de NH<sub>4</sub>Cl<sub>(aq)</sub> saturada para neutralização. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o removeu-se o solvente através de rota evaporação. Recristalizou-se o material através da adição de hexano. Os cristais obtidos foram secos sob vácuo [64–66]. Abaixo (Figura 8) estão descritos os esquemas de síntese dos funcionalizantes, *p*-cloro-disseleneto de difenila e o ditelureto de difenila.

Os dois compostos (*p*-cloro-disseleneto de difenila e ditelureto de difenila) foram submetidos a caracterização por FT-IR, Raman e modelagem molecular para que pudéssemos comprovar a utilização de compostos que não apresentassem contaminantes.

**Figura 8 - Esquema reacional para obtenção dos materiais funcionalizantes.**



### 4.3 Procedimento Experimental

#### 4.3.1 Preparo das Soluções Utilizadas

Nesta etapa, primeiramente, foi realizado o preparo da solução estoque diluindo o L-Triptofano (L-Trp) em água Milli-Q afim de compreender a concentração final de  $1,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A partir da solução estoque fez-se uma nova solução (1ª diluição) de concentração  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Para o preparo desta solução foi transferido 15,6 mL da solução trabalho para um balão volumétrico de 250 mL elevando o volume do mesmo até o menisco com água Milli-Q. Feito isto, transferiu-se 14 mL desta solução para um balão de 200 mL completando o volume do mesmo até o menisco, tornando essa, a solução de trabalho, cuja concentração final é de  $56 \mu \text{ mol L}^{-1}$  de L-Trp.

Para os organocalcogênios, foi feito o preparo de duas soluções distintas, sendo elas o *p*-cloro-disseleneto de difenila e o ditelureto de difenila. Logo após a pesagem das massas, transferiu-se para balões volumétrico de 100 mL, no qual foram adicionadas metanol até o menisco afim de conferir a cada uma das soluções a concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir dessas soluções separadas, efetuou-se a adição de nanopartículas de ouro (AuNPs). Para esta adição foram utilizadas nanopartículas de ouro com diâmetros de 5, 10 e 20 nm, respectivamente, utilizando oito soluções de análise de volume final igual a 3 mL para cada um dos compostos (L-Trip),  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ . Cada solução de análise compreendeu concentrações finais de AuNPs de  $0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ .

As soluções de análise de L-Trip na presença de AuNPs foram submetidas a análises de espectroscopia de absorção molecular e de emissão de fluorescência, assim como as soluções de  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ .

A análise de absorção foi realizada na região de 200 a 700 nm. Os espectros de emissão para o L-Trip foram monitorados na região de 280-600 nm com comprimento de onda de excitação de 270 nm. Para os  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  a excitação foi feita em 290 nm e 270 nm, respectivamente, realizando varreduras entre 300-600 nm para o  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e 280-600 nm para o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ . Todas as análises foram realizadas em triplicata e em cubeta de quartzo, com quatro faces polidas e de 10 mm de caminho óptico.

#### 4.3.2 Caracterização via Espectroscopia Eletrônica, Vibracional e Modelagem

##### Molecular

Para realização das análises via espectroscopia na região do infravermelho, foi utilizado um aparelho FT-IR JASCO modelo PS-4100, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A amostra foi preparada por dispersão em KBr de grau espectroscópico e prensadas, formando pastilhas com cerca de 1 cm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Estas pastilhas foram introduzidas diretamente no caminho óptico do equipamento para leitura do percentual de transmitância (%T).

As caracterizações por espectroscopia Raman foram realizadas, pelo prof<sup>o</sup>. Dr. Luiz Humberto da Cunha Andrade, da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS). As medidas de espalhamento foram feitas nos compostos em solução, há uma concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As análises se deram em cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e o equipamento utilizado possui um laser de  $\text{Ar}^+$  de 514,5 nm, e monocromador Horiba Jobin Yvon IHR – 320.

A análise computacional foi feita em parceria com o prof<sup>o</sup>. Dr. Valter Aragão do Nascimento, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Para as análises de modelagem computacional utilizou-se um processo de mecanismo molecular e simulação molecular dinâmica, onde os modelos e sistemas dos compostos analisados foram feitos através do software SPARTAN 14, utilizando as geometrias padrões presente nos pacotes do programa e otimização por meio do método Hartree-Fock.

Para as análises via espectroscopia de absorção no UV-Vis, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 50 (Varian). O espectrofotômetro de absorção molecular tem como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio, um monocromador Czerny-Turner 0,25 m e um detector de diodo de Si. As medidas de absorção foram realizadas de 200 a 700 nm.

As medidas de fluorescência foram realizadas no espectrofotômetro Cary Eclipse (Varian). O espectrofluorímetro possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2  $\mu$ s e potência de pico equivalente a 75 KW; dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. A detecção da fluorescência é feita por um tubo fotomultiplicador (R928). Todas as medidas foram realizadas à temperatura controlada e as análises realizadas em triplicata, tornando assim os resultados obtidos reproduzíveis.

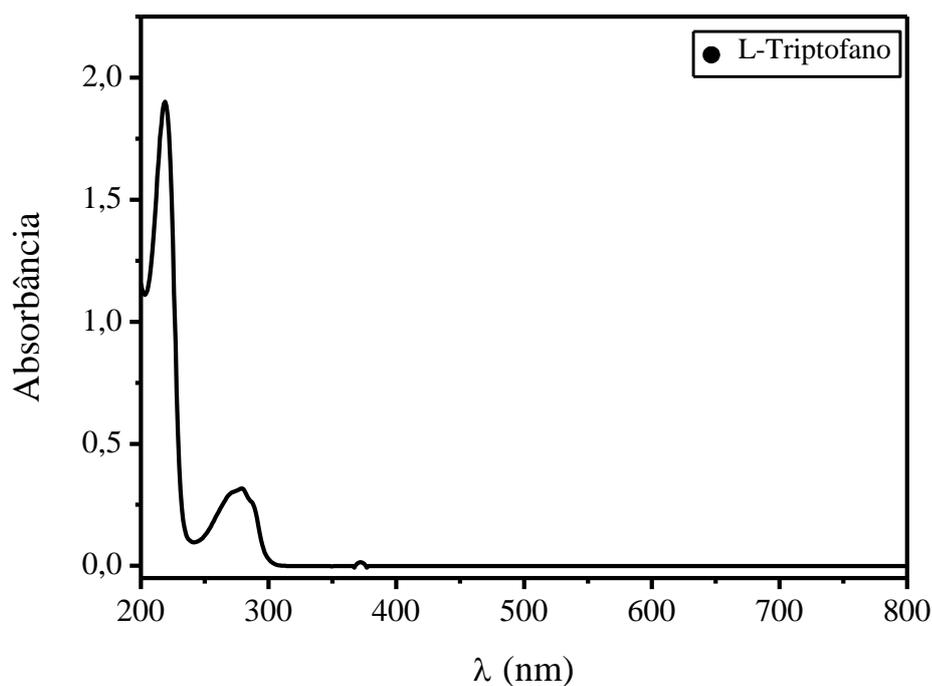
As medidas de tempo de vida foram obtidas por uma técnica que correlaciona a contagem de um único fóton com um equipamento espectrofluorímetro compacto de tempo de vida Fluo Time 100. Um laser com excitação a 280 nm, equipado com um controlador de impulsos de diodo (PicoQuant PDL 800-D). Os dados foram analisados por um ajuste global (software PicoQuant FluoFit). Tempo de vida de fluorescência foram calculados a partir do ajuste global como a amplitude média ponderada do decaimento de fluorescência, usando parâmetros de ajuste biexponencial. Os valores de tempo de vida médio foram calculados, através de ajustes matemáticos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise do L-Triptofano

Primeiramente, realizaram-se algumas medidas de UV-VIS (Figura 10), da solução de L-Trip. de concentração  $56 \mu\text{mol L}^{-1}$  afim de caracterizar as interações moleculares presentes nessa estrutura, pois assim poderemos analisar seu comportamento antes e depois da adição de nanopartículas. Com isso, notou-se a presença de duas bandas características, uma de forte absorbância com comprimento de onda máximo em 210 nm e a outra de menor intensidade na em 280 nm, ambas são atribuídas as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  presentes no grupamento indol da molécula de L-triptofano [67].

**Figura 9** – Espectro de absorção do L-Triptofano em água com concentração de  $56 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

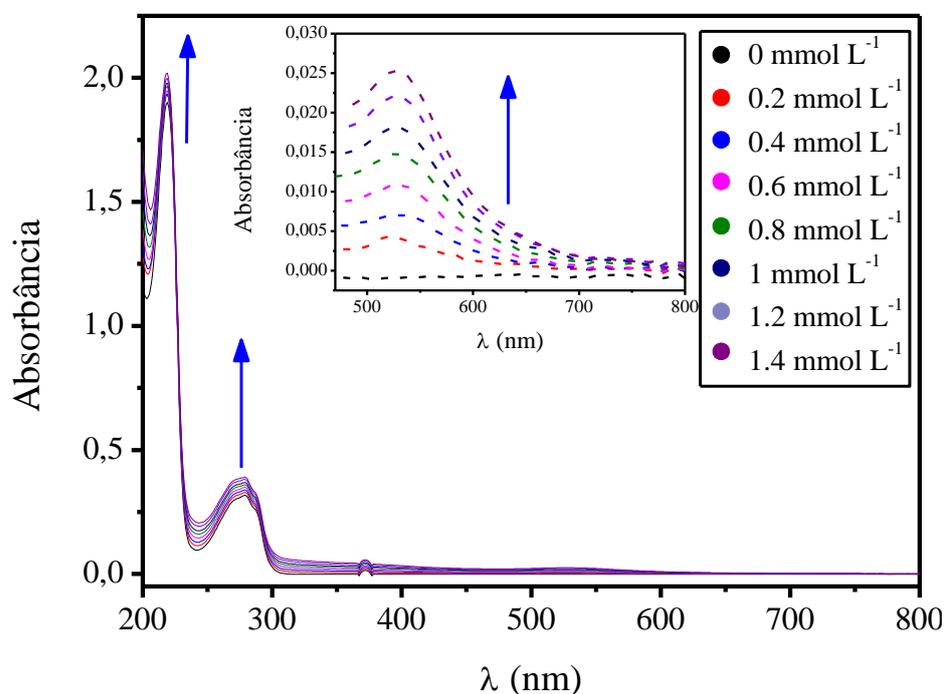


Logo em seguida foram feitas adições de diferentes quantidades de nanopartículas de ouro, afim de conferir concentrações distintas, proporcionando assim a investigação de seu efeito sobre o aminoácido.

Dessa forma, foi possível visualizar que as nanopartículas de ouro presente no meio causam uma perturbação nas transições eletrônicas da molécula, provocando um aumento na absorbância principalmente da banda de 280 nm. Esse efeito hiper-crômico é decorrente do efeito imposto pela intensificação do campo eletromagnético local, promovido pela ressonância de plasmon, fazendo com que ocorra uma maior intensidade de absorção dos cromóforos.

No entanto, após o início da adição das nanopartículas, também pode ser observado na Figura 10, o aparecimento de uma banda na região de 520 nm, que pode ser atribuída a presença de superfícies metálicas capazes de produzir o efeito de ressonância de plasmon. Sendo que o aumento desse efeito se mostrou proporcional ao aumento da concentração, evidenciando a presença de estruturas nanométricas na solução, e, estão interagindo com as moléculas do L-Trip. [52].

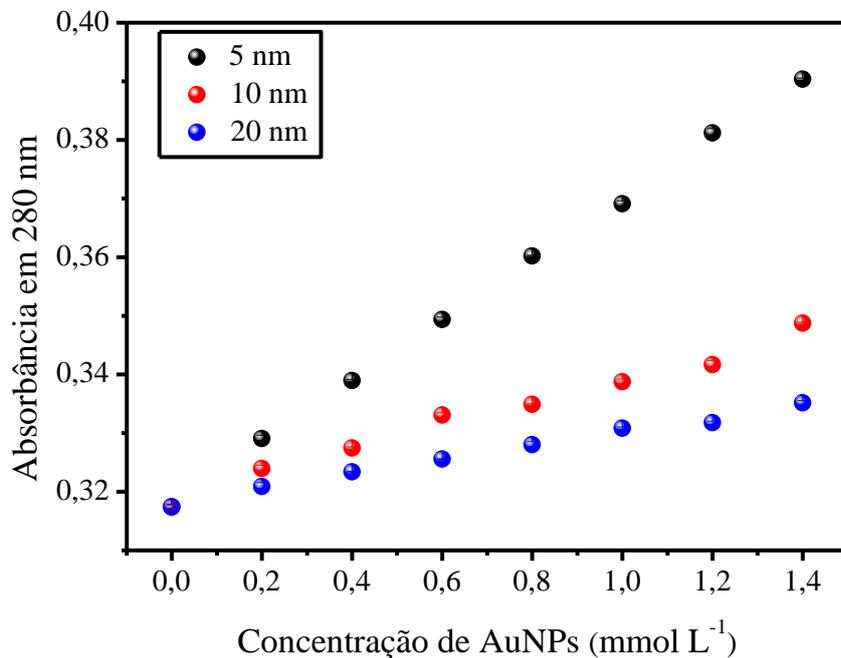
**Figura 10** - Absorbância do L-Triptofano na presença de diferentes concentrações de nanopartículas de ouro de 5 nm.



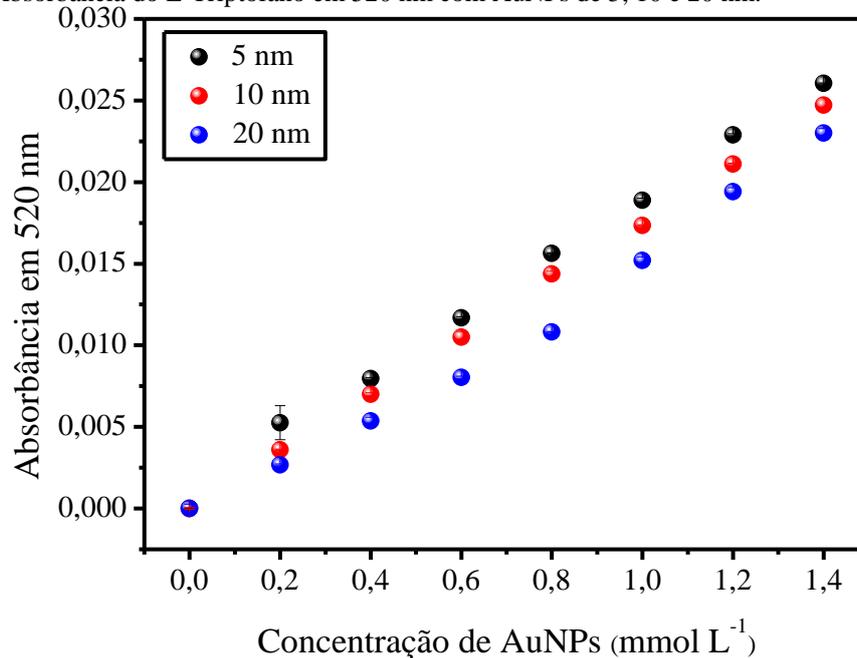
Como as amostras apresentaram um aumento de absorbância em 280 nm, relativamente linear em função das concentrações de nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos (5, 10 e 20 nm) (Figura 11 e Figura 12), teve-se a necessidade de realizar cálculos de coeficiente angular da reta para que pudesse ser comparado o comportamento apresentados pelos colóides de ouro de tamanhos distintos. Assim, pode ser obtido a informação de que nanopartículas de 20 nm, apresentam uma menor variação de absorbância em relação a concentração dos demais colóides, pois apresenta um coeficiente angular de  $0,01149 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99115$ ), sendo que as de 5 e 10 nm apresentaram  $0,05171 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99927$ ) e  $0,02146 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,98952$ ), respectivamente. Esse efeito também pode ser visto quando é analisada a banda de ressonância de plasmon em 520 nm, onde por sua vez, os valores de coeficientes angulares

para nanopartículas de 20 nm apresentaram  $0,01617 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,989$ ), já para as nanopartículas de 5 e 10 nm são  $0,01862 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99885$ ) e  $0,01747 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99903$ ). Isto demonstra que ambas as bandas monitoradas apresentam uma certa relação entre a concentração utilizada e sua intensidade de absorção, sendo que nanopartículas de 5 nm apresentam maior efeito sobre as moléculas analisadas, uma vez que, em um mesmo volume, a quantidade de superfícies disponíveis de 5 nm é maior que porção de 10 e 20 nm.

