

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE OURO
E PRATA E SUA FUNCIONALIZAÇÃO COM
DIBUTIL-DICALCOGENETOS**

Luiz Fernando Gorup*

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA, área
de concentração: FÍSICO-QUÍMICA**

Orientador: Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G675nc

Gorup, Luiz Fernando.

Nanopartículas coloidais de ouro e prata e sua
funcionalização com dibutil-dicalcogenetos / Luiz Fernando
Gorup. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

127 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Físico-química. 2. Nanotecnologia. 3. Nanopartículas.
4. Nanomateriais. 5. Materiais híbridos. 6. Funcionalização.
I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Luiz Fernando Gorup**, realizada em 25 de fevereiro de 2010:*



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Koiti Araki



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Dedico este trabalho

A todas as pessoas que contribuíram e acreditaram na realização de meus sonhos, em especial a Profa. Marly Terciotti pelo apoio incondicional na fase inicial da minha jornada.

.

*“A coisa mais bela que pode-se experimentar é o mistério.
Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação, apoio, ajuda, dedicação, e principalmente pelas inúmeras oportunidades dadas, que me proporcionaram um enorme amadurecimento pessoal e profissional;

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas sugestões, discussões e disponibilização do LIEC para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas sugestões, discussões e contribuição nas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Aos Dr. Caue Ribeiro e Prof. Dr. Luis Carlos Gomide de Freitas pelas discussões, sugestões e participação na banca de qualificação.

Aos Dr. Koiti Araki e Prof. Dr. Osvaldo de Novaes Oliveira Jr. pelas discussões, sugestões e participação na banca de defesa de dissertação.

À Patrícia de Oliveira pelo amor, dedicação, paciência e companheirismo.

Aos meus pais Maria e Valdir, meus irmãos Laudinéia, Cristina, Daniel, Débora e Daiane, por todo amor, confiança, carinho e apoio.

Aos meus amigos da turma de 2004 do curso de bacharelado e do curso de licenciatura em química da UFSCar, em especial ao Boniek, Maria Manuela, Marcão, Daiane, Camila, Jair Lima e Emerson que estiveram sempre presentes.

A todos os colegas do LIEC cerâmica e eletroquímica, em especial aos colegas do grupo Tatiane, Renata, Alexandre, Patrícia, Mayra, Daniel e Ronaldo.

Aos amigos Julio, Laércio, Cleocir, Rodolfo, Francine e Elaine que auxiliaram tanto em questões técnicas quanto teóricas durante as atividades de laboratório.

Aos técnicos do LIEC Madalena, Rori e Ricas pela ajuda com as medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Pedro Nascente por disponibilizar seu laboratório para realização das análises de XPS.

Aos Prof. Dr. Alcindo A. dos Santos, Bruno Perlatti e Edison P. Wendler do LOCSin, pois foram eles que sintetizaram e purificaram os dibutil-dicalcogenetos.

À CNPq pela bolsa concedida e Projeto CNPq 555644/2006-5

A FAPESP pelos Projetos 2007/58891-7, FAPESP–CMDMC/ CEPID 98/14324-0), CAPES e pelo INCT de Ciências dos Materiais em Nanotecnologia.

A todos do Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química.