**Figura 11** - Absorbância do L-Triptofano em 280 nm com AuNPs de 5, 10 e 20 nm.

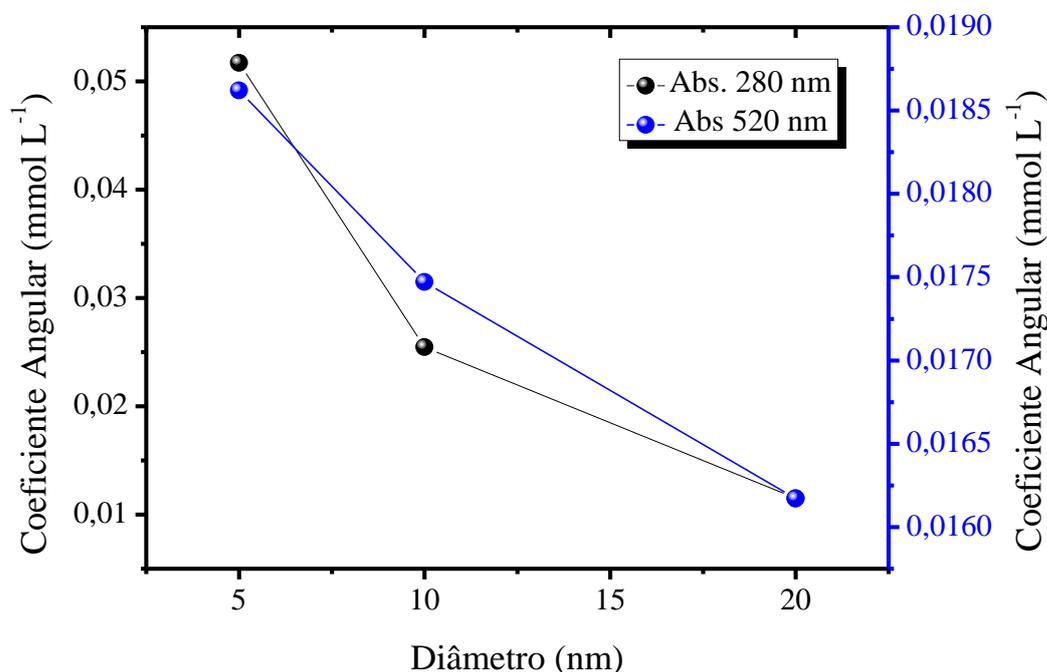


**Figura 12** - Absorbância do L-Triptofano em 520 nm com AuNPs de 5, 10 e 20 nm.



Buscando um melhor entendimento relacionado ao efeito de diversos tamanhos de colóides de ouro no processo de interação com a moléculas de L-Trip., construiu-se um gráfico (Figura 13) onde é demonstrada uma certa diminuição do coeficiente angular em relação ao aumento da área superficial disponível pra interação, tanto para o monitoramento em 280 nm (preto), quanto para 520 nm (azul), o que reforça o fato de que menores quantidades do aminoácidos interagiram com as superfícies metálicas.

**Figura 13** - Coeficiente angular das retas obtidas em 279 nm (preto) e 520 nm (azul) para diferentes áreas superficiais



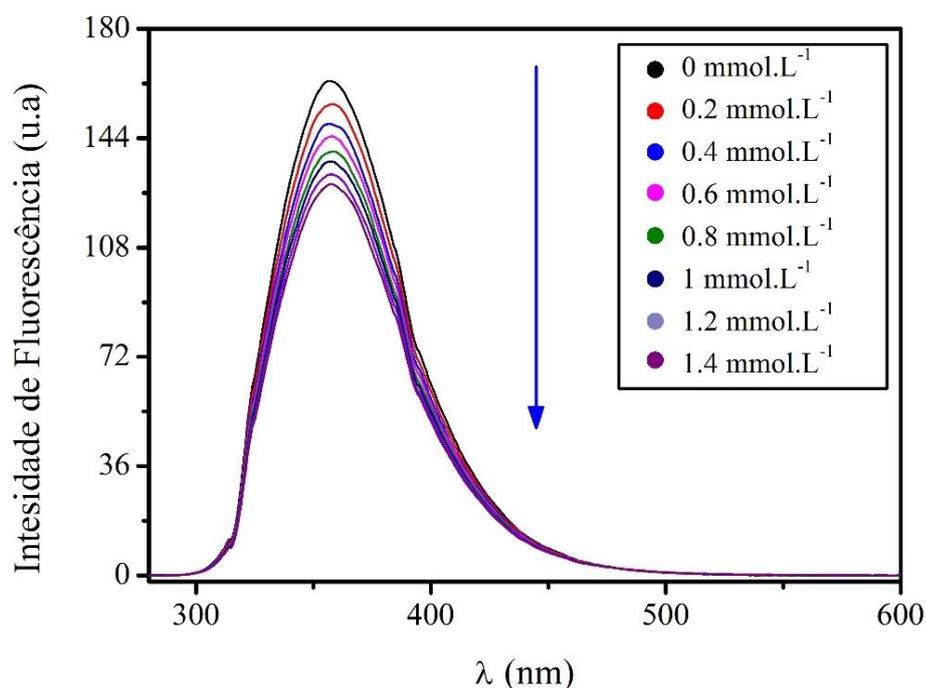
Para um monitoramento através da técnica de fluorescência, buscando analisar as interações entre nanopartículas de ouro e o L-Trip. utilizou-se também uma solução de concentração de 56  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o aminoácido, com aumento gradual da concentração do coloide, tendo uma variação entre 0-1.4  $\text{mmol L}^{-1}$  de diferentes tamanhos. Os espectros de emissão do aminoácido (Figura 14) foram investigados em uma faixa de 280-600 nm, sendo a amostra excitada em 270 nm. Com isso pode ser detectado um sinal intenso em 356 nm, decorrente da emissão de fótons produzidas principalmente pelo retorno dos elétrons presentes no grupamento indol ao estado fundamental singleto.

Após dado início ao processo de interação entre o aminoácido e o coloide de ouro, notou-se uma supressão da intensidade de emissão da fluorescência do L-Trip. em função das diferentes concentrações das superfícies metálicas, esse efeito de supressão pode ser melhor

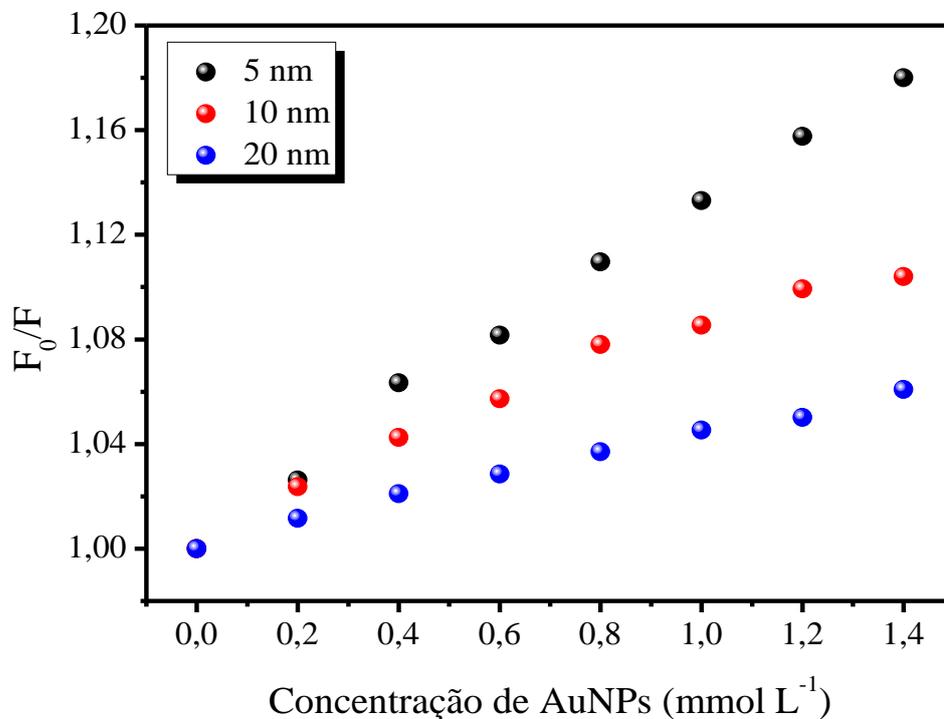
visualizado no gráfico de  $F_0/F$  em função da concentração de nanopartículas (Figura 15), onde é demonstrado uma certa linearidade entre a supressão e a variação da concentração de nanopartículas, sendo esse efeito descrito como uma transferência fotoinduzida dos elétrons do aminoácido para as superfícies metálicas, sendo assim, em vez dos elétrons das moléculas de indol no estado excitado retornarem para o estado fundamental, são transferidos para as superfícies metálicas, fator que resulta na diminuição do sinal de fluorescência [68].

Para isso correlacionou-se o resultado de supressão do aminoácido à equação de Stern-Volmer:  $F_0/F = 1 + K_{sv} [Au]$ , onde  $F_0$  e  $F$  são as intensidades de fluorescência do L-Trip. na ausência e na presença do supressor (nanopartículas de ouro), respectivamente,  $K_{sv}$  é a constante de supressão de Stern-Volmer e  $[Au]$  é a concentração do agente supressor [69].

**Figura 14** - Supressão na intensidade de fluorescência do L-Triptofano com AuNPs de 5 nm, com excitação em 280 nm em função da concentração de colóide.

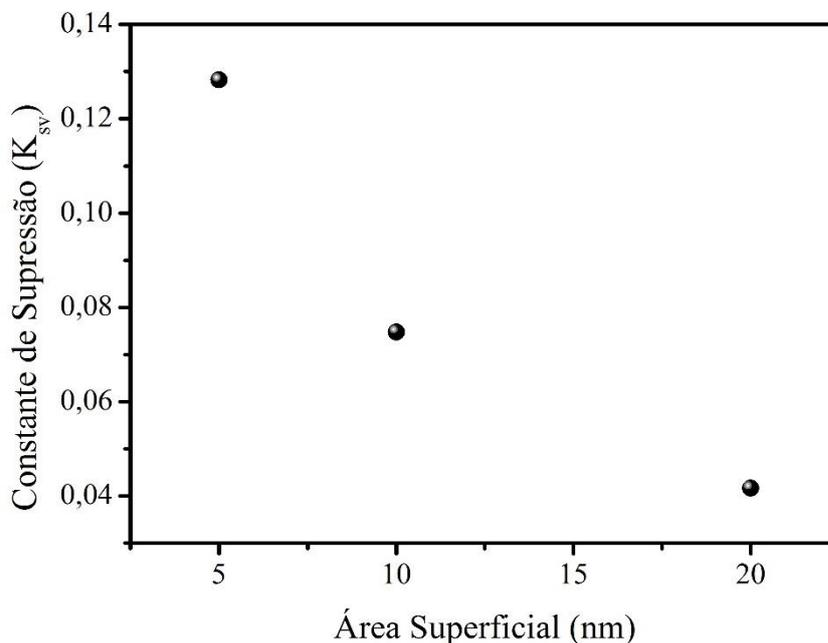


**Figura 15** - Razão de  $F_0/F$  em 356 nm em função da concentração de AuNPs de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 270 nm. Onde  $F_0$  e  $F$  são as intensidades de fluorescência do L-Triptofano com variadas concentrações de nanopartículas de ouro, respectivamente.



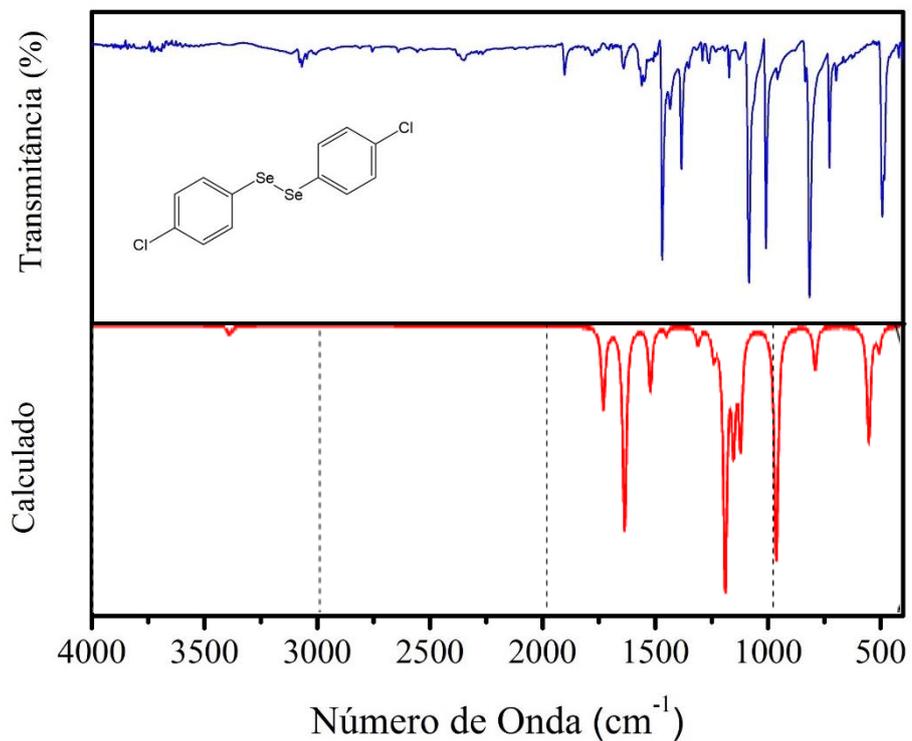
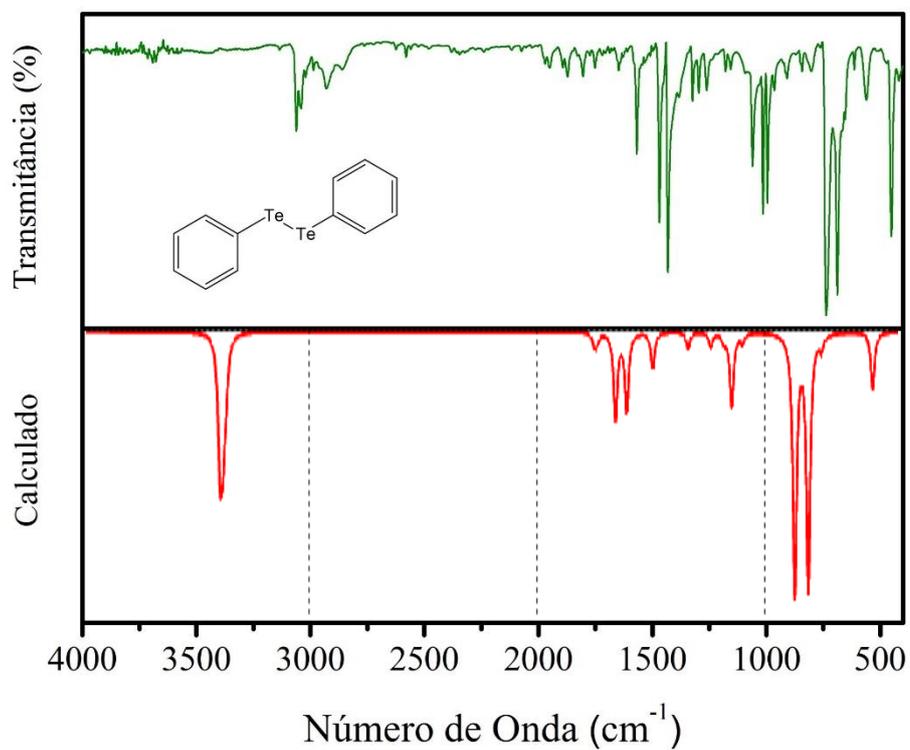
A constante de supressão determinada pela inclinação da reta está associada a interação do L-Trip. com as nanopartículas de ouro, sendo que nesse caso ocorre uma redução da constante de supressão quando o aminoácido é excitado em 270 nm, ao passo que foi aumentado o diâmetro das nanopartículas (Figura 16), isso se deve a uma diminuição da área superficial, pois a quantidade de nanopartículas presentes de 20 nm ser menor em relação a 5 e 10 nm em uma mesma concentração, gerando assim os seguintes valores de  $K_{sv}$ : 0,12822 mmol.L<sup>-1</sup> ( $R^2=0,99513$ ), 0,07477 mmol.L<sup>-1</sup> ( $R^2=0,96558$ ) e 0,04169 mmol.L<sup>-1</sup> ( $R^2=0,99219$ ), para nanopartículas de 5, 10 e 20 nm respectivamente.

**Figura 16** - Razão entre a constante de supressão ( $K_{sv}$ ) em 356 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.



## 5.2 Caracterização Vibracional dos Compostos Organilcalcogênicos

As espectroscopias de Infravermelho e Raman foram utilizadas como técnicas de caracterização dos aspectos estruturais envolvidos nos modos vibracionais das moléculas (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>. Ambas as técnicas são complementares, pois o infravermelho mede os modos de vibração por momento de dipolo e o Raman por polarizabilidade. Para a caracterização e atribuição dos principais modos vibracionais dos compostos analisados utilizou-se a modelagem computacional juntamente com dados da literatura.

**Figura 17** - Espectros de Infravermelho obtidos para  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  experimental (azul) e teórico (vermelho).**Figura 18** - Espectros de Infravermelho obtidos para  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  experimental (verde) e teórico (vermelho).

**Tabela 1** - Principais bandas em n° de onda (cm<sup>-1</sup>), e intensidades, obtidas e interpretadas para (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub> no Infravermelho.

( <i>p</i> -Cl(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se)) <sub>2</sub>	Teórico	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>2</sub>	Teórico	Modo de Vibração
3068	3400	3061	3383	ν(C–H) aromático
1469	1748	1568	1747	
1433	1655	1469	1683	ν(C=C)
1383	1541	1431	1235	
1083	1331	1060	1335	δ(C–H) no plano
1007		1014		
956	985	995	866	δ(C–H) fora do plano
		688	807	
814	531	–	–	ν(C-Cl)
727	814	737	749	δ(C=C) no plano
696		688		
490	544	492	525	δ(C=C) fora do plano
483		451		

Sendo; ν(estiramento), δ(deformação); (–) ausente.

Através da técnica de espectroscopia de Infravermelho foi possível identificar os principais modos vibracionais dos anéis aromáticos, presentes nos materiais (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>. Os valores observados estão em consonância com os dados já apresentados na literatura.

Para o composto (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub>, foram observados na figura 17 e descritos na Tabela 1, os números de onda e modos de vibração encontrados experimentalmente, no entanto, alguns modos vibracionais merecem destaque como as bandas de estiramentos; ν(C–H aromático) em 3068 cm<sup>-1</sup>; ν(C=C) em 1469 cm<sup>-1</sup> e ν(C-Cl) em 814 cm<sup>-1</sup> e as bandas de deformação; δ(C–H no plano) 1007 cm<sup>-1</sup> [70]–[73].