E meus agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. Propriedades óticas dos materiais em escala nanométrica.....	5
1.3. Métodos de síntese	8
1.3.1. Método do citrato	9
1.4. Formação das nanopartículas.....	15
1.5.1. Estabilidade dos colóides.....	23
1.5.1.1. Estabilização eletrostática.....	24
1.5.1.2. Estabilização por passivação	28
1.6. Funcionalização das nanopartículas	29
2. METAS E OBJETIVOS.....	32
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1.2. Síntese de nanopartículas de prata.....	35
3.1.2.1 Síntese de NPs de prata variando pH e temperatura	35
3.1.2.2. Síntese de NPs de prata variando tempo de aquecimento.....	36
3.1.2.3. Síntese de NPs de prata com adição de amônia	37
3.2. Síntese das nanopartículas de ouro	38
3.3. Funcionalização de NPs de ouro	39
3.3.1. Funcionalização de NPs de ouro sem agitação.....	40
3.3.2. Funcionalização de NPs de ouro com agitação.....	41
3.4. Caracterização	41
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	41
3.4.2. Espectroscopia UV-Vis	42
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM).....	42
3.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão de baixa resolução (TEM)	42
3.4.5. Preparo de amostras para a microscopia eletrônica de varredura	43
3.4.6. Titulação condutométrica	46
3.4.7. Espectroscopia de espalhamento de raios X.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1. Síntese e estabilização de nanopartículas de prata.....	51
4.1.2. Determinação dos parâmetros de síntese	51
4.1.3. Influência das variáveis cinéticas, pH e temperatura, na reação de formação de nanopartículas de prata obtidas pelo método do citrato.....	54
4.1.4. Rendimento da reação.	64
4.1.5. Formação de novos núcleos e crescimento das partículas a temperatura ambiente.....	71
4.1.6 Influência do tempo de reação nas características das partículas	80
4.1.6. Modelo para o crescimento das nanopartículas	84
4.1.7. Influência da adição de amônia na estabilidade das nanopartículas de prata.....	87
4.1.7.1. Modelo para estabilidade das nanopartículas	92
4.2. Síntese e funcionalização de nanopartículas de ouro.....	94
4.2.1. Síntese de nanopartículas de ouro.....	95
4.2.2. Funcionalização da nanopartículas de ouro	100
4.2.2.1. Funcionalização sem agitação	102
4.2.2.2. Funcionalização com agitação	105
4.2.2.3. Caracterização por XPS.....	107
5. CONCLUSÕES.....	116
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 1. Representação esquemática da resolução de diversas técnicas microscópicas, em comparação com o alcance do olho humano.	4
FIGURA 1 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanobarras de prata utilizando o método poli-ol na presença de NaBr,(b) Espectro de Uv-vis da nanobarras de prata com diferentes comprimento,c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanobastão de prata com diferentes comprimento.....	6
FIGURA 1 3.:Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula	7
FIGURA 1 4.:Diagrama esquemático da formação do dipolo induzido pela incidência da radiação eletromagnética em a) nanoesferas e b) nanobastões, juntamente com exemplos de espectros de absorção para cada um dos casos. Para as amostras esféricas são apresentados vários espectros, resultantes de esferas com diferentes diâmetros (especificados em cada curva)	7
FIGURA 1 5.:Esquema ilustrativo das vias Top down e Botton up na obtenção de nanopartículas de ouro e prata.....	9
FIGURA 1 6.: Ilustração da oxidação da molécula de citrato.	11
FIGURA 1 7.:Relação entre a razão citrato/sal metálico de ouro influenciando o tamanho final das nanopartículas.....	12
FIGURA 1 8.:Gráfico do diâmetro da partículas pela razão de citrato/acido áurico para diferentes artigos.....	12
FIGURA 1 9:O gráfico ilustra a relação entre tamanho das nanopartículas de ouro e a razão citrato/acido áurico em diferentes concentrações. A relação de 3:1 é ilustrada pelos quadrados pretos (0.69mM e diamantes pretos 35.27mM). A relação 4.5:1 é ilustrada por círculos (0.32m e triângulos 14,87 mM).	13
FIGURA 1 10.:Distribuição simulada de diferentes espécies de citrato em função do pH. Imagem com as curvas de distribuição das diferentes moléculas do citrato.	14
FIGURA 1 11.:Diagrama esquemático do modelo de LaMer e Dinegar, ilustrado o processo de formação de partículas monodispersa, onde C_{∞} e C_{crit} são a concentração de equilíbrio do soluto e a concentração crítica (supersaturada), respectivamente. As regiões I, II e III representam a supersaturação, nucleação, e crescimento, respectivamente	17
FIGURA 1 12.: Esquema ilustrativo da redução da energia livre de Gibbs total de uma solução supersaturada, onde ocorre a formação de uma fase sólida para restabelecer a concentração de equilíbrio na solução.	18
FIGURA 1 13.:Esquema ilustrativo da variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, energia livre de superfície, $\Delta\mu_s$, e total de energia livre, ΔGT , em função do raio do núcleo da partícula	21
FIGURA 1 14.:Potencial Zeta de nanopartículas de ouro com tamanho de 10nm estabilizadas com citrato e albumina de soro bovino(BSA) no gradiente de pH. A média dos potenciais são plotadas com barras que representam os desvios-padrão com base nas cinco medições.	26
FIGURA 1 15.:Gráfico da dupla camada elétrica representando forças predominantemente; a) repulsivas, b) atrativas.	27
FIGURA 1 16.:Exemplos de mecanismos de estabilização de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática por adsorção de íons e (b) estabilização eletrostática por adsorção de moléculas orgânicas como o citrato, (c) estabilização por passivação da superfície.	28
FIGURA 3. 1.:Representação esquemática da análise on-line da reação de síntese de nanopartículas de prata ...	34
FIGURA 3. 2.:Imagem do balão antes e depois da reação e o arranjo das cubetas para análise on-line da reação de síntese de nanopartículas de prata	35