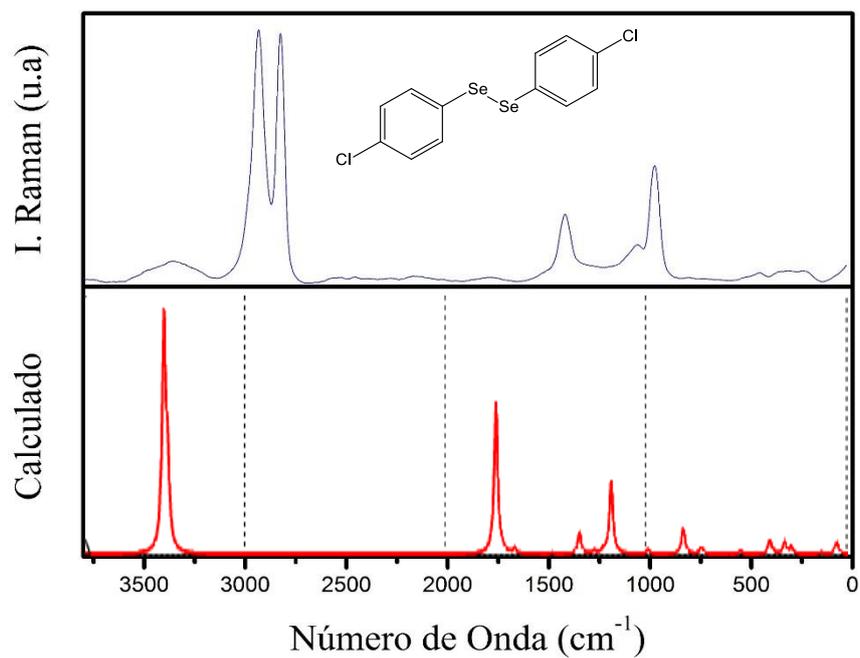
A espectroscopia no Infravermelho identificou para o composto (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>, os principais modos vibracionais dos anéis aromáticos presentes em sua estrutura (Figura 18), com as

seguintes bandas de estiramentos  $\nu(\text{C-H aromatico})$  em  $3061 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=C})$  em  $1568$  e  $1469 \text{ cm}^{-1}$ . E a banda de deformação;  $\delta(\text{C=C no plano})$   $737 \text{ cm}^{-1}$ , pois essas são as principais vibrações desse composto sendo, o diferenciando dos demais [71–74]. Com a utilização da espectroscopia no infravermelho pode se conhecer as principais vibrações presentes nas amostras de organilcalcogênios e através da busca detalhada na literatura comparou-se os resultados experimentais e teóricos, proporcionando assim a comprovação da utilização do produto esperado em todo o processo de funcionalização.

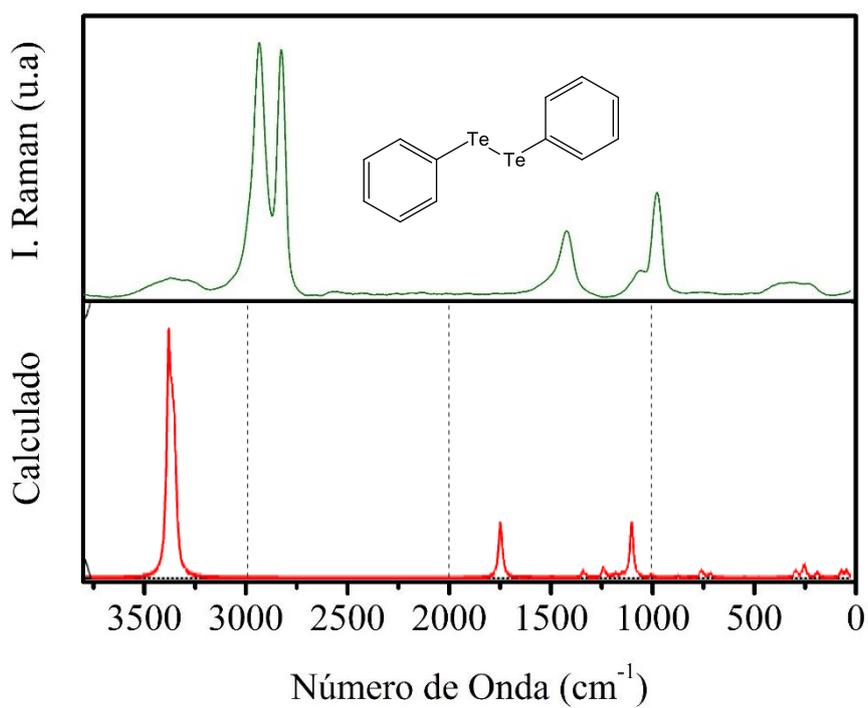
Com o auxílio das técnicas de modelagem molecular (Figura 17 e 18) pode estimar as possíveis regiões e modos vibracionais, tanto de estiramento quanto deformação de ambos os compostos, pois através de método é possível a visualização das interações presentes nas moléculas. No entanto, mesmo os espectros teóricos e experimentais apresentarem perfis semelhantes, na tabela 1 pode observar que os valores entre eles apresentaram uma certa discrepância, isso pode ter ocorrido devido a processo instrumentais ou limitações do software em reproduzir resultados exatamente iguais aos valores reais.

As medidas de espectroscopia Raman também foram utilizadas como uma técnica complementar no processo de caracterização dos compostos organilcalcogênios. Sendo assim realizou-se as análises dos materiais em solução metanólica, compreendendo concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para ambas as amostras ( $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ ). Após obtenção dos espectros experimentais e interpretação das vibrações envolvidas, utilizou-se a modelagem molecular como forma alternativa para comparação dos modos vibracionais experimentais e teóricos.

**Figura 19** - Espectros Raman obtidos para o  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  experimental (azul) e teórico (vermelho).



**Figura 20** - Espectros Raman obtidos para o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  experimental (verde) e teórico (vermelho).



**Tabela 2:** Principais bandas em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), e intensidades, obtidas e interpretadas para o ( $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ ), ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}$ )<sub>2</sub> através da espectroscopia Raman.

$(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$	Valores teóricos	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$	Valores teóricos	Modo de Vibração
2931	3403	2935	3390	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2823	3384	2823	3375	
1420	1748	1416	1747	$\nu(\text{C=C})$
1058	1173	1062	1177	$\delta(\text{C=C}) + (\text{C-E})$
976	985	996	999	$\delta(\text{C-H})$ no plano

Sendo; n (estiramento), d (deformação); (-) ausente; (E) calcogênio.

Com a realização da análise espectroscópica Raman, foi possível confirmar os modos vibracionais dos anéis aromáticos presentes nos compostos ( $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ ) e ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}$ )<sub>2</sub>. Sendo que estes encontram-se em consonância com os dados já apresentados na literatura.

Para ( $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ ), tem-se as bandas referentes aos estiramentos;  $\nu(\text{C-H})$  aromático em 3931 e 2823  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=C})$  em 1420  $\text{cm}^{-1}$ , em relação aos modos vibracionais de deformação, foram apresentadas bandas  $\delta(\text{C=C}) + (\text{C-E})$  1062  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{C-H})$  no plano em 996  $\text{cm}^{-1}$  [25, 75].

Para o composto ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}$ )<sub>2</sub>, obteve-se as seguintes bandas de estiramento;  $\nu(\text{C-H})$  aromático em 2935 e 2823  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=C})$  em 1416  $\text{cm}^{-1}$ , em relação aos modos vibracionais de deformação, foram apresentadas bandas  $\delta(\text{C=C}) + (\text{C-E})$  1058  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{C-H})$  no plano em 976  $\text{cm}^{-1}$  [25, 75]

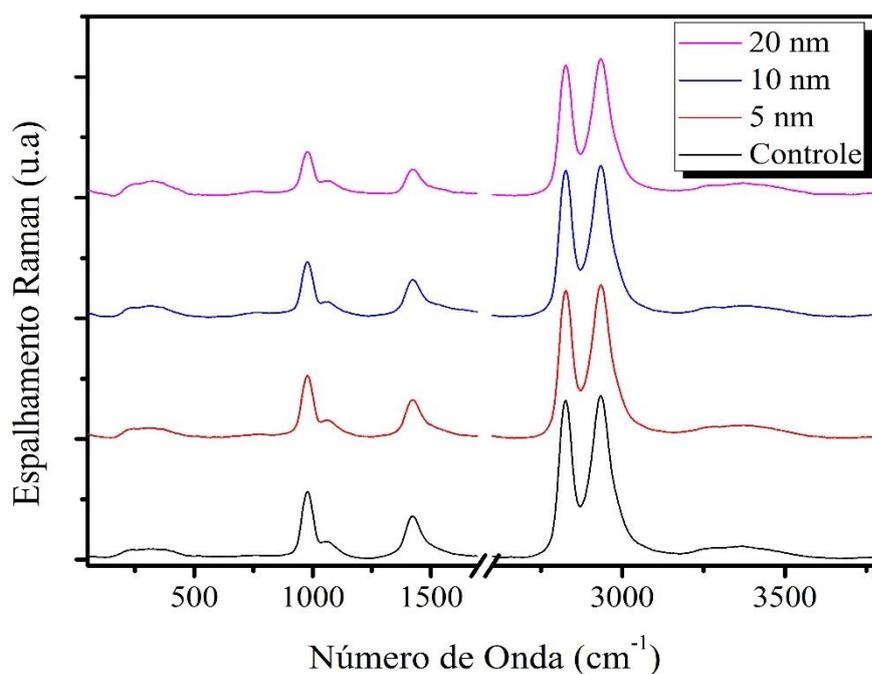
A utilização da espectroscopia Raman, como dito anteriormente, é uma técnica complementar ao infravermelho, sendo assim pode através dela visualizar além das vibrações já vistas e caracterizadas pelo infravermelho, mas também uma nova vibração referente à deformação carbono-carbono com contribuição do estiramento carbono-calcogênio, o que possibilitou propormos que os materiais utilizados eram os ( $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ ) e ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}$ )<sub>2</sub>.

Assim como no Infravermelho a técnicas de modelagem molecular podem estimar as possíveis regiões e modos vibracionais, tanto de estiramento quanto deformação de ambos os compostos, pois através deste método é possível a visualização das interações presentes nas moléculas. Embora os espectros teóricos e experimentais apresentarem perfis próximos (Figura 19 e Figura 20), na tabela 2, vale observar que os valores entre eles apresentaram uma certa

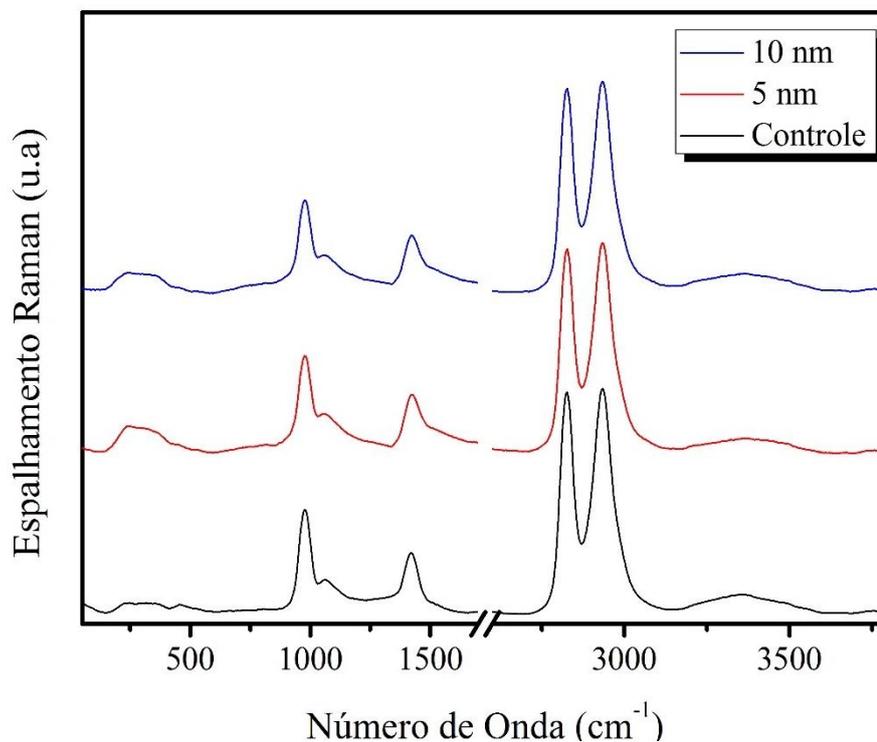
discrepância, isso pode ter ocorrido devido processos instrumentais ou limitações do software em reproduzir valores exatamente iguais os alcançados experimentalmente.

A investigação dos efeitos proporcionados pelas nanopartículas aos organilcalcogênios teve início através da análise de espectroscopia Raman, onde ao ser adicionado o colóide de ouro a solução contendo o  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ , notou-se uma certa diminuição no espalhamento Raman em diversas regiões, exceto em  $300\text{ cm}^{-1}$  (Figura 21); o mesmo efeito pode ser visto na Figura 22, onde é demonstrado o espectro Raman do  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  na presença das nanopartículas metálicas. Segundo a relatos na literatura essa região responsável pelas interações E-E e E-Au, sendo esse um dos fortes indícios da interação nanopartícula/organilcalcogênios [25].

**Figura 21** - Espectro Raman do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  a concentração  $1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$  (Controle), na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10 e 20 nm. Sendo a concentração das nanopartículas no meio  $1.4\text{ mmol L}^{-1}$ .



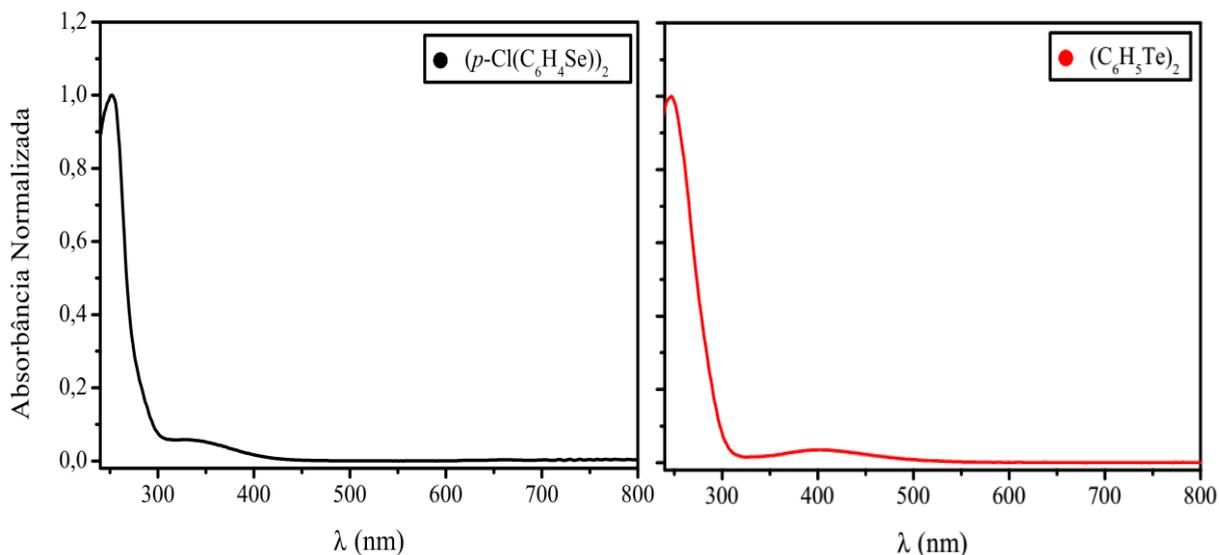
**Figura 22:** Espectro Raman do  $(C_6H_5Te)_2$  a concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (Controle), na presença de nanopartículas de ouro de 5 e 10 nm. Sendo a concentração das nanopartículas no meio  $1.4 \text{ mmol L}^{-1}$ .



### 5.3 Análise e Investigação da Absorção e Emissão do $(p\text{-Cl}(C_6H_4Se))_2$ e $(C_6H_5Te)_2$ , Mediante a Interação com Nanopartículas de Ouro

Para compreensão do comportamento espectroscópico dos organilcalcogênios, foram realizadas análises de absorção molecular na região do ultravioleta visível para os compostos  $(p\text{-Cl}(C_6H_4Se))_2$  (composto I) e  $(C_6H_5Te)_2$  (composto II) dispersos em metanol, conferindo a concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , para ambos. A Figura 23 demonstra os espectros de absorção dos compostos I e II, em que observa-se duas bandas características para cada um dos compostos, as bandas com máximo de absorção em aproximadamente 252 nm (composto I) e 247 nm (composto II) são atribuídas as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  provenientes dos anéis aromáticos, os quais estão presentes em ambas as moléculas.

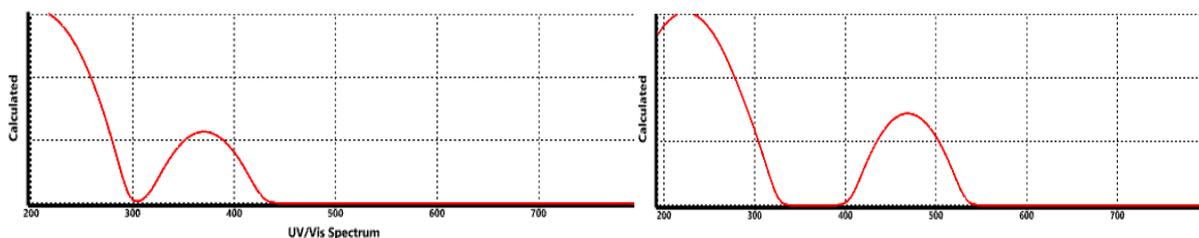
**Figura 23** - Espectro de absorção do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  (preto) e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  (vermelho), com concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para ambas as soluções, utilizando metanol como solvente.



As bandas com máximos de absorção em aproximadamente 325 nm e 400 nm para os compostos I e II, respectivamente, deve-se ao fato do composto I apresentar interação Se (4p)  $n \rightarrow \pi^*$  (aromático) e o composto II a interação Te (5p)  $n \rightarrow \pi^*$  (aromático), ou seja, essa segunda banda é atribuída a interação entre o orbital de mais alta energia dos calcogênios e o anel aromático presentes nas moléculas de difenil dicalcogênios [64, 76].