FIGURA 3. 3.:Esquema ilustrativo do procedimento de síntese de nanopartículas de prata.....	36
FIGURA 3. 4.: Esquema ilustrativo do procedimento de síntese de nanopartículas de prata e retirada das alíquotas durante o tempo de reação.....	37
FIGURA 3. 5.:Ilustração esquemática da reação de formação de nanopartículas e posterior adição de amônia ..	38
FIGURA 3. 6.: Esquema ilustrativo das sínteses de nanopartículas de ouro	39
FIGURA 3. 7.: Esquema ilustrativo das funcionalização de nanopartículas de ouro.	40
FIGURA 3. 8.:Esquema ilustrativo das sínteses dos dialqui-dicalcogenetos	40
FIGURA 3. 9.:Imagem de microscopia de varredura de colóides de prata secados sobre silício, dificuldade em distinguir tamanho e morfologia.....	44
FIGURA 3. 10.:Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 30 minutos em NaOH. As partículas de 25-35 nm ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparada com o substrato liso.....	45
FIGURA 3. 11.: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 120 minutos em NaOH. As partículas de 80-100 nm que ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparadas com o substrato liso.	45
FIGURA 3. 12.:Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 120 minutos em NaOH. As partículas 10-20 nm ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparadas com o substrato liso.	46
FIGURA 3. 13.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante, solução de NaCl 10,0x10 ⁻³ molL ⁻¹ e 10 mL de titulado, dispersão coloidal da amostra 8OpH5. Os valores dos parâmetros que definem cada curva são utilizados para o calculo do volume de titulante no ponto de equivalência	47
FIGURA 4. 1.: Gráfico de “ absorbância versus comprimento de onda ” de nitrato de prata com citrato de sódio em diferentes pH. O deslocamento da linha de base é devido o espalhamento de luz do precipitado do hidróxido de prata formado, a solução adquire uma tonalidade do marrom claro a marrom escuro/preto a medida que o pH aumenta.	53
FIGURA 4. 2.: Imagens das vinte amostras de colóide de prata, tiradas depois da reação, obtidas pelo Método do Citrato. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura a qual o colóide foi preparado a) 95°C, b) 90°C, c) 80°C e d) 70°C.....	54
FIGURA 4. 3.:Espectro de UV-vis normalizados das vinte amostra obtidos em temperatura ambiente. A imagem desta a banda plasmon de absorção de NPs de prata com seus respectivos valores de comprimento de onda para o máximo de absorção. A banda plasmon de absorção foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura o qual o colóide foi preparado a) 95°C, b) 90°C, c) 80°C e d) 70°C	55
FIGURA 4. 4.: Difratoograma de raios X das nanopartículas de prata da amostra T95pH9 em substrato de silício.	56
FIGURA 4. 5.:imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 95oC em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5	57
FIGURA 4. 6.: Imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 70°C em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5	58
FIGURA 4. 7.: Gráfico “pH versus tamanho médio”que ilustra o tamanho médio das partículas produzidas nos pH 5,6,7,8 e 9 nas temperaturas de 70, 80, 90 e 95 °C. Os dados de diâmetro médio das partículas foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura e dos colóides de prata recém preparados, evidenciando partículas de prata com tamanhos variando de 19 a 33 nm.	60

FIGURA 4. 8.:Gráfico “desvio padrão no tamanho versus pH” das dezenove amostras, evidenciando valores entre 6 a 32.....	60
FIGURA 4. 9: Gráfico “tempo de reação versus pH” referente as vinte amostras preparadas sob condições de pH 9, 8, 7, 6, e 5 nas temperaturas de 70, 80, 90 e 97°C, o tempo foi contado a partir da adição do agente redutor até o aparecimento da coloração amarelo âmbar. A coloração amarela evidência a formação de NPs de prata.....	61
FIGURA 4. 10.:Ilustração da diluição do colóide preparado em pH 9 e temperatura 95°C, a ilustração faz alusão a densidade de núcleos que esta diretamente relacionado a intensidade de coloração amarelo/âmbar e intensidade de absorbância da banda plasmon de absorção do colóide.	65
FIGURA 4. 11.: a) Gráfico de “absorbância versus comprimento de onda “ de um colóide obtido a partir da reação a pH 9 a 95°C que sofreu sucessivas diluições com água destilada; b) gráfico do “valor do intensidade de absorbância versus fração do colóide na solução” onde pode-se observar a reação linear entre as duas variáveis.	66
FIGURA 4. 12.: Espectroscopia UV-vis das 20 amostras de colóides de prata com suas banda <i>plasmon</i> de absorção, obtidas a temperatura ambiente. A coloração da linha indica o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta assinalado com a temperatura o qual o colóide foi preparado.	67
FIGURA 4. 13.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante NaCl 10,0x10 ⁻³ molL ⁻¹ solução padrão AgNO ₃ . Observe os diferentes coeficientes angular do segundo ramo da curva de titulação	69
FIGURA 4. 14.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante NaCl 10,0x10 ⁻³ molL ⁻¹ e titulado, amostra 8OpH5 Observe os diferentes coeficientes angular do segundo ramo da curva de titulação	69
FIGURA 4. 15.:Gráfico “taxa de conversão versus pH” para as vinte amostras da tabela 4.01. A barra direita do gráfico esta a concentração de íons prata presente no colóide.....	70
FIGURA 4. 16.:Imagens das vinte amostras de colóide de prata obtidas pelo Método do Citrato. As amostras estão indicadas com o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura na qual o colóide foi preparado. Os itens alfabéticos indicam a idade do colóide a) 1 dia, b) 7 dias e c) 15 dias	72
FIGURA 4. 17.:Espectroscopia UV-vis das 20 amostras de colóides de prata com suas banda <i>plasmon</i> de absorção, obtidas a temperatura ambiente. A coloração da linha indica o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura o qual o colóide foi preparado. Os itens alfabéticos indicam a idade do colóide a) 1 dia, b) 7 dias e c) 15 dias	73
FIGURA 4. 18.:imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 95oC em diferentes valores de pH depois de 15 dias a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5.....	74
FIGURA 4. 19.: imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 70oC em diferentes valores de pH depois de 15 dias a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5.....	75
FIGURA 4. 20.: imagens das cinco amostras, armazenadas a temperatura ambiente, mostram o aumento da intensidade da coloração no decorrer de quinze. As cinco amostras aparecem quatro vezes, cada uma das vezes esta indicada a idade da solução.....	76
FIGURA 4. 21.:Espectroscopia UV-vis das cinco amostras nos tempos onze e quinze dias de armazenamento. A coloração da linha indica o pH da solução.	77
FIGURA 4. 22.:imagens de MEV das dispersões coloidais de prata formadas a temperatura ambiente em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5.....	78