Com o auxílio da modelagem molecular pode visualizar os espectros de absorção das moléculas de  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  (Figura 24), onde apresentam estar em concordância com os resultados experimentais.

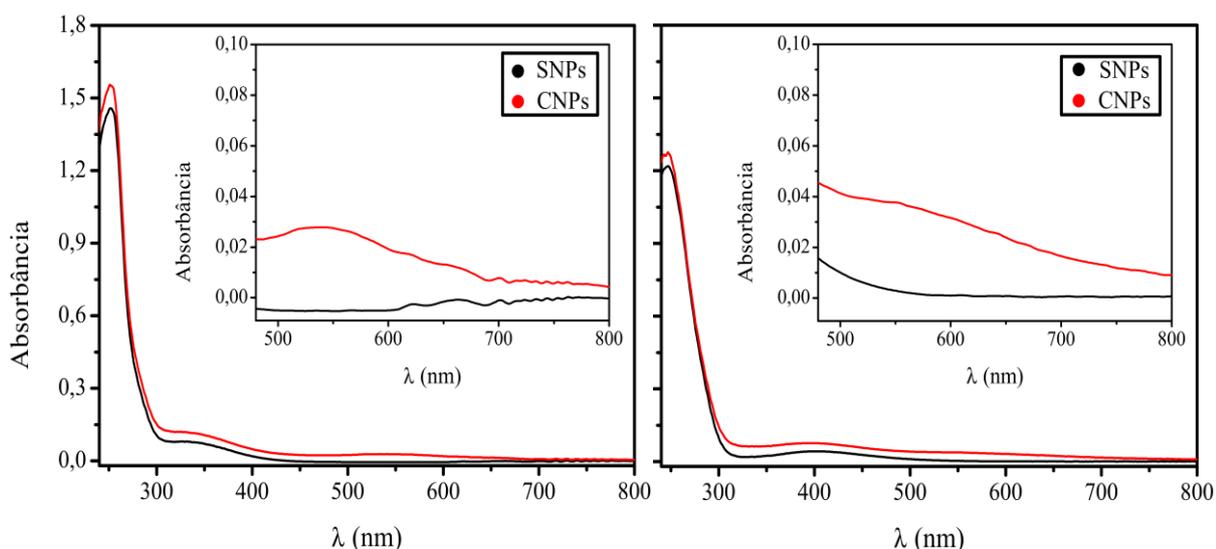
**Figura 24**- Espectro de UV-Vis teórico do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  (esquerda) e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  (direita)



Após avaliar o comportamento espectroscópico dos compostos I e II, analisaram-se as mudanças nos espectros de absorção para ambos quando adiciona-se nanopartículas aos mesmos, onde em concentrações de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (SNPs), foram submetidos a uma

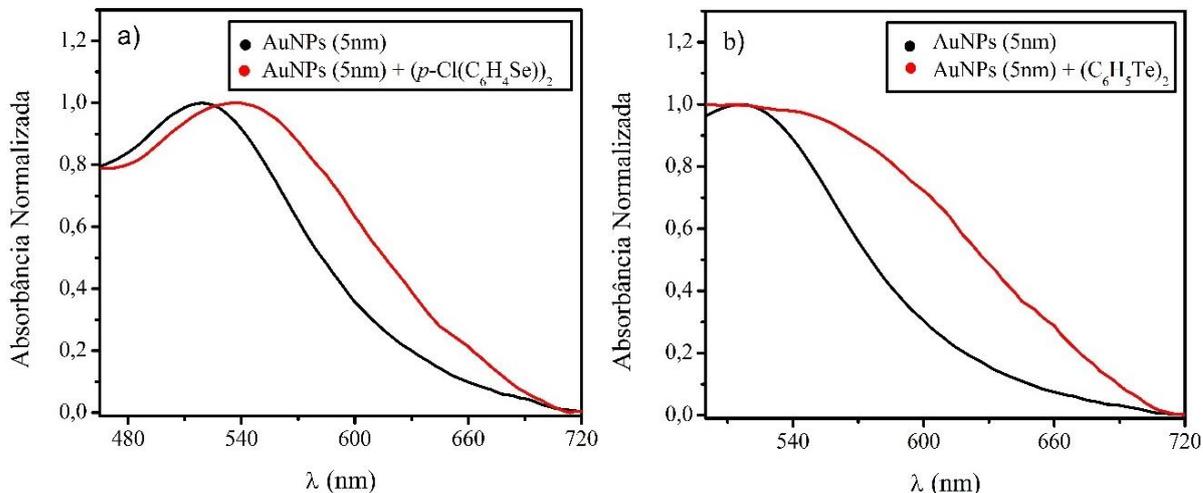
concentração de  $1.4 \text{ mmol L}^{-1}$  de nanopartículas de ouro de 5 nm de diâmetro (CNPs). Pode-se observar que quando adicionou-se o coloide de ouro houve um aumento na absorção das regiões características de 252 nm e 325 nm para o composto I e 247 nm e 400 nm para o composto II, conforme apresentado na figura 25.

**Figura 25:** Espectro de absorção dos compostos I e II em concentrações  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (SNPs) e na presença de  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de AuNPs 5 nm (CNPs).



A Figura 25 demonstra o aparecimento de uma banda em aproximadamente 537 nm característica do efeito de ressonância de plasmon induzido pela superfície das nanopartículas de ouro, decorrente da oscilação simultânea e coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, culminando em um aumento na absorção nessa região [19,20]. De acordo com a literatura, nanopartículas de ouro esféricas com 5 nm de diâmetro apresentam máximos de absorção em 520 nm, o que confirma o fato da funcionalização, pois um deslocamento para maior comprimento de onda ocorre devido um aumento ou uma conformação na morfologia da superfície metálica, sendo esse deslocamento de 19 nm para o composto I e II em relação a absorção das nanopartículas utilizadas (Figura 26) [8].

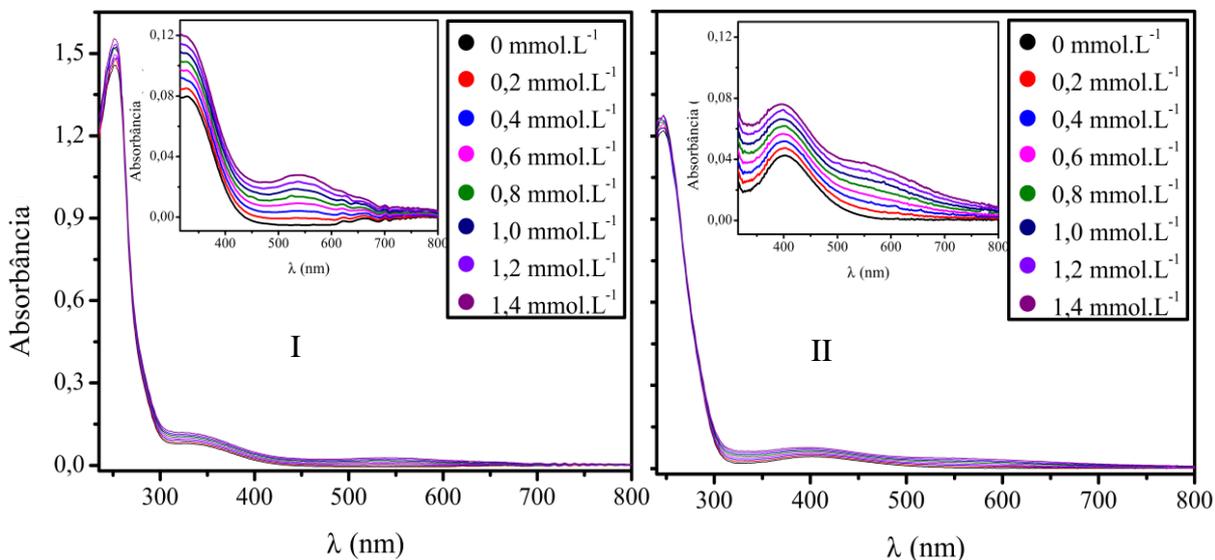
**Figura 26:** Gráfico de absorção normalizada, demonstra o deslocamento da banda de ressonância de plasmon, quando em contato com o  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  (a) e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  (b) e relação a bandas das nanopartículas de 5 nm utilizadas.



Analisando-se a Figura 27 (I e II), pode-se observar um aumento na absorbância de ambos os compostos ao ponto que eram feitas as adições de nanopartículas de ouro de 5nm demonstrando uma dependência entre a intensidade de absorção dos compostos I e II com a concentração de nanopartículas de ouro no meio, sendo esse aumento gerado pela intensificação do campo eletromagnético local, provocando uma maior intensidade de absorção das interações presentes nas moléculas orgânicas próximas a superfície.

Pôde-se observar que o aumento de absorção das bandas características do composto I (Figura 28), bem como a banda de ressonância de plasmon (Figura 29) mostram-se lineares ao passo que foram aumentadas as concentrações de nanopartículas na solução.

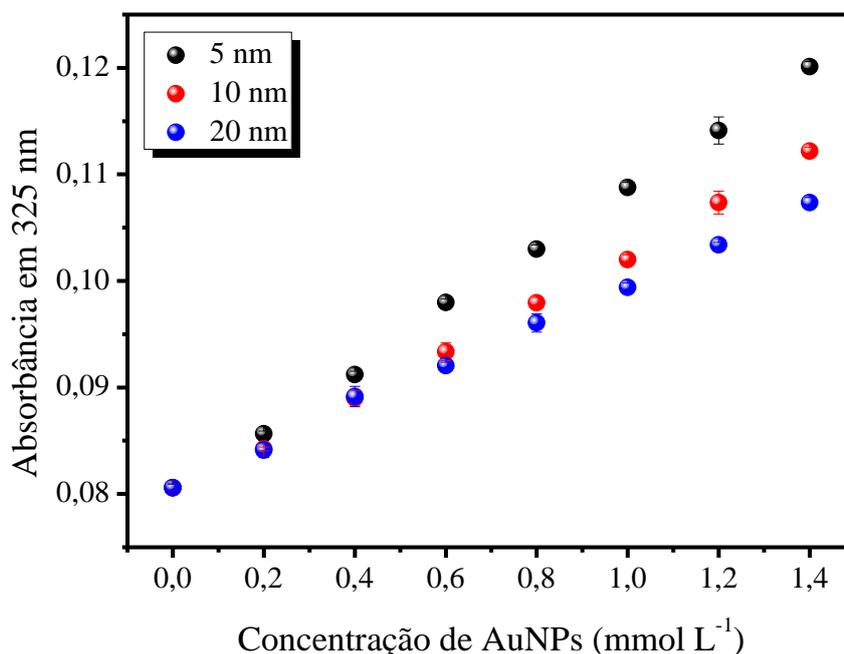
**Figura 27:** Espectro de absorção da Composto I e II, em função da concentração de NP de 5nm.



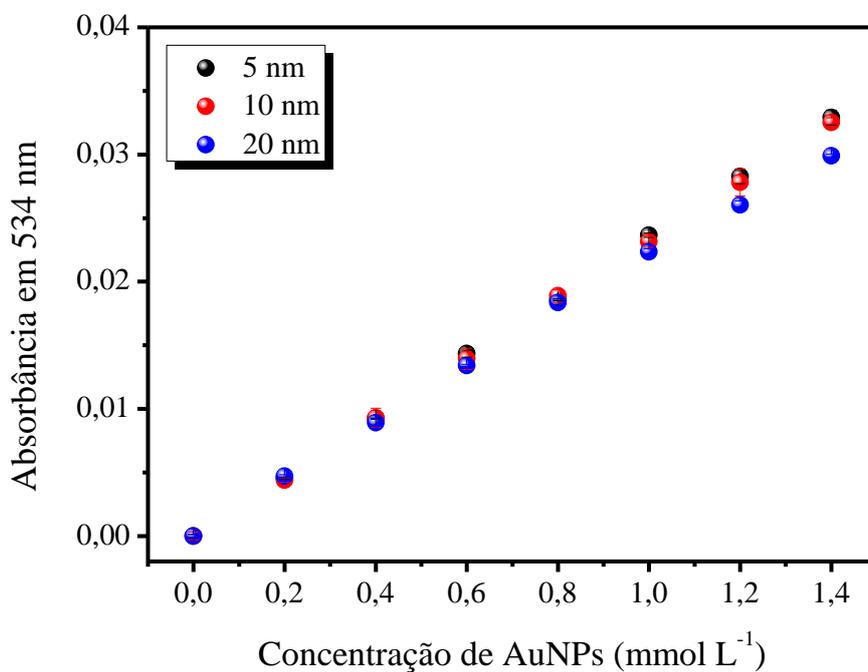
No entanto, para analisar o possível efeito proporcionado por uma variação de tamanho de nanopartícula (5, 10 e 20 nm) no processo de interação, fez-se necessário correlacionar os resultados através do coeficiente angular ( $\beta$ ) calculado para cada uma das retas.

Assim no máximo de absorção em 325 nm para o composto I apresentou-se os seguintes ( $\beta$ ): 0,02856  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99861$ ), 0,02272  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99829$ ) e 0,019  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99953$ ) para os diâmetros de 5, 10 e 20 nm, respectivamente. Já para a banda de ressonância de plasmon do colóide de ouro localizada em 534 nm apresentaram os seguintes valores de ( $\beta$ ): 0,02353  $\text{mM}^{-1}$  ( $R^2=0,99971$ ), 0,02339  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99979$ ) e 0,02152  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99857$ ), sendo que coeficientes angulares analisados para os dois máximos de absorção presentes no composto I (325 e 534 nm) apresentaram o mesmo efeito, no qual nanopartículas de 20 nm ofereceram uma menor correlação absorção por concentração de nanopartículas, quando comparadas as de 5 e 10 nm como pode ser visualizado na Figura 30.

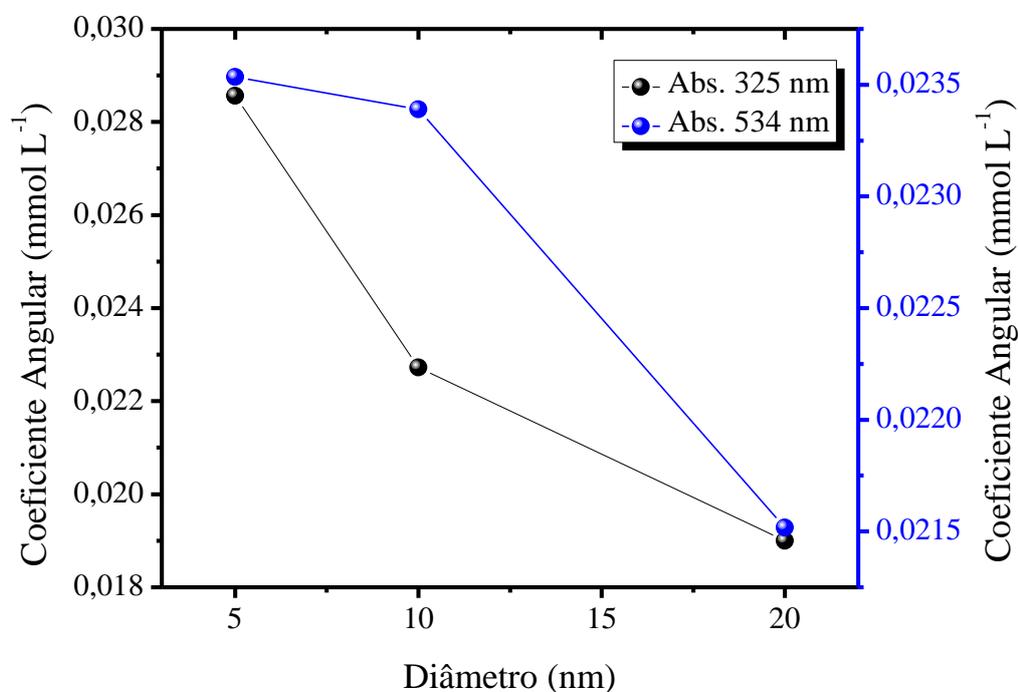
**Figura 28:** Absorbância do composto I em 325 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.



**Figura 29:** Absorbância do composto I em 534 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.



**Figura 30:** Razão entre o coeficiente angular nos máximos de absorção em 325 e 534 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.



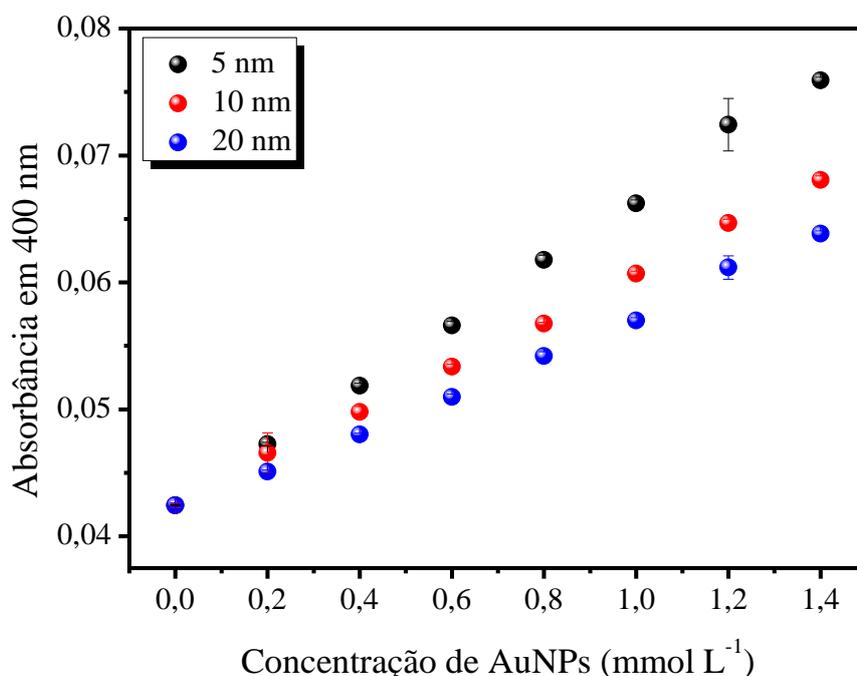
Para uma melhor visualização a Figura 30 reporta um gráfico de absorção, onde foram utilizados como parâmetros o coeficiente angular das retas obtidas em 325 e 534 nm em função

do tamanho das nanopartículas, demonstrando que para as duas regiões ocorre o mesmo efeito, o qual o coeficiente angular diminui devido ao aumento do diâmetro das nanopartículas de ouro.

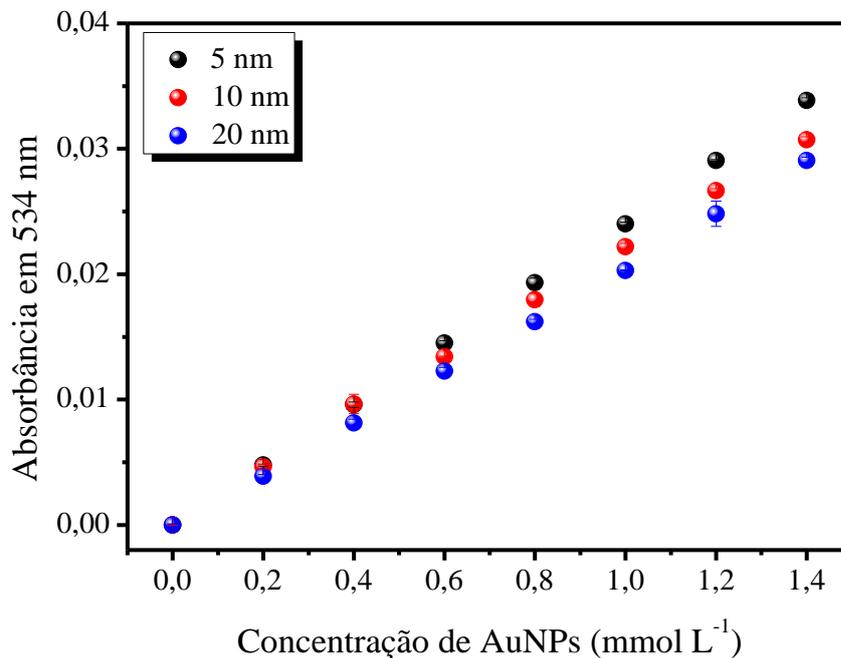
As Figura 31 e Figura 32 demonstram que para o composto II, o aumento da absorção também ocorre de forma linear, conforme foram aumentadas as concentrações do colóide ao meio, mas para podermos correlacionar influência do diâmetro das nanopartículas compararam-se os ( $\beta$ ) calculados para as retas obtidas.

Para o máximo absorção em 400 nm para o composto II, onde obteve-se um ( $\beta$ ) correspondente a:  $0,02387 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99965$ ),  $0,01826 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99879$ ) e  $0,001513 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99603$ ) para nanopartículas de 5, 10 e 20 nm respectivamente. Já para a banda de ressonância de plasmon do colóide de ouro localizada em 534 nm apresentaram os seguintes valores de ( $\beta$ ):  $0,02419 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99994$ ),  $0,02227 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99998$ ) e  $0,02038 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,99971$ ), esses coeficientes angulares analisados com máximos de absorção para o composto I (400 e 534 nm) apresentaram o mesmo efeito, onde o maior diâmetro (20 nm) ofereceram a menor correlação absorção por concentração de nanopartículas, quando comparadas as de 5 e 10 nm como pode ser visualizado na Figura 33.

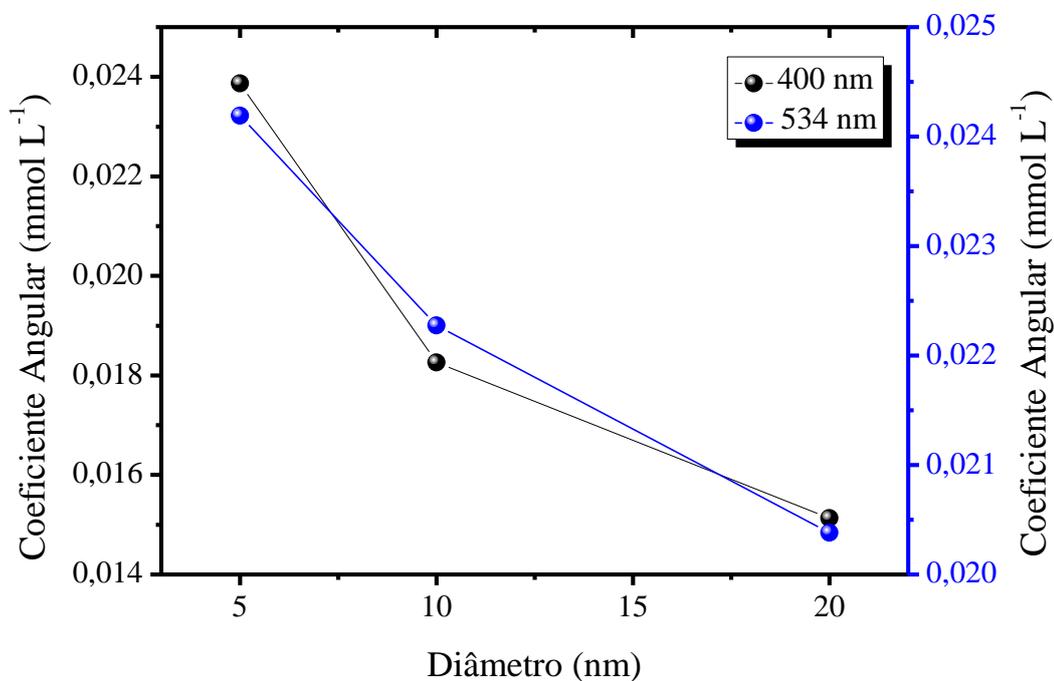
**Figura 31:** Absorbância do composto II em 400 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.



**Figura 32:** Absorbância do composto II em 534 nm na presença de nanopartículas de ouro de 5, 10, 20 nm.



**Figura 33:** Razão entre o coeficiente angular nos máximos de absorção em 400 e 534 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.

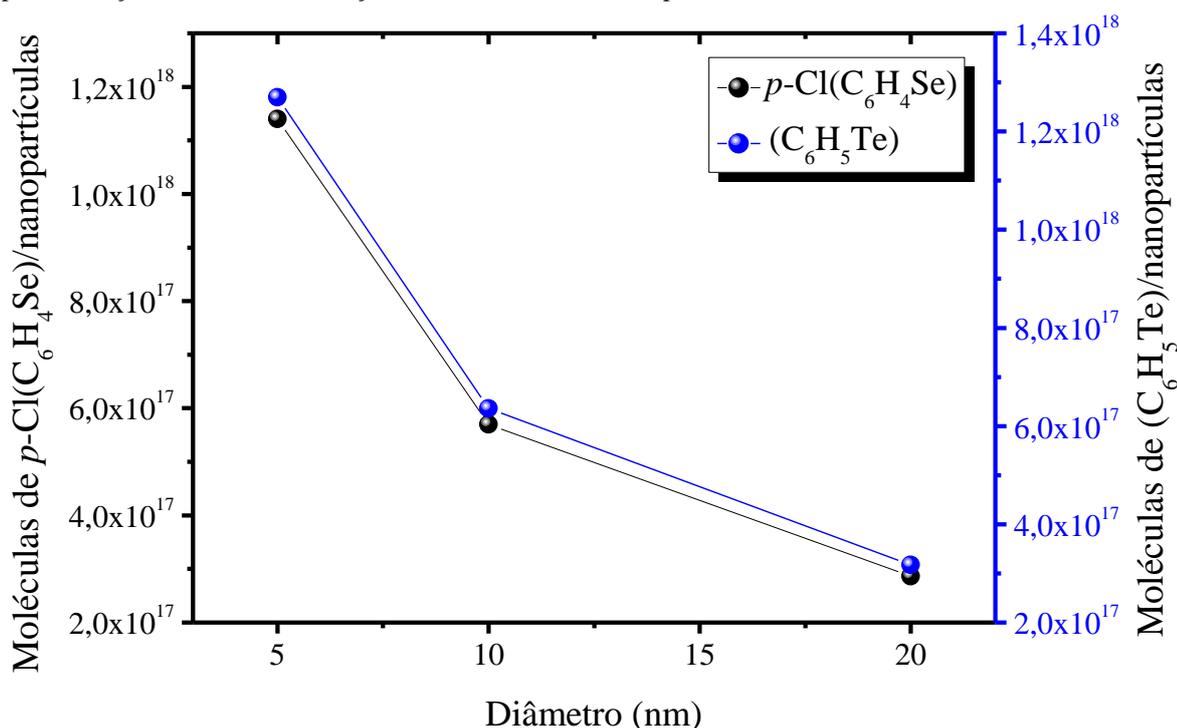


Buscando auxiliar no entendimento do porquê nanopartículas de menores áreas superficiais induzem maiores efeitos sobre as absorções dos organilcalcogenetos, realizou-se arranjos matemáticos com o auxílio da modelagem molecular, afim de estimar a quantidade de

moléculas adsorvidas às superfícies metálicas. Para isso levou-se em consideração fatores como a interação pelos átomos de selênio e/ou telúrio, densidade atômica do ouro, área superficial disponível, área total das moléculas de organocalcogênios.

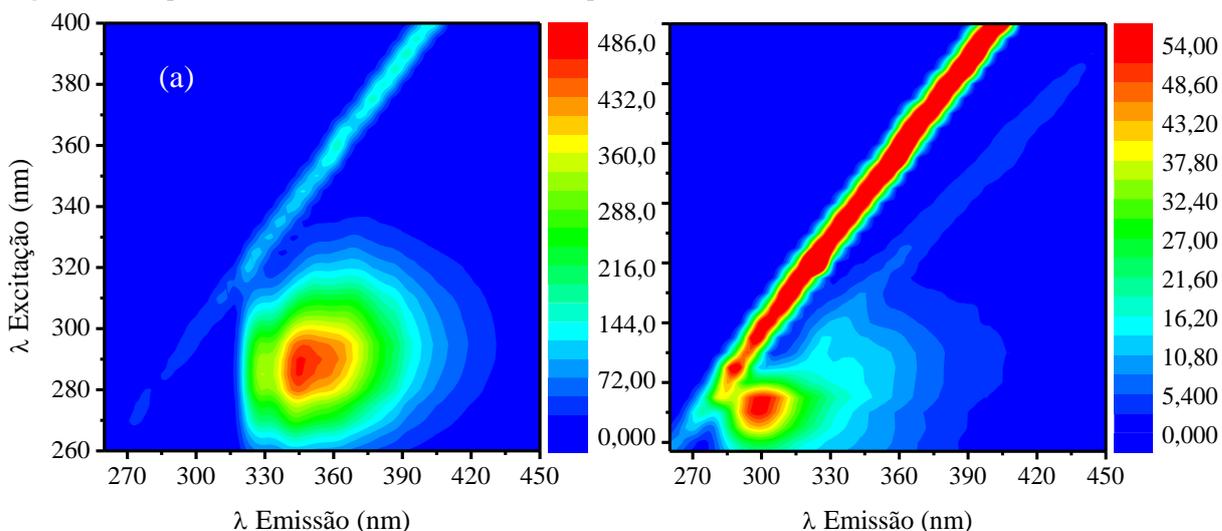
Para o  $p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se})$ , utilizando-se soluções de  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de nanopartículas de ouro, obteve-se valores de  $1,14 \times 10^{18}$ ,  $5,71 \times 10^{17}$  e  $2,86 \times 10^{17}$  moléculas/nanopartículas de 5, 10 e 20 nm respectivamente. Já para o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})$ , os valores apresentados foram  $1,27 \times 10^{18}$ ,  $6,36 \times 10^{17}$  e  $3,17 \times 10^{17}$  moléculas/nanopartículas de 5, 10 e 20 nm, respectivamente. De posse desses valores pode se montar o gráfico demonstrado na Figura 34, onde pode ser observado que esse maior efeito induzido por nanoestruturas metálicas menores deve-se a uma maior quantidade de superfície disponível para interação.

**Figura 34** – Gráfico da quantidade de moléculas de organocalcogênios em função da área superficial disponível para interação em uma concentração de  $1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$  de nanopartículas de ouro.



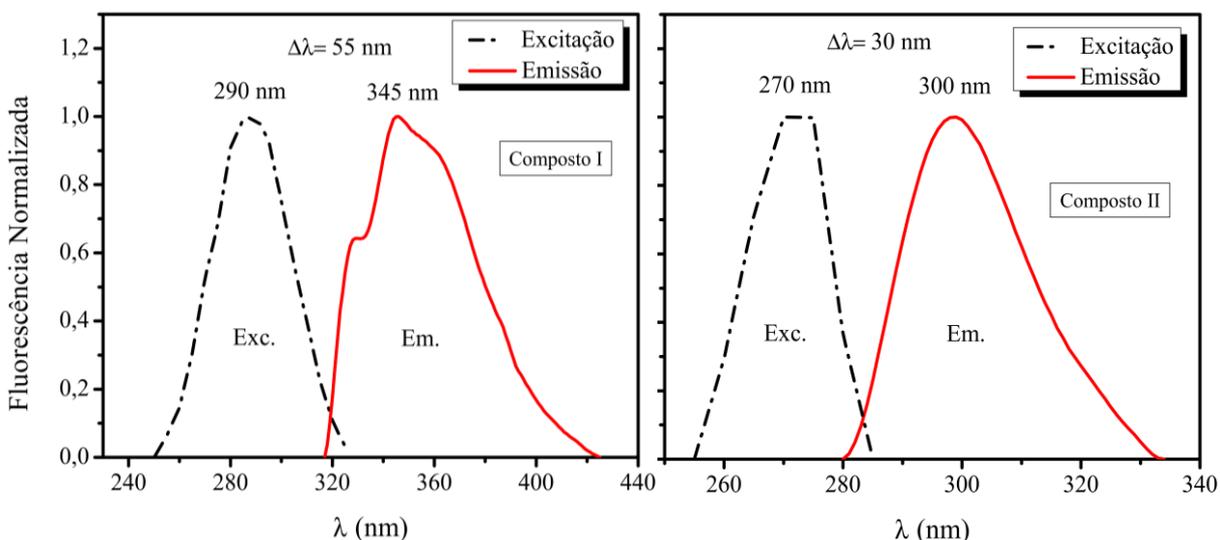
Para compreensão do comportamento de fluorescência de ambos os compostos fez-se necessária uma varredura do espectro de emissão 3D, tendo em vista que não há relatos na literatura desses compostos quando submetidos a espectroscopia de fluorescência, assim pôde-se visualizar o melhor comprimento de onda de excitação para os dois compostos utilizando concentrações de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 35:** Mapa de contorno 3D de emissão dos compostos I (a) e II (b).



A Figura 35, demonstra que ambos os compostos apresentam fluorescência, no entanto, o composto I (a) apresenta uma maior intensidade de fluorescência quando comparado ao composto II, isso pode ocorrer devido o composto I apresentar um átomo de cloro como substituinte na posição *para*. O cloro possui uma elevada eletronegatividade, ocasionando um possível aumento da densidade eletrônica da molécula proporcionando um aumento da fluorescência, outro fato que justifica esse efeito apresentado pelo composto I é o aumento do deslocamento Stokes em relação ao composto II como demonstrado na Figura 36, sendo o máximo de excitação em 290 nm e de fluorescência em 345 nm para o composto I atribuindo-lhe um deslocamento de Stokes de 55 nm, já para o composto II analisou-se a excitação em 270 nm e a fluorescência em 300 nm resultando em um deslocamento de 30 nm [78] .

**Figura 36:** Espectro normalizado referente as bandas de excitação e emissão dos compostos I e II, para o deslocamento de Stokes.



Segundo Valeur o deslocamento de Stokes é a diferença entre o valor máximo da primeira banda de excitação e o máximo do espectro de fluorescência (expressos em nanômetros), esse parâmetro é importante do ponto de vista prático, pois pode ser um indicio se um composto é naturalmente uma espécie fluor escente, para isso basta identificar o valor de seu deslocamento Stokes, isso porque em muitos casos esse efeito será favorecido com o aumento do deslocamento [78].

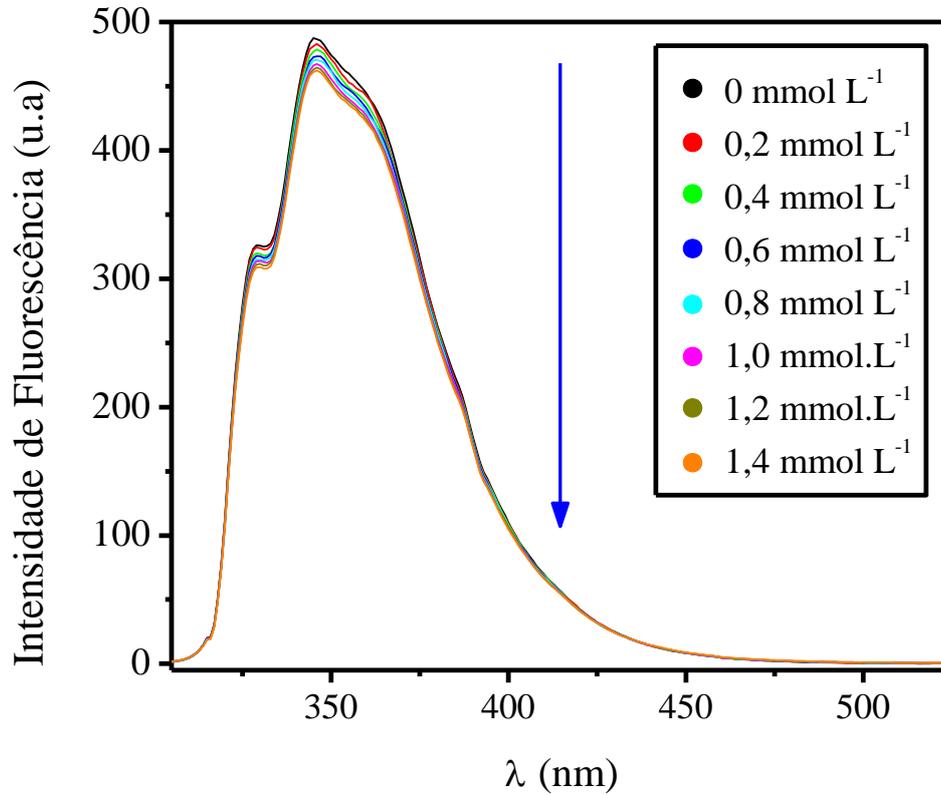
Através dos espectros de emissão de fluorescência em 3D, puderam ser sugeridos as melhores regiões de emissão par a fosse possível um melhor sinal em intensidade de fluorescência, sendo assim determinou-se que o composto I a uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  fosse excitado a 290 nm, já para o composto II optou-se por uma excitação em 270 nm.