FIGURA 4. 23.:Difratograma de raios X das nanopartículas de prata da amostra “solução controle pH9”em substrato de silício.	79
FIGURA 4. 24.:Imagens dispersões coloidais de prata nos tempos de aquecimento entre oito minutos a sessenta minutos da reação 90pH8. As amostras estão indicadas com um número que corresponde o tempo em minutos no qual esta alíquota foi retirada da reação sob aquecimento e resfriada a temperatura ambiente.	80
FIGURA 4. 25.:Espectroscopia UV-vis das alíquotas recolhidas no tempo de reação entre 8 a 60 minutos. a) alíquotas recolhidas entre os tempos de reação 8 a 25 minutos, b) alíquotas recolhidas entre os tempos de reação de 30 a 60 minutos que foram diluídas em 250%.	81
FIGURA 4. 26.:Gráfico de acompanhamento on-line da intensidade do Maximo de absorção a 425 nm por espectroscopia de absorção UV-vis da reação 90pH9. Depois do tempo vinte e oito minutos os valores não são reais, a partir deste ponto foi considerado apenas a diferença das intensidades de absorção das bandas plasmon descritas na Figura 4.25. Ilustração do crescimento das partículas no tempo.	82
FIGURA 4. 27.:Gráfico “taxa de conversão versus pH” para as vinte amostras da tabela 4.01. A barra direita do gráfico esta a concentração de íons prata presente no colóide.....	83
FIGURA 4. 28.:Imagens de MEV das dispersões coloidais de prata nos diferentes tempos de aquecimento e tamanho médio a) 12 minuto-20 nm, b) 16 minutos-26nm, c) 20 minutos-32nm, d) 25 minutos-39nm, e) 30 minutos- 44nm, f) 35 minutos-51 nm, g) 40 minutos- 58nm, h) 50 minutos- 66nm e i) 60 minutos-84nm.....	84
FIGURA 4. 29.:Diagrama esquemático representativo dos estágios de nucleação e crescimento de colóides monodispersos, C_{∞} é a concentração de equilíbrio do soluto e a concentração crítica (supersaturada) situa-se logo acima da linha C_{∞}	87
FIGURA 4. 30.: Espectro de UV-Vis <i>in situ</i> apresentando a <i>banda plasmon</i> característico das nanopartículas de prata da reação B. b) Imagens das alíquotas removidas nos tempos 16,17,20,24,28 e 36,.....	89
FIGURA 4. 31.:Gráfico de acompanhamento on-line da intensidade do Maximo de absorção a 425 nm por espectroscopia de absorção UV-vis no tempo do colóide preparado pelo método citrato. Ilustrando a reação A sem adição de amônia e a Reação B com amônia.	89
FIGURA 4. 32.Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata das alíquotas 17,20,24 e 28 minutos com tamanhos 1.6, 1.9, 2.0 e 2.2 nm respectivamente mostrados pelo resultado do Historiograma.	91
FIGURA 4. 33.:Difratograma de Raios X das nanopartículas de prata depositadas em substrato de silício.....	92
FIGURA 4. 34.:Imagem representa o modelo proposto no trabalho, o modelo é semalhante proposto por LaMer e Dinegar para crescimento de partículas monodisperso	93
FIGURA 4. 35.:Foto de colóides de ouro sob duas condições de iluminação, que mostram a alteração na tonalidade e coloração das amostra recolhidas em diferentes tempos de reação, o número sob o frasco indica o tempo de reação no qual a amostra foi recolhida, ou seja, o tempo que o colóide permaneceu sob aquecimento. a) contra a luz do sol; b) contra uma luz artificial.....	95
FIGURA 4. 36.:Espectroscopia UV-vis das alíquotas de colóides de ouro nos tempos de 1 a 10 minutos de aquecimento, os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. A intensidade de absorção aumenta com o tempo com que a alíquota do colóide permaneceu sob aquecimento.	96
FIGURA 4. 37.:Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro; a) alíquota do tempo de reação 1minut com partículas de tamanho médio de 5 nm , b) alíquota do tempo de reação 6 minutos com partículas de 14 nm.....	97
FIGURA 4. 38.:Gráfico da “intensidade de absorção versus o tempo de reação” da banda plasmon de absorção em 520 nm da reação Au90pH3. Ilustração do crescimento da partículas no tempo de reação e crescimento no tempo de armazenagem.	98