A partir da escolha do comprimento de excitação foram feitas as adições de solução coloidal afim de aumentar a concentração no meio e entender o efeito causado pelas nanopartículas ao composto I.

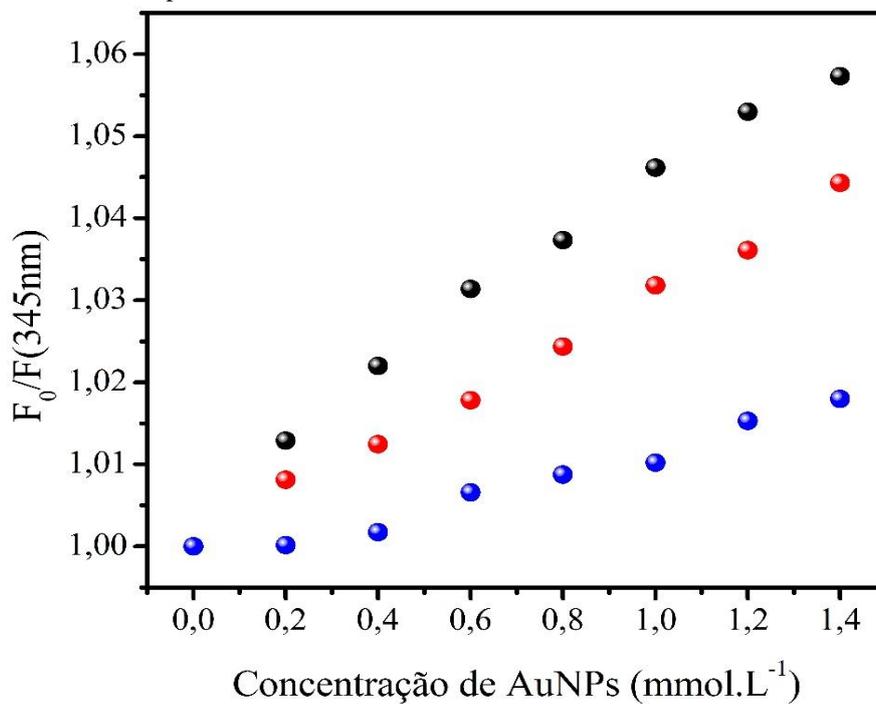
Quando adicionou-se nanopartículas de ouro ao composto I, não foi notado nenhuma mudança quanto à forma dos espectros de emissão obtidos, no entanto ocorreu uma supressão em sua fluorescência (Figura 37), o efeito de supressão para o composto I pode ser melhor visualizado na Figura 38, onde o gráfico  $F_0/F$  em função da concentração de nanopartículas demonstra uma certa linearidade entre a intensidade e a variação da concentração de nanopartículas.

Para a análise do resultado de supressão obtido do composto I utilizou-se à equação de Stern-Volmer já citada, onde  $F_0$  e  $F$  nesse caso são as intensidades de fluorescência obtidas do composto I na ausência e na presença do supressor (nanopartículas de ouro), respectivamente,  $K_{sv}$  é a constante de supressão de Stern-Volmer e  $[Au]$  é a concentração do agente supressor [69].

**Figura 37:** Supressão na intensidade de fluorescência do composto I com o aumento da concentração de nanopartículas de ouro de 5 nm, quando excitado em 290 nm.

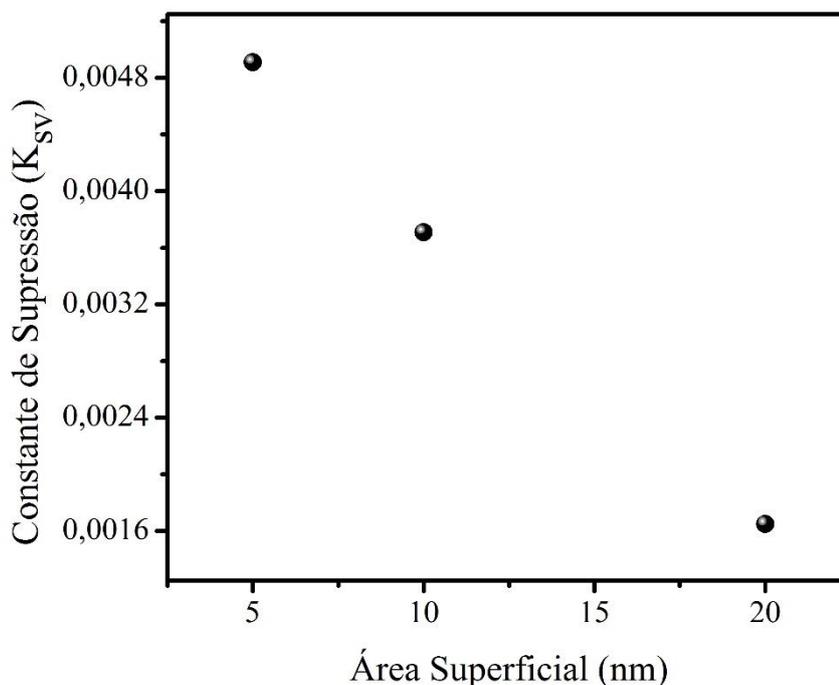


**Figura 38:** Razão de  $F_0/F$  em 345 nm em função da concentração de NPs de ouro de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 290 nm. Onde  $F_0$  e  $F$  são as intensidades de fluorescência do composto I com variadas concentrações de nanopartículas de ouro, respectivamente.



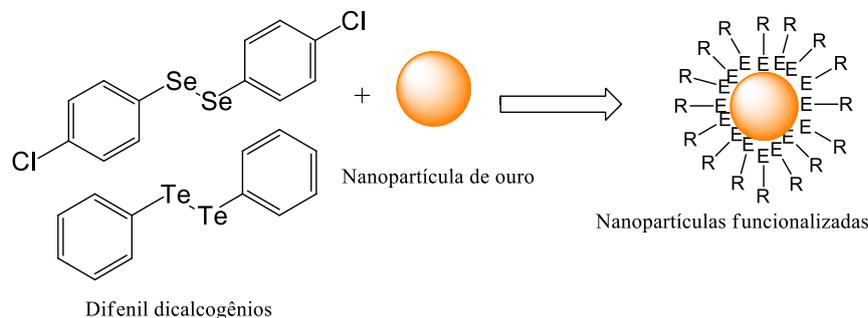
A constante de supressão determinada pela inclinação da reta está associada a interação do composto I com as nanopartículas de ouro, nesse caso ocorre uma redução da constante de supressão quando o composto I é excitado em 290 nm ao passo que foi aumentado o diâmetro das nanopartículas (Figura 39), isso se deve a uma diminuição da área superficial. Pois a quantidade de nanopartículas presentes de 20 nm ser menor em relação a 5 e 10 nm em uma mesma concentração, gerando assim os seguintes valores de  $K_{sv}$ : 0,00491  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,98377$ ), 0,00371  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,9944$ ) e 0,00165  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $R^2=0,95554$ ), para nanopartículas de 5, 10 e 20 nm respectivamente.

**Figura 39:** Razão entre a constante de supressão ( $K_{sv}$ ) em 345 nm em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.



Relatos na literatura reportam que nanopartículas de ouro quando em contato com compostos organilcalcogênicos em solução, exercem uma atração pelos átomos de calcogênios provocando alterações estruturais e favorecendo assim uma ligação covalente entre a superfície metálica e o átomo de selênio conforme demonstrado na Figura 40 [14,23].

**Figura 40:** Esquema de funcionalização dos compostos I e II na presença de nanopartícula metálica, onde (E) refere-se ao calcogênio e o (R) ao grupamento arila.

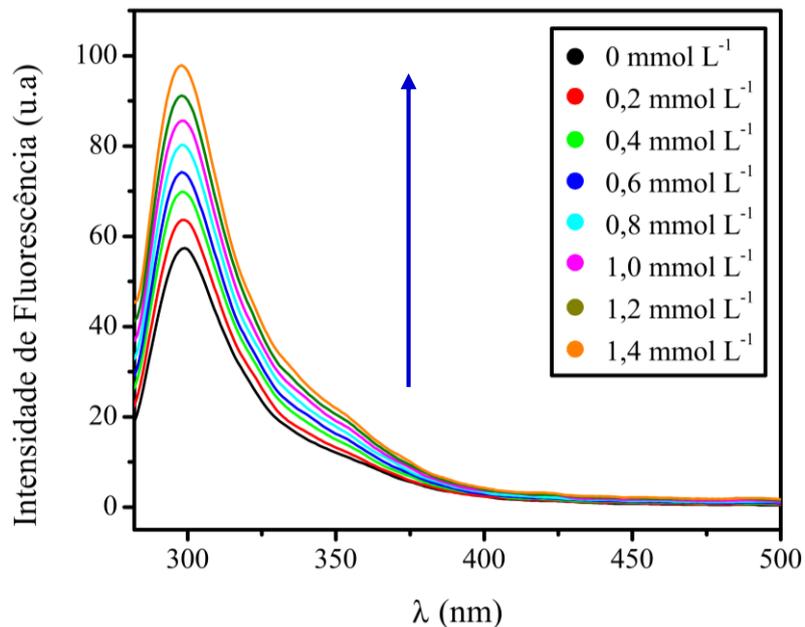


O fenômeno visualizado acima induz uma supressão da intensidade de fluorescência, pois ocorre um processo de transferência de elétrons do composto no estado excitado para a superfície metálica. Outro fato que está associado a supressão é a presença em sua estrutura um átomo de halogênio (cloro) que favorece o cruzamento intersistemas, trocando assim a multiplicidade dos spins excitados e transferindo esses spins de um estado excitado singlete para um tripleto, provocando conseqüentemente a diminuição da fluorescência [79].

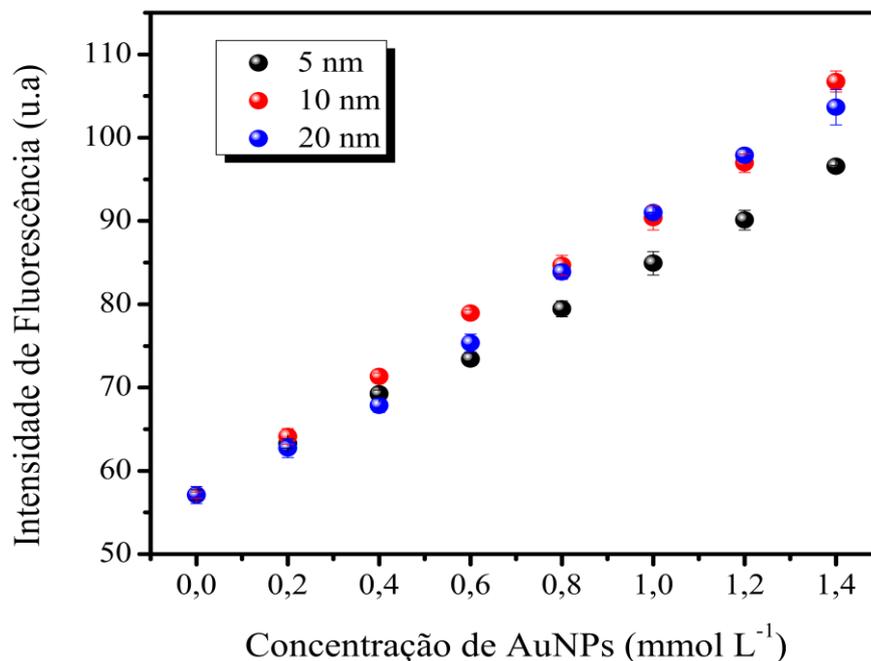
Para a análise de fluorescência do composto II, utilizou-se o comprimento de onda de excitação 270 nm e realizou-se adições de solução coloidal afim de aumentar a concentração ao meio afim compreender o efeito causado pelas nanopartículas.

Quando adicionou-se nanopartículas de ouro ao composto II, não notou-se mudança quanto à forma dos espectros de emissão obtidos, no entanto ocorreu um aumento de sua fluorescência (Figura 41), esse efeito para o composto II pode ser melhor visualizado na figura 19, onde esse aumento na intensidade de fluorescência demonstra uma certa linearidade em relação a variação da concentração de nanopartículas.

**Figura 41:** Aumento na intensidade de fluorescência do composto II com o aumento da concentração de nanopartículas de ouro de 5 nm, quando excitado em 270nm.

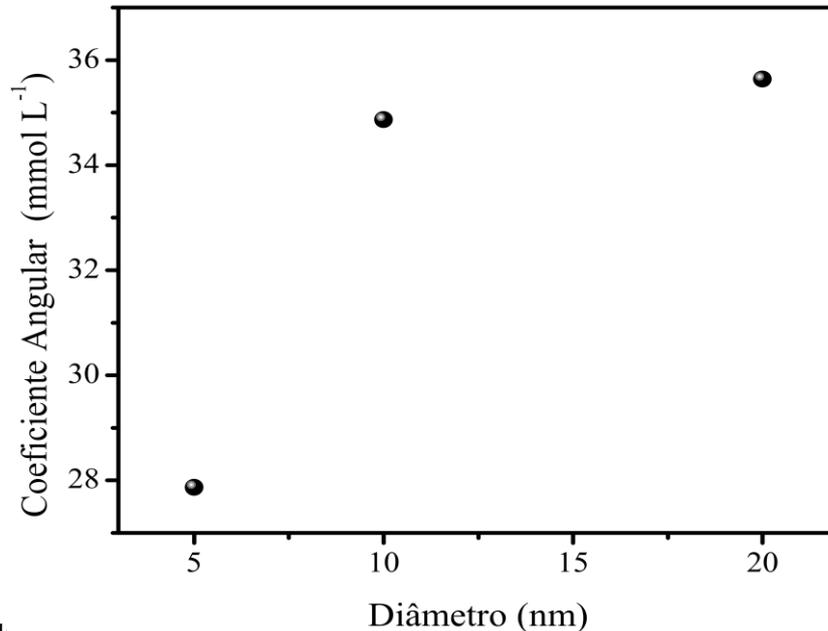


**Figura 42:** Intensidade de Fluorescência em 300 nm em função da concentração de nanopartículas de ouro de 5, 10 e 20 nm, com excitação em 270 nm.

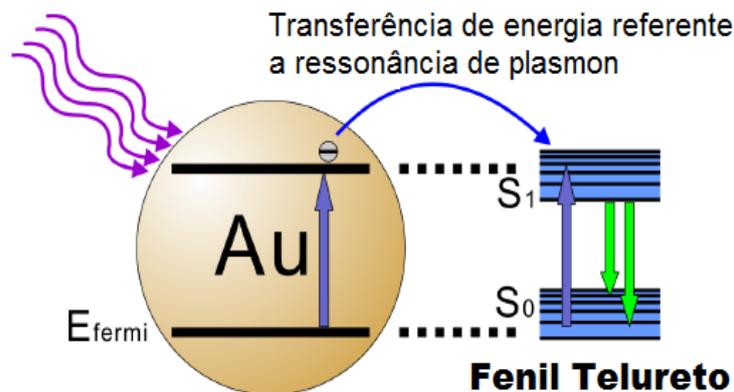


O aumento da intensidade de fluorescência pode estar associada a interação do composto II com as nanopartículas de ouro, nesse caso ocorre uma variação coeficiente angular (Figura 42) quando o composto II é excitado em 270 nm, gerando assim os seguintes valores de ( $\beta$ ): 27,868 mmol L<sup>-1</sup> ( $R^2= 0,99957$ ), 34,865 mmol L<sup>-1</sup> ( $R^2= 0,99692$ ) e 35,635 mmol L<sup>-1</sup> ( $R^2= 0,99599$ ), para nanopartículas de 5, 10 e 20 nm respectivamente.

**Figura 43:** Razão entre o coeficiente angular em função do diâmetro das nanopartículas metálicas de 5, 10 e 20 nm.



**Figura 44 -** Modelo proposto para aumento da intensidade de fluorescência, onde a luz incidente é absorvida pela nanopartícula de ouro e sua energia é transferida para o composto II. A absorção aumentada pelo efeito plasmônico causa um aumento da intensidade de fluorescência.



**Fonte:** Adaptado de Tsung Chen et al. 2013

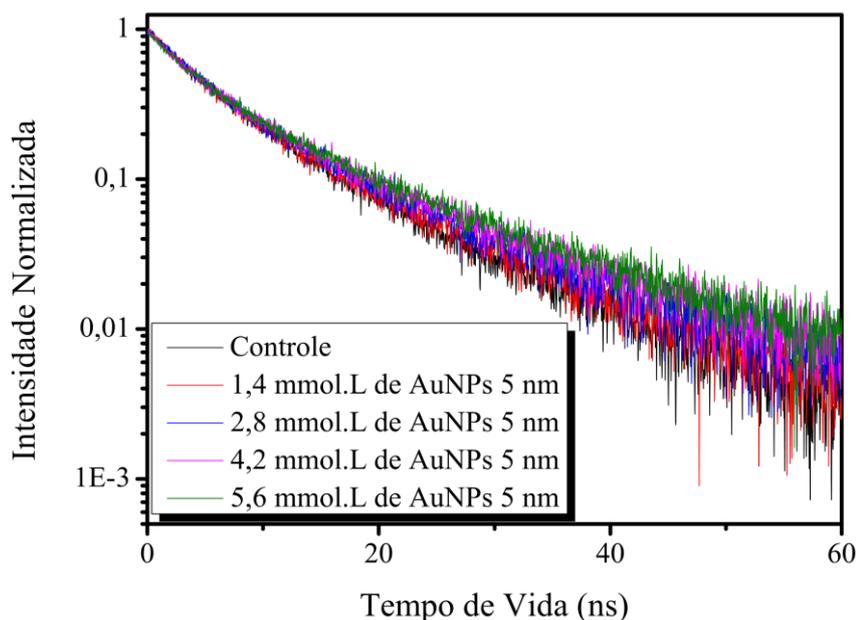
O efeito de aumento da emissão pode estar relacionado ao fato de os orbitais das nanopartículas de ouro exercerem uma atração pelos átomos de calcogênios provocando alterações estruturais e favorecendo assim uma ligação covalente entre a superfície metálica e o átomo de telúrio conforme demonstrado na Figura 40 [14], induzindo assim um aumento da intensidade de fluorescência, esse efeito pode ser associado ao fato do anel aromático presente na estrutura não ser substituído, possuindo uma ótima eficiência quântica e compostos de telúrio ser um ótimo cromóforo [64], esse aumento também pode ocorrer devido a transferência de energia de plasmon da nanopartícula de ouro situada na banda-d de absorção para o estado de emissão do  $(C_6H_5Te)_2$  favorecendo um aumento de fluorescência (Figura 44) [80].

#### 5.4 Fluorescência Resolvida no Tempo para os Compostos Organilcalcogênicos na Presença de Nanopartículas de Ouro.

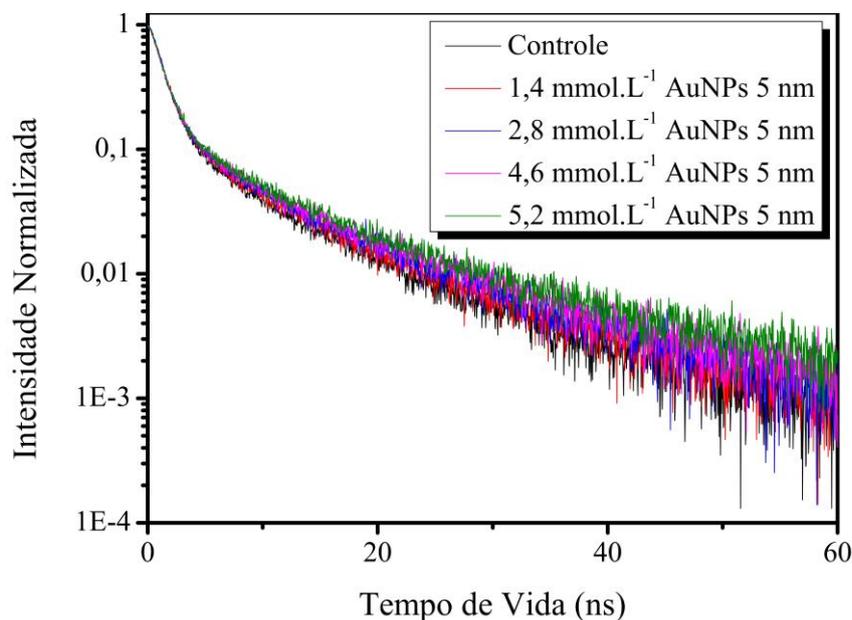
As medidas de tempo de vida ( $\tau$ ) foram realizadas afim de quantificar o tempo em que as moléculas de organilcalcogênicos passam no seu estado excitados antes de retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ), com e sem a presença de nanopartículas de ouro, buscando detectar o efeito induzido por essas estruturas metálicas ao tempo de decaimento dos elétrons excitados dos (*p*-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se))<sub>2</sub> e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub>.

Para isso utilizou-se uma concentração fixa dos organilcalcogênicos ( $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), a qual foram acondicionadas diferentes concentrações de nanopartículas (Figura 46 e Figura 476), sendo elas 1,4 mmol L<sup>-1</sup> (concentração máxima nos análises realizadas anteriormente, pois esta apresenta maior interação com os organilcalcogênicos), 2,8 mmol L<sup>-1</sup>, 4,6 mmol L<sup>-1</sup> e 5,2 mmol L<sup>-1</sup>. Uma outra investigação foi realizada, onde fixou-se a concentração de nanopartículas e dos compostos analisadas e variou-se o tamanho das superfícies metálicas. As análises foram realizadas medindo-se os tempos de decaimento quando excitadas com um laser de 280 nm.

**Figura 45** - Tempo de decaimento da fluorescência do (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>2</sub> em função da concentração de nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm.



**Figura 46** - Tempo de decaimento da fluorescência do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  em função da concentração de nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm.



Após realizadas essas curvas de decaimento, fez-se os ajustes matemáticos, onde calculou-se os o tempo de vida médio, como demonstrados nas tabelas 3 e 4.

Desta forma o possível visualizar que a concentração de nanopartícula interfere diretamente na eficiência de fluorescência dos organilcalcogênios. O efeito é aumentando exponencialmente com o aumento da concentração de nanopartículas.

**Tabela 3** - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  em função das concentrações de nanopartículas, excitados em 280 nm.

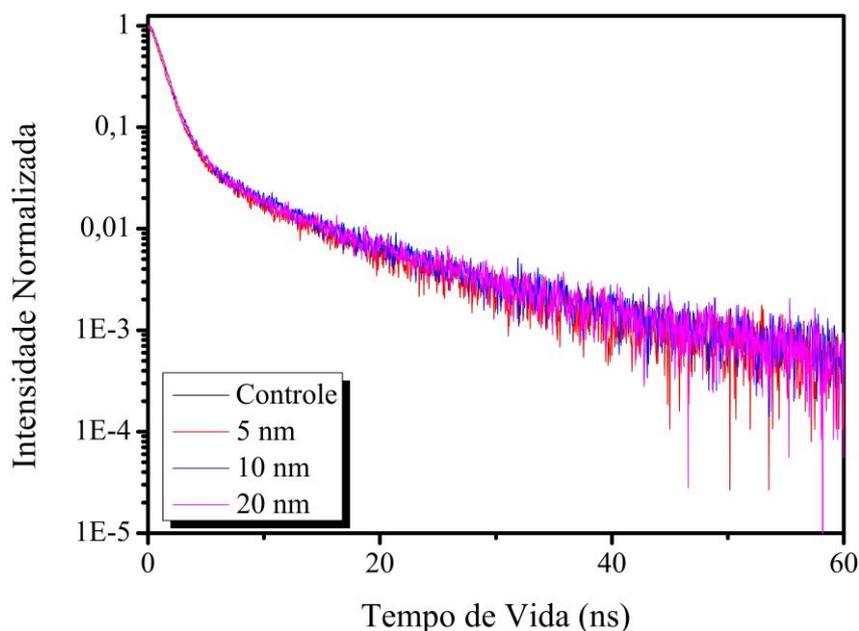
Concentração de AuNPs 5nm	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_1$ )	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_2$ )	$\bar{\tau}$ (ns)	Desvio Padrão (médio)
Controle	0,986	1,329	$\pm 0,0053$	0,097	10,16	$\pm 0,200$	5,132	$\pm 0,560$
1,4	0,999	1,359	$\pm 0,0057$	0,101	10,63	$\pm 0,219$	5,466	$\pm 0,614$
2,8	0,974	1,34	$\pm 0,0054$	0,109	10,63	$\pm 0,189$	5,715	$\pm 0,529$
4,2	0,985	1,368	$\pm 0,0060$	0,109	11,09	$\pm 0,220$	5,970	$\pm 0,616$
5,6	0,976	1,346	$\pm 0,0054$	0,114	11,27	$\pm 0,192$	6,256	$\pm 0,538$

**Tabela 4** - Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do  $(C_6H_5Te)_2$  em função das concentrações de nanopartículas, excitados em 280 nm

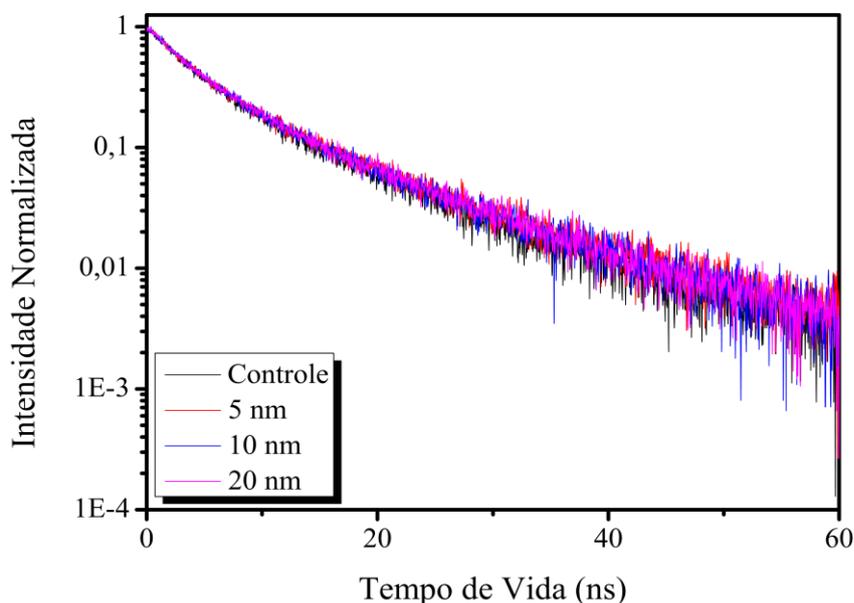
Concentração de AuNPs	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_1$ )	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_2$ )	$\bar{\tau}$ (ns)	Desvio padrão (médio)
5nm	0,621	4,352	$\pm 0,089$	0,365	11,51	$\pm 0,347$	8,712	$\pm 0,975$
1,4	0,549	3,828	$\pm 0,085$	0,404	11,51	$\pm 0,286$	9,124	$\pm 0,804$
2,8	0,608	4,094	$\pm 0,078$	0,380	12,80	$\pm 0,339$	9,858	$\pm 0,951$
4,2	0,485	3,452	$\pm 0,074$	0,465	11,82	$\pm 0,209$	9,868	$\pm 0,588$
5,6	0,547	3,645	$\pm 0,065$	0,444	12,77	$\pm 0,233$	10,401	$\pm 0,655$

Para analisarmos o efeito do diâmetro das nanopartículas de ouro, no tempo de vida das moléculas  $(p\text{-Cl}(C_6H_4Se))_2$  e  $(C_6H_5Te)_2$ , realizou-se análises nos compostos a concentração fixa de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e as nanopartículas a uma concentração fixa de  $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$  (Figura 47 e Figura 48), a concentração de nanopartículas foi fixada, devido ao fato de buscando visualizar o efeito de diferentes áreas superficiais.

**Figura 47** - Tempo de decaimento da fluorescência do  $(p\text{-Cl}(C_6H_4Se))_2$  em função dos diâmetros das nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm.



**Figura 48-** Tempo de decaimento da fluorescência do  $(C_6H_5Te)_2$  em função dos diâmetros das nanopartículas de ouro, quando excitados em 280 nm.



De posse dos dados óbitos através das curvas de decaimento, fez-se os ajustes matemáticos, onde calculou-se os o tempo de vida médio, como demonstrados nas tabelas 5 e 6.

**Tabela 5 -** Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do  $(p\text{-Cl}(C_6H_4Se))_2$  em função dos diâmetros das nanopartículas, excitados em 280 nm.

Diâmetro (nm)	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_1$ )	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_2$ )	$\bar{\tau}$ (ns)	Desvio Padrão (médio)
Controle	1,056	1,26	$\pm 0,0042$	0,030	12,91	$\pm 0,470$	3,931	$\pm 0,150$
5 nm	1,052	1,27	$\pm 0,0044$	0,029	13,27	$\pm 0,521$	3,981	$\pm 0,166$
10 nm	1,050	1,21	$\pm 0,0032$	0,039	11,70	$\pm 0,261$	4,004	$\pm 0,731$
20 nm	1,115	1,33	$\pm 0,0052$	0,027	15,28	$\pm 0,723$	4,417	$\pm 0,231$

**Tabela 6 -** Tempos de vida obtidos pelo ajuste da curva de decaimento da fluorescência do  $(C_6H_5Te)_2$  em função dos diâmetros das nanopartículas, excitados em 280 nm.

Diâmetro (nm)	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_1$ )	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	Desvio padrão ( $\tau_2$ )	$\bar{\tau}$ (ns)	Desvio padrão (médio)
Controle	0,673	3,717	$\pm 0,057$	0,301	11,54	$\pm 0,321$	8,271	$\pm 0,902$
5 nm	0,630	3,269	$\pm 0,047$	0,375	11,04	$\pm 0,204$	8,459	$\pm 0,572$
10 nm	0,657	3,608	$\pm 0,055$	0,327	11,69	$\pm 0,287$	8,601	$\pm 0,806$
20 nm	0,617	3,370	$\pm 0,049$	0,366	11,14	$\pm 0,210$	8,518	$\pm 0,591$

As tabelas 5 e 6 descrevem os tempos de vida curto e longo ( $\tau_1$  e  $\tau_2$ ), os quais demonstram a medida que aumentaram-se os diâmetros das nanopartículas tiveram-se um aumento do tempo de vida das moléculas, desta forma pôde-se afirmar que ocorre a interação entre as nanopartículas e as moléculas de  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$ , independentemente da área superficial disposta para interação.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Podemos concluir que os resultados se mostraram satisfatórios, tanto para detecção da interação entre nanopartículas e o aminoácido L-Triptofano, quando para a caracterização estrutural dos organilcalcogênios e funcionalização dos  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ .

Para estudo do aminoácido notou-se um aumento da absorção e uma supressão em sua intensidade de fluorescência, fatores resultantes da presença de nanopartículas de ouro na solução meio, sendo esses efeitos intensificados com o aumento gradativo da concentração do colóide e diminuição de seu diâmetro.

As caracterizações estruturais foram feitas através das técnicas de IV, Raman obtendo-se resultados em concordância com a literatura, nos dando indícios que as moléculas de organilcalcogênios utilizadas eram de fato os  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ . Já os resultados de modelagem molecular nos auxiliaram no entendimento das vibrações presentes, quando tomamos como base os perfis dos espectros apresentados; entretanto, os valores apresentados para cada modo de vibração demonstraram certa discrepância com os resultados experimentais e os relatos da literatura, podendo esse fator estar relacionado tanto ao preparo da amostra quanto o limite de precisão do método.

As análises ópticas como espectroscopia Raman, UV-Vis e fluorescência também foram utilizadas para a caracterização do processo de funcionalização entre nanopartículas e organilcalcogênios, onde pode-se visualizar pela espectroscopia Raman uma diminuição da maioria das bandas presentes em ambas as moléculas; no entanto, houve um aumento de sua intensidade do pico em  $300\text{ cm}^{-1}$ , onde segundo relatos da literatura demonstram a interação entre os calcogênios e átomos de ouro, o que nos dá fortes indícios da formação do material híbrido, no entanto não foi possível a visualização de uma intensidade bem definida, somente um aumento na região.

Já para as análises de fluorescência notaram-se diferentes perturbações; apresentando supressão para o  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e aumento para o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ , evidenciando assim a alta eficiência da técnica para processos onde é necessário um elevado nível de detecção. Desta forma, as investigações da emissão de fluorescência do  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$ , demonstraram uma supressão dependente da concentração e do diâmetro das nanopartículas metálicas, assim como no caso do aminoácido; este fato ocorre devido ao aumento da concentração ser proporcional ao número de partículas metálicas na solução, proporcionando um maior efeito de transferência

fotoinduzida dos elétrons das moléculas de  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e do L-Triptofano, para a superfície metálica. Nota-se também que para ambas as moléculas ocorre um efeito de supressão, inverso ao aumento do diâmetro, ou seja, com o aumento do diâmetro diminui-se o efeito de supressão, isso ocorre pelo fato de uma solução de mesma concentração de nanopartículas de 5 nm apresentarem maior área superficial disponível.

Para o  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$  os resultados apresentam um aumento da emissão de fluorescência e, sendo assim, dependente da concentração de nanopartículas no meio; esse efeito ocorre devido a transferência de energia de plasmon presente na banda- $d$  da nanopartícula de ouro, para o estado excitado singleto. O efeito na intensidade causado pelo aumento da concentração ocorre, devido uma maior quantidade de partículas estarem em solução, conseqüentemente proporcionando uma maior transferência de energia.