FIGURA 4. 39.:Imagens de MEV das dispersões coloidais de ouro armazenadas por três dias nos tempos de reação e tamanhos ; a) 1 minuto partículas de 40 nm , b) 3 minutos partículas de 36 nm, c) 6 minutos partículas de 33 nm, d) 9 minutos partículas de 30 nm, e) 12 minutos partículas de 28 nm e f) 14 minutos partículas de 26 nm.....	99
FIGURA 4. 40.:Difratograma de raios X das nanopartículas de ouro da reação T80pH3 da amostra recolhida no tempo seis minutos depositada em substrato de silício.....	100
FIGURA 4. 41.:a) gráfico de “absorbância versus comprimento de onda “ de 5 mL de colóide de ouro com adição de telurol.	103
FIGURA 4. 42.:Imagens de microscopia de varredura das partículas com forma e placas de tamanho e espessura variadas a) aumento de 4 K x b) 32K x c) 128K x	104
FIGURA 4. 43.: Foto de colóides de ouro no processo de funcionalização em dois tempos de funcionalização. Cada frasco esta indicado pela letra inicial do calcogênio que compõem o dibutil-dicalcogeneto organocalcogenetos a) logo após a adição do agente funcionalizante; b) depois de passados seis minutos após a adição do agente funcionalizante.....	105
FIGURA 4. 44.:Imagens de MEV das partículas funcionalizadas de ouro em seqüência crescente de magnificação, onde é possível visualizar certa homogeneidade na forma e tamanho das partículas nos itens a) 2, 5mil vezes , b) 20 mil vezes, c) 80 mil vezes e d) 160 mil vezes.....	106
FIGURA 4. 45.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditelurol:	109
FIGURA 4. 46.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditelurol: (a) Au 4f ; (b) C 1s ; (c) Te 3d ; (d) O 1s.....	110
FIGURA 4. 47.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-diselenol.....	112
FIGURA 4. 48.: Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-diselenol: (a) Se 3d; (b) Au 4f ; (c) C 1s ; (d) O 1s.....	113
FIGURA 4. 49.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditiol.....	114
FIGURA 4. 50.: Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditiol: (a) S 2p; (b) Au 4f ; (c) C 1s ; (d) O 1s.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3. 1: Reagentes utilizadas para preparar as nanopartículas de prata e ouro.	34
TABELA 4. 1: Combinação visando avaliar o efeito das variáveis temperatura e pH no tamanho das nanopartículas de prata, desvio padrão do tamanho e rendimento da reação	54
TABELA 4. 2.:Valores das energias de ligação (em eV) para as três amostras. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.....	107
TABELA 4. 3.: Composições (% atômica) para as três amostras.	107
TABELA 4. 4.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-ditelurol.....	109
TABELA 4. 5.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-diselenol.	112
TABELA 4. 6.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-ditiol.....	114

RESUMO

NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS DE OURO E PRATA E SUA FUNCIONALIZAÇÃO COM DIBUTIL-DICALCOGENETOS.

Os materiais híbridos combinam propriedades físicas e químicas de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material com distintas aplicações tecnológicas. No presente trabalho, foram preparadas dispersões coloidais de prata e de ouro pelo método de Turkevich e materiais híbridos por meio da passivação de superfície das nanopartículas de ouro com moléculas de organocalcogênios (S, Se e Te). As nanopartículas foram analisadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, sendo que a passivação das nanopartículas com os organocalcogênios foi observada por meio da espectroscopia de espalhamento de raios X (XPS). Foi verificada a influência do pH, da temperatura, do tempo de reação e da concentração de amônia sobre o tamanho médio, distribuição de tamanho de partículas e estabilidade dos colóides. Os resultados indicaram que a concentração das espécies redutoras é determinado pelo pH da solução, influenciando os processos de saturação, nucleação e crescimento das partículas. Foi notado também que a adição de amônia após o estágio de nucleação estabiliza os colóides de prata em partículas com tamanho médio entre 1,6 a 2,2 nm com estreita distribuição de tamanho. As análises de XPS revelaram que as moléculas de dibutil-diselenol são mais resistentes aos processos de oxidação do que as de dibutil-ditiol e dibutil-ditelurol, apresentando porcentagens de moléculas oxidadas de 6%, 34% e 92%, respectivamente.

ABSTRACT

GOLD AND SILVER COLLOIDAL NANOPARTICLES AND THEIR FUNCTIONALIZATION WITH DIBUTYL-DICHALCOGENIDES.

Hybrid materials present interesting combination of the physical and chemical properties of organic and inorganic compounds in a single material that is widely employed in distinct technological applications. In the present work, silver and gold colloids were prepared by means of the Turkevich Method, and hybrid materials were obtained through the surface functionalization of gold nanoparticles with organochalcogen organic molecules (S, Se and Te). The as obtained nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, ultraviolet-visible absorption spectroscopy and scanning and transmission electron microcopies, while nanoparticles functionalization was observed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). During the synthesis, it was verified the influence of pH, temperature, reaction time and ammonium concentration, and results indicated that the reducing species concentration in solution is determined by the pH, influencing in the saturation, nucleation and particles growth process. After the nucleation stage, it was noted that the addition of ammonium can stabilize the silver colloids, resulting in average particle sizes from 1.6 to 2.2 nm with narrow size distributuin. The XPS analyses revealed that the dibutil-diselenol molecules were more stable in the oxidation processes than of dibutil-ditiol and dibutil-ditellurol, presenting oxidized molecules of 6%, 34% and 92%, respectively.

1. INTRODUÇÃO

Um dos campos da ciência que mais se desenvolveu nas últimas décadas foi o dos materiais híbridos em escala nanométrica^{1,2}. A ampla potencialidade de aplicação desses materiais multifuncionais bem como a possibilidade de sua preparação com propriedades distintas e, em muitos casos, superiores àquelas obtidas nas suas formas puras, coloca essa classe de materiais numa posição de destaque dentro da área da ciência dos materiais³, com especial destaque aos estudos de materiais formados pela combinação dos componentes orgânicos (funcionalizantes) e inorgânicos (nanopartículas ou filmes), onde a interação entre as fases influencia diretamente diversas propriedades físicas e/ou químicas desses materiais, tais como ópticas, catalíticas e magnéticas⁴. A combinação entre os componentes inorgânicos/orgânicos pode gerar uma relação de sinergismo entre as propriedades das duas fases, originando um único material com características diferenciadas daquelas encontradas nas partes individuais^{5,6}, o que tornam esses materiais uma alternativa para suprir as limitações dos materiais ditos convencionais geralmente empregados em suas em suas formas puras.

Uma das formas de obter materiais híbridos é o método da funcionalização de partículas metálicas de ouro e de prata com organocalcogênios^{7,8,9,10,11}. Esse método apresenta algumas vantagens como a possibilidade de obtenção de materiais com alta pureza e também a possibilidade de ajustar muitas propriedades, tais como tamanho e forma das partículas^{12,13}. Esses materiais híbridos formados por partículas metálicas e organocalcogênios possuem uma forte interação covalente entre a fase inorgânica e a orgânica por causa da grande afinidade entre os átomos de calcogênios e os átomos de ouro e de prata^{14,15}.

As moléculas de organocalcogenetos têm atraído atenção em síntese orgânica devido às suas utilidades em vários tipos de reações e por causa de suas interações com importantes moléculas biológicas^{16,17,18}. Diversos trabalhos descritos na literatura descrevem vários compostos de organocalcogênios com

atividades biológicas e catalíticas^{19,20}. Essas moléculas podem ligar-se fortemente à superfície de partículas metálicas de ouro ou de prata. As moléculas de organocalcogênios também podem ter parte de sua cadeia alquílica modificada, mesmo quando aderidas à superfície das nanopartículas, possibilitando diversas aplicações, o que tornam as moléculas de organocalcogenetos potencialmente promissoras na ciência dos materiais híbridos. Por isso, adquirir um sólido conhecimento na preparação e caracterização das propriedades dos materiais híbridos possibilitará sua aplicação na fabricação de dispositivos em escala nanométrica de alta eficiência e precisão, como sensores e catalisadores²¹, com potencial aplicação nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica e analítica^{22,23}, com aplicação de sensores se estendendo desde a identificação de moléculas simples até moléculas complexas, como proteínas e DNA, por espectroscopia SERS ou SPR^{24,25,26,27}.

Dessa forma, a proposta central deste trabalho foi a obtenção de uma série de materiais híbridos formados pela funcionalização de nanopartículas inorgânicas sintéticas metálicas de ouro e de prata com moléculas orgânicas de organocalcogênios (S, Se e Te), abrangendo todas as etapas de obtenção de materiais híbridos, desde a síntese e estabilização das nanopartículas metálicas até a modificação de suas superfícies pela passivação com moléculas de organocalcogenetos.

1.1.Nanotecnologia

As partículas nanométricas de ouro e de prata ganharam interesse devido às suas propriedades óticas²⁸, elétricas²⁹, catalíticas^{30,31} e magnéticas³², com potencial aplicação em espectroscopia Raman³³ e também por causa de sua evidente atividade biológica (bactericida e antifúngica)^{34,35}. Os números de artigos publicados em revistas internacionais relacionados à nanopartículas de metais nobres cresceram exponencialmente nos últimos anos, sendo que as

publicações relacionadas às partículas metálicas têm sua maior fração sobre partículas de ouro e de prata, também com um recente aumento no número de pedidos de patentes sobre processos de síntese de nanopartículas e de nanocompósitos, provavelmente devido à popularização das investigações sobre as propriedades da matéria em escala nanométrica. Os estudos sobre as nanopartículas são, em sua maioria, relacionados aos processos de síntese, principalmente devido à dificuldade de controlar o tamanho, a forma e a distribuição de tamanho das nanopartículas. Por outro lado, o número de artigos que descrevem as aplicações tem aumentado nos últimos anos, principalmente nas áreas de pesquisa relacionadas ao uso de nanopartículas em sistemas biológicos.

As propriedades das nanopartículas são dependentes do tamanho³⁶ e da forma das partículas³⁷. Um mesmo material com determinada composição pode apresentar características físicas e químicas diferentes apenas modificando características como tamanho, auto-organização, estrutura cristalina e forma³⁸, ao ponto dos materiais em escala nanométrica exibirem propriedades físicas e químicas distintas dos materiais na escala macroscópica, chamado de bulk³⁹. Em escala nanométrica, o conjunto de átomos ou partículas apresentam características particulares que são obtidas em função do modo como a matéria é organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas⁴⁰, pois materiais nanométricos possuem comportamentos e propriedades de transição entre os níveis atômicos e bulk. Um exemplo desse comportamento é a diminuição do ponto de fusão do ouro à medida que o tamanho de cristal é reduzido, pois a redução do diâmetro da partícula ocasiona um aumento da fração de átomos na superfície, que por sua vez aumenta energia superficial/volume, influenciando a estabilidade térmica do sólido⁴¹.

Materiais em escala nanométrica apresentam dificuldades de caracterização por causa de seu pequeno tamanho e homogeneidade, tanto do ponto de vista das nanopartículas quanto da sua distribuição espacial. Por isso, o

desenvolvimento da Nanociência e da Nanotecnologia passa pelo necessariamente pelo domínio científico e tecnológico de ferramentas de pesquisa e de aparatos experimentais e teóricos especialmente planejados para a escala nanométrica. A Figura 1.1 apresenta um esquema representativo do alcance das diferentes técnicas microscópicas em comparação com o alcance do olho humano^{42,43,44}.