Para o tempo de vida dos compostos  $(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}))_2$  e  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_2$ , notou-se um aumento na exponencial dependente tanto da concentração de nanopartículas quanto da área superficial, demonstrando assim que ocorre a interação das nanopartículas e os organocalcogênios. A presença de nanopartículas independente da concentração ou da área superficial, o que altera o tempo de vida dos elétrons dos organocalcogênios no estado excitado.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. M. BAHADUR, S. WATANABE, T. FURUSAWA, M. SATO, F. KURAYAMA, I. A. SIDDIQUEY, Y. KOBAYASHI, and N. SUZUKI, “Rapid One-Step Synthesis, Characterization and Functionalization of Silica Coated Gold Nanoparticles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 392, no. 1, pp. 137–144, Dec. 2011.
- [2] X. LU, W. ZHANG, C. WANG, T.-C. WEN, and Y. WEI, “One-dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 671–712, May 2011.
- [3] J. A. SCHOLL, A. L. KOH, and J. A. DIONNE, “Quantum Plasmon Resonances of Individual Metallic Nanoparticles,” *Nature*, vol. 483, no. 7390, pp. 421–427, Mar. 2012.
- [4] R. RAGG, F. NATALIO, M. N. TAHIR, H. JANSSEN, A. KASHYP, D. STRAND, S. STRAND, and W. TREMEL, “Molybdenum Trioxide Nanoparticles with Intrinsic Sulfite Oxidase Activity,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5182–5189, 2014.
- [5] M. A. FARAMARZI and A. SADIGHI, “Insights into Biogenic and Chemical Production of Inorganic Nanomaterials and Nanostructures,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 189–190, pp. 1–20, Mar. 2013.
- [6] S. SMITA, S. K. GUPTA, A. BARTONOVA, M. DUSINSKA, A. C. GUTLEB, and Q. RAHMAN, “Nanoparticles in the Environment: Assessment Using the Causal Diagram Approach,” *Environ. Heal.*, vol. 11, pp. 1–11, Jan. 2012.
- [7] B. NOWACK and T. D. BUCHELI, “Occurrence , Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment,” *Environ. Pollut.*, vol. 150, pp. 5–22, 2007.
- [8] X. LU, M. RYCENGA, S. E. SKRABALAK, B. WILEY, and Y. XIA, “Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles.,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 60, pp. 167–92, Jan. 2009.
- [9] W. F. FALCO, E. R. BOTERO, E. A. FALCÃO, E. F. SANTIAGO, V. S. BAGNATO, and A. R. L. CAIRES, “In Vivo Observation of Chlorophyll Fluorescence Quenching Induced by Gold Nanoparticles,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 225, no. 1, pp. 65–71, Dec. 2011.
- [10] A. R. L. CAIRES, L. R. COSTA, and J. FERNANDES, “A Close Analysis of Metal-enhanced Fluorescence of Tryptophan Induced by Silver Nanoparticles: Wavelength Emission Dependence,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 111–115, Oct. 2012.
- [11] M.-C. DANIEL and D. ASTRUC, “Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.
- [12] S. CUI, R. CHAHAL, C. BOUSSARD-PLÉDEL, V. NAZABAL, J.-L. DOUALAN, J. TROLES, J. LUCAS, and B. BUREAU, “From Selenium- to Tellurium-Based Glass

Optical Fibers for Infrared Spectroscopies,” *Molecules*, vol. 18, no. 5, pp. 5373–5388, Jan. 2013.

- [13] C. BURDA, X. CHEN, R. NARAYANAN, and M. A. EL-SAYED, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,” *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.
- [14] W. H. DE JONG and P. J. A. BORM, “Drug Delivery and Nanoparticles: Applications and Hazards,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 3, no. 2, pp. 133–149, Jan. 2008.
- [15] V. J. MOHANRAJ and Y. CHEN, “Nanoparticles – A Review,” *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 561–573, 2006.
- [16] M. R. GWINN and V. VALLYATAHN, “Nanoparticles: Health Effects-Pros and Cons,” *Environ. Heal. Perspect.*, vol. 114, no. 12, pp. 1818–1825, 2006.
- [17] H. SZMACINSKI, K. RAY, and J. R. LAKOWICZ, “Metal-enhanced Fluorescence of Tryptophan Residues in Proteins: Application Toward Label-free Bioassays,” *Anal. Biochem.*, vol. 385, no. 2, pp. 358–364, Feb. 2009.
- [18] L. SUN, C. YU, and J. IRUDAYARAJ, “Surface-Enhanced Raman Scattering Based Nonfluorescent Probe for Multiplex DNA Detection,” *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 11, pp. 3981–3988, 2007.
- [19] S. R. SAPTRSHI, A. DUSCHL, and A. L. LOPATA, “Interaction of nanoparticles with proteins: relation to bio-reactivity of the nanoparticle,” *J. Nanobiotech.*, vol. 11, no. 1, p. 26, Jan. 2013.
- [20] J. R. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edit. New York: Springer Science+Business, 2006, p. 954.
- [21] S. GUHA, S. ROY, and A. BANERJEE, “Fluorescent Au@Ag Core-shell Nanoparticles with Controlled Shell Thickness and Hg(II) Sensing,” *Langmuir*, vol. 27, no. 21, pp. 13198–205, Nov. 2011.
- [22] F. G. DE RIVERA, I. ANGURELL, O. ROSSELL, M. SECO, and J. LLORCA, “Organometallic Surface Functionalization of Gold Nanoparticles,” *J. Organomet. Chem.*, vol. 715, pp. 13–18, Sep. 2012.
- [23] E. N. DERYAGINA, N. V. RUSSAVSKAYA, L. K. PAPERNAJA, E. P. LEVANOVA, E. N. SUKHOMAZOVA, and N. A. KORCHEVIN, “Synthesis of Organochalcogen Compounds in Basic Reducing Systems,” *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, vol. 54, no. 11, pp. 2473–2483, 2005.
- [24] M. DOERING, L. A. BA, N. LILIENTHAL, C. NICCO, C. SCHERER, M. ABBAS, A. A. P. ZADA, R. CORIAT, T. BURKHOLZ, L. WESSJOHANN, M. DIEDERICH, F. Batteux, M. HERLING, and C. JACOB, “Synthesis and Selective Anticancer Activity of Organochalcogen Based Redox Catalysts,” *J. Med. Chem.*, vol. 53, no. 19, pp. 6954–6963, Oct. 2010.

- [25] L. M. S. TAKATA, A. C. GONÇALVES, R. A. ANDO, A. A. DOS SANTOS, and P. H. C. CAMARGO, "Functionalization of Gold and Silver Nanoparticles with Diphenyl Dichalcogenides Probed by Surface Enhanced Raman Scattering," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, no. 6, pp. 712–717, Jun. 2012.
- [26] J. R. G. NAVARRO, M. PLUGGE, M. LOUMAIGNE, A. SANCHEZ-GONZALEZ, B. MENNUCCI, A. DÉBARRE, A. M. BROUWER, and M. H. V. WERTS, "Probing the Interactions Between Disulfide-Based Ligands and gold Nanoparticles Using a Functionalised Fluorescent Perylene-Monoimide Dye.," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 1042–1054, Jul. 2010.
- [27] E. DE LA LLAVE and D. A. SCHERLIS, "Selenium-Based Self-Assembled Monolayers: The Nature of Adsorbate-surface Interactions," *Langmuir*, vol. 26, no. 1, pp. 173–178, Jan. 2010.
- [28] L. M. S. TAKATA, A. C. GONÇALVES, P. H. C. CAMARGO, J. V. COMASSETO, and A. A. DOS SANTOS, "Preparação de funcionalizadas Nanopartículas de Au e Ag Organoteluro-," Florianópolis - SC, 2007.
- [29] F. J. HEILIGTAG and M. NIEDERBERGER, "The Fascinating World of Nanoparticle Research," *Mater Today*, vol. 16, no. 7–8, pp. 262–271, Jul. 2013.
- [30] F. FARGES, M.-P. ETCHEVERRY, A. SCHEIDEGGER, and D. GROLIMUND, "Speciation and Weathering of Copper in 'Copper Red Ruby' Medieval Flashed Glasses from the Tours Cathedral (XIII Century)," *Appl. Geochem.*, vol. 21, no. 10, pp. 1715–1731, Oct. 2006.
- [31] L. M. LIZ-MARZÁN, "Nanometals : Formation and Color," *Mater Today*, no. February, pp. 26–31, 2004.
- [32] C. P. TOUMEY, "Reading Feynman Into Nanotechnology : A Text for a New Science," *Techné Res. Philos. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 133–168, 2008.
- [33] D. M. EIGLER and E. K. SCHWEIZER, "Positioning Single Atoms With a Scanning Tunneling Microscope," *Nature*, vol. 344, pp. 524–526, 1990.
- [34] "ScienceDirect," *Nanotechnology*. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/>. [Accessed: 14-Jan-2015].
- [35] "ScienceDirect," *Nanoparticles*. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/>. [Accessed: 14-Jan-2015].
- [36] "PubMed," *Nanotechnology*. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=nanotechnology>. [Accessed: 14-Jan-2015].
- [37] "PubMed," *Nanoparticles*. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=nanoparticles>. [Accessed: 14-Jan-2015].

- [38] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO, and G. C. SCHATZ, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [39] J. OLSON, S. DOMINGUEZ-MEDINA, A. HOGGARD, L.-Y. WANG, W.-S. CHANG, and S. LINK, "Optical Characterization of Single Plasmonic Nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, p. 18, Jan. 2014.
- [40] C. RAAB, M. SIMKÓ, U. FIEDELER, M. NENTWICH, and A. GAZSÓ, "Production of Nanoparticles and Nanomaterials," *Nano Trust Dossiers*, vol. 6, pp. 1–4, 2011.
- [41] C. J. MURPHY, T. K. SAU, A. M. GOLE, C. J. ORENDORFF, J. GAO, L. GOU, S. E. HUNYADI, and T. LI, "Anisotropic Metal Nanoparticles : Synthesis , Assembly , and Optical Applications," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, pp. 13857–13870, 2005.
- [42] A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts.," *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 2, pp. 346–356, 2013.
- [43] K. ARIVALAGAN, S. RAVICHANDRAN, K. RANGASAMY, and E. KARTHIKEYAN, "Nanomaterials and its Potential Applications," *Int. J. Chemtech. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 534–538, 2011.
- [44] R. TANKHIWALE and S. K. BAJPAI, "Preparation, Characterization and Antibacterial Applications of ZnO-nanoparticles Coated Polyethylene Films for Food Packaging," *Colloids surfaces. B Biointerfaces*, vol. 90, pp. 16–20, Feb. 2012.
- [45] B. S. SEKHON, "Food Nanotechnology – An Overview," *Nanotech., Sci. Appl.*, vol. 3, pp. 1–15, 2010.
- [46] S. J. OLDENBURG, "Gold Nanoparticles: Properties and Applications," *Sigma-Aldrich*. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>.
- [47] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, and M. B. Cortie, "Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles.," *Trends Biotechnol.*, vol. 24, no. 2, pp. 62–7, Feb. 2006.
- [48] J. C. A. HUANG, "Self-assembly Nanostructures Probed by Scanning Tunneling Microscopy," *Res. Express@NCKU*, vol. 4, no. 8, pp. 1–9, 2008.
- [49] X. HUANG, P. K. JAIN, I. H. EL-SAYED, and M. A. EL-SAYED, "Plasmonic Photothermal Therapy (PPTT) Using Gold Nanoparticles.," *Laser Med. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 217–228, Jul. 2008.
- [50] C. G. Scanes, "Protein Metabolism," in *Sturkie's Avian Physiology*, Sixth Edit., Milwaukee: Elsevier, 2015, pp. 455–467.
- [51] J. MCMURRY, *QUIMICA ORGANICA*, Vol. 2, 7 . São Paulo: Cengage Learning, 2011, p. 948.

- [52] T. SEN, S. MANDAL, S. HALDAR, K. CHATTOPADHYAY, and A. PATRA, "Interaction of Gold Nanoparticle with Human Serum Albumin (HSA) Protein Using Surface Energy Transfer," *J. Phys. Chem. C*, pp. 24037–24044, 2011.
- [53] B. KIERDASZUK, I. GRYCZYNSKI, A. MODRAK-WOJCIK, A. BZOWSKA, D. SHUGAR, and J. R. LAKOWICZ, "Fluorescence of Tyrosine and Tryptophan in Proteins Using One- and Two-Photon Excitation," *Photochem. Photobiol.*, vol. 61, no. 4, pp. 319–324, Apr. 1995.
- [54] J. R. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edit. sp.
- [55] R. F. CHEN, "Fluorescence Quantum Yields of Tryptophan and Tyrosine," *Anal. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 35–42, Jan. 1967.
- [56] S. PRAMANIK, P. BANERJEE, A. SARKAR, and S. C. BHATTACHARYA, "Size-dependent interaction of gold nanoparticles with transport protein: A spectroscopic study," *J. Lumin.*, vol. 128, no. 12, pp. 1969–1974, Dec. 2008.
- [57] M. BRUST, M. WALHER, D. BETHELL, D. J. SCHIFFRIN, and R. WHYMAN, "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in Two-phase Liquid-liquid System," *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, pp. 801–802, 1994.
- [58] C. FUNCHAL, R. B. DE AANDRADE, E. TURCATEL, R. B. GUERRA, C. M. D. WANNMACHER, and R. GOMEZ, "Acute Treatment With The Organochalcogen 3-butyl-1-phenyl-2-(phenyltelluro)oct-en-1-one Produces Behavioral Changes and Inhibition of Creatine Kinase Activity in the Brain of Rats.," *Int. J. Devl. Neurosci.*, vol. 29, no. 8, pp. 903–907, Dec. 2011.
- [59] R. P. XAVIER, "Ais domínios Metalogenéticos do Ouro: Representatividade no tempo Geológico, sua Distribuição Espacial e Importância Econômica," *Rev. IG*, vol. 6, São Paulo, pp. 69–90, 1985.
- [60] R. F. BURK, "Selenium, an Antioxidant Nutrient," *Nutr. Clin. Care*, vol. 5, no. 2, pp. 75–79, Apr. 2002.
- [61] G. R. WAITKINS, A. E. BEARSE, and R. SHUTT, "Industrial Utilization of Selenium and Tellurium," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, no. 8, pp. 899–910, Aug. 1942.
- [62] L. V. ROMASHOV and V. P. ANANIKOV, "Self-assembled Selenium Monolayers: From Nanotechnology to Materials Science and Adaptive Catalysis.," *Chem. Eur. J.*, vol. 19, no. 52, pp. 17640–17660, Dec. 2013.
- [63] D. PISSUWAN, S. M. VALENZUELA, and M. B. CORTIE, "Therapeutic Possibilities of Plasmonically Heated Gold Nanoparticles.," *Trends Biotechnol.*, vol. 24, no. 2, pp. 62–67, Feb. 2006.
- [64] N. PETRAGNANI and H. A. STEFANI, *Tellurium in Organic Synthesis: Second, Updated and Enlarged Edition*, 1ª Edição. Elsevier, 2007, p. 399.

- [65] GLEISON ANTONIO CASAGRANDE, “Síntese e Análise Estrutural de Haletos de Organilcalcogênios ( Se e Te ) com Estados de oxidação mistos,” Universidade Federal de Santa Maria, 2007.
- [66] A. CHIEFFI, P. H. MENEZES, and V. COMASSETO, “Reduction of Organotellurium Trichlorides with Sodium Borohydride,” *Organometallics*, vol. 7333, no. 1, pp. 809–811, 1997.
- [67] P. SELVAKANNAN, S. MANDAL, S. PHADTARE, A. GOLE, R. PASRICHA, S. D. ADYANTHAYA, and M. Sastry, “Water-dispersible Tryptophan-Protected Gold Nanoparticles Prepared by the Spontaneous Reduction of Aqueous Chloroaurate Ions by the Amino Acid,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 269, no. 1, pp. 97–102, Jan. 2004.
- [68] K. SAHA, S. S. AGASTI, C. KIM, X. LI, and V. M. ROTELLO, “Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing,” *Chem. Rev.*, vol. xxx, pp. xxx–xxx.
- [69] D. GAO, Y. TIAN, S. BI, Y. CHEN, A. YU, and H. ZHANG, “Studies on the Interaction of Colloidal Gold and Serum Albumins by Spectral Methods,” *Spectrochim. Acta A.*, vol. 62, pp. 1203–1208, Dec. 2005.
- [70] P. ZHONG and M.-P. GUO, “Preparation of Diselenides By the Oxidation of Selenols Using Trichloroisocyanuric Acid,” *Synth. Commun.*, vol. 31, no. 10, pp. 1507–1510, Jan. 2001.
- [71] D. SINGH, A. M. DEOBALD, L. R. S. CAMARGO, G. TABARELLI, O. E. D. RODRIGUES, and A. L. BRAGA, “An Efficient One-Pot Synthesis of Symmetrical Diselenides or Ditellurides from Halides with CuO Nanopowder/Se<sup>0</sup> or Te<sup>0</sup>/Base,” *Org. Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 10–11, 2010.
- [72] J. COATES, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,” *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 10815–10837, 2006.
- [73] “BIORAD: Infrared spectral data from the Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection was obtained from Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US). Copyright © Bio-Rad Laboratories. All Rights Reserved.”
- [74] R. M. SILVERSTEIN, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [75] S. W. HAN and K. KIM, “Self-Assembled Monolayers of Organoselenium Compounds on Gold: Surface-Enhanced Raman Scattering Study,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, pp. 492–497, 2001.
- [76] M. I. P. R. MODESTO, S. FINOTO, G. A. CASAGRANDE, C. RAMINELLI, E. S. LANG, D. F. BACK, S. L. OLIVEIRA, and M. A. U. MARTINES, “A Facile Preparation of Two New Isostructural Metal–Organochalcogen Clusters from Simple Starting Materials: Sonochemical Synthesis, X-ray Structures and Spectroscopic Remarks,” *Inorg. Chim. Acta*, vol. 392, pp. 103–107, Sep. 2012.

- [77] A. MAJZIK, "Functionalization of Gold Nanoparticles with Amino Acid,  $\beta$ -Amyloid Peptides and Fragment," *Colloids Surfaces. B Biointerfaces*, vol. 81, no. 1, pp. 235–241, Nov. 2010.
- [78] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, vol. 8. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, p. 381.
- [79] J. R. LAKOWICZ, *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 2: Pr. New York: Kluwer Academic, 1991, p. 432.
- [80] I. TSUNG CHEN, P.-H. CHANG, Y.-C. CHANG, and T.-F. GUO, "Lighting up Ultraviolet Fluorescence from Chicken Albumen Through Plasmon Resonance Energy Transfer of Gold Nanoparticles.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1505, Jan. 2013.
- [81] B. DOMÈNECH, J. BASTOS-ARRIETA, A. ALONSO, J. MACANÁS, M. MUÑOZ, and D. N. MURAVIEV, "Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials," in *Ion exchange technologies*, InTech., 2012, pp. 35–72.