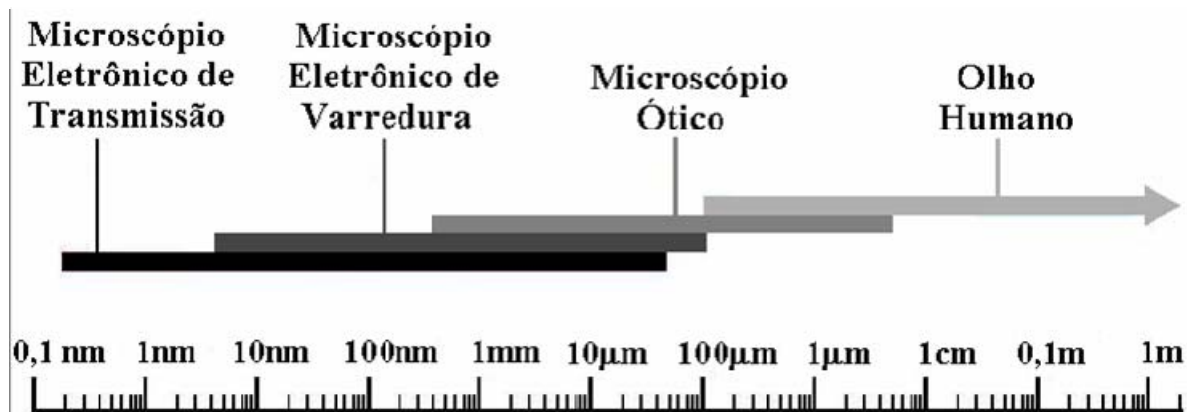


FIGURA 1 1. Representação esquemática da resolução de diversas técnicas microscópicas, em comparação com o alcance do olho humano.

Muitos consideram como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman intitulada “There’s a Plenty of Room at the Bottom”, apresentada no Encontro Anual da American Physical Society (Caltech) em 29 de dezembro de 1959. Em 1986, o físico Eric Drexler lançou o livro intitulado “Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology”, firmando assim a idéia prevista por Feynman⁴⁵, que sugeriu que um dia seria possível a manipulação de átomos individualmente, uma idéia revolucionária na época. Outros acreditam que o marco inicial da Nanotecnologia ocorreu em 1981 quando Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, cientistas do laboratório da IBM em Zurique, desenvolveram o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (*scanning tunneling microscope* - STM), o qual permitiu obter imagens de átomos em uma superfície. Em 1990, a evolução do microscópio possibilitou mover átomos individualmente, demonstrado por pesquisadores

norte americanos que escreveram o logotipo IBM com átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel⁴⁶.

No contexto de desenvolvimento de tecnologias de caracterização e de manipulação de materiais nanométricos, torna-se cada vez maior a facilidade da fabricação de materiais em escala nanométrica e do controle das propriedades dos materiais nanométricos. Como consequência da variação de propriedades apresentadas por diferentes materiais, pode-se imaginar a busca por novos materiais com propriedades específicas e pré-determinadas que não sejam encontradas em materiais convencionais.

1.2. Propriedades óticas dos materiais em escala nanométricas:

Os materiais em escala nanométrica apresentam propriedades distintas dos materiais do tipo bulk devido sua alta razão superfície/volume. Um exemplo desse fenômeno é observado nas propriedades óticas das nanopartículas metálicas de ouro, de prata e de cobre. As NPs (nanopartículas) destes materiais apresentam absorções bem definidas em regiões distintas do espectro visível, denominadas bandas *plasmon*. O comprimento de onda e a intensidade dessa banda dependem de um grande número de fatores como os estão listados abaixo e mostrados na Figura 1.2⁴⁷:

- Tamanho das nanopartículas
- Forma (esferas, bastões, triângulos, cubos)
- Distribuição de tamanho
- Meio onde estão essas partículas (viscosidade, constante dielétrica, íons ou moléculas coordenadas à superfície)

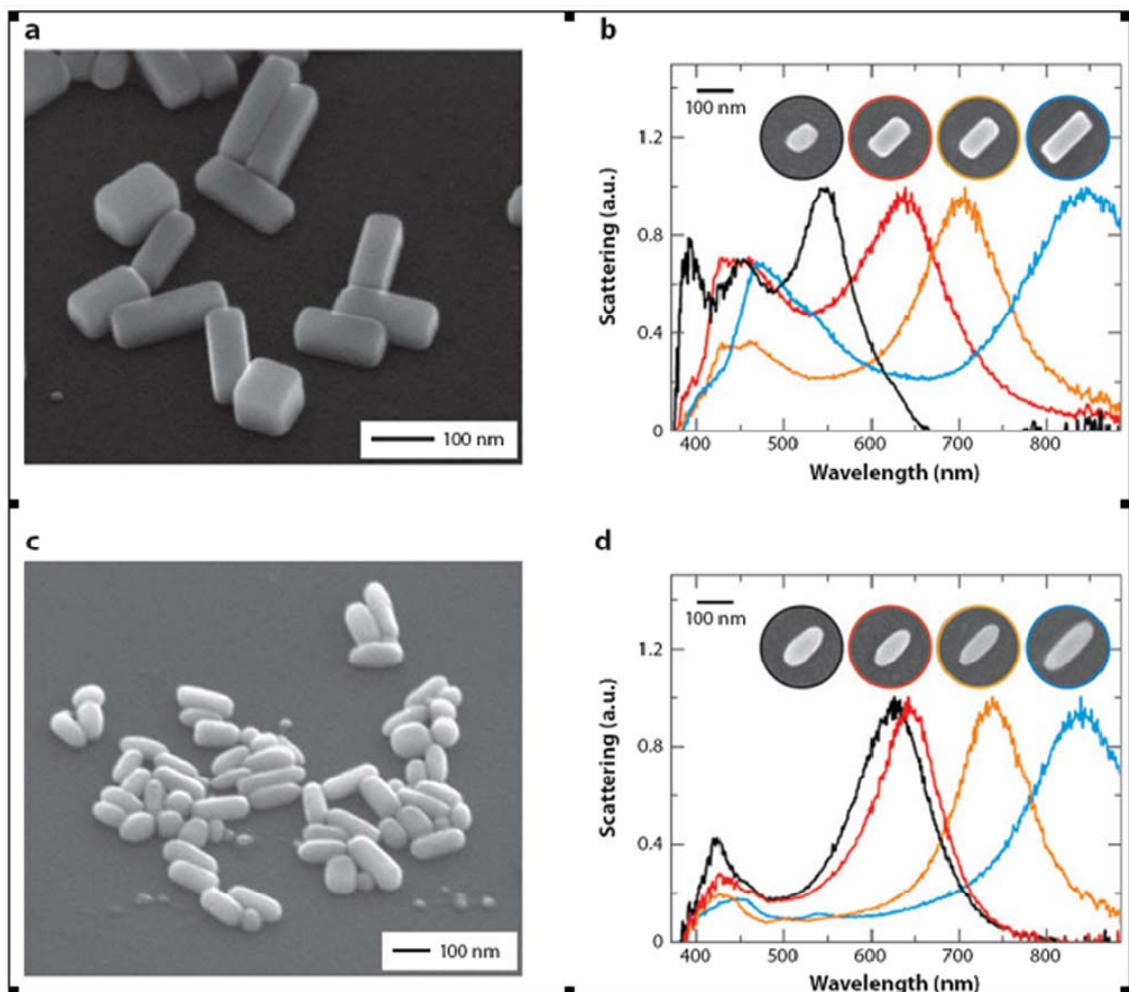


FIGURA 1 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanobarras de prata utilizando o método poliol na presença de NaBr, (b) Espectro de Uv-vis da nanobarras de prata com diferentes comprimento, c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de nanobastão de prata com diferentes comprimento²⁸.

A banda *plasmon* é um fenômeno óptico decorrente da oscilação simultânea e coletiva dos elétrons da banda de condução do metal. A perturbação dos elétrons pode ser induzida por uma interação da radiação eletromagnética da luz. Os elétrons livres do metal, induzidos pelo campo elétrico da radiação incidente oscilam simultaneamente de forma coerente, gerando uma frequência de ressonância como esquematizado na Figura 1.3⁴⁸. O campo elétrico da radiação incidente induz à ressonância, que por sua vez forma um dipolo na NP. Uma força de restauração na NP tenta compensar essa formação do dipolo, resultando numa ressonância em um comprimento de onda (λ) único.

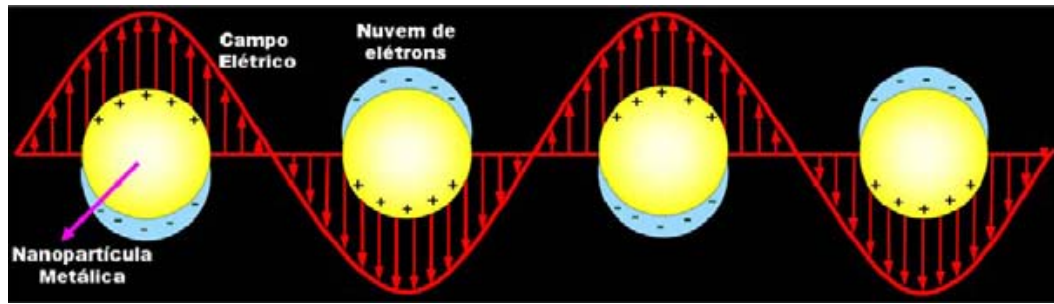


FIGURA 1 3.: Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula⁴⁹.

No caso do ouro, dependendo do tamanho médio das partículas, o máximo de absorção da banda *plasmon* pode ocorrer em toda a região do espectro visível. Para nanopartículas de prata, é possível obter *plasmons* cujos máximos podem variar de 400 até 670 nm. Para amostras nanométricas não esféricas, a anisotropia de forma pode levar à ocorrência de mais que uma oscilação *plasmon* devido às ressonâncias transversais e longitudinais, como por exemplo, em nanobastões. Na Figura 1.4 está esquematizada a formação do dipolo induzido pela radiação incidente para o caso de NPs esféricas e em forma de bastão junto com exemplos de espectros de absorção resultantes de amostras com esses formatos^{48,50}.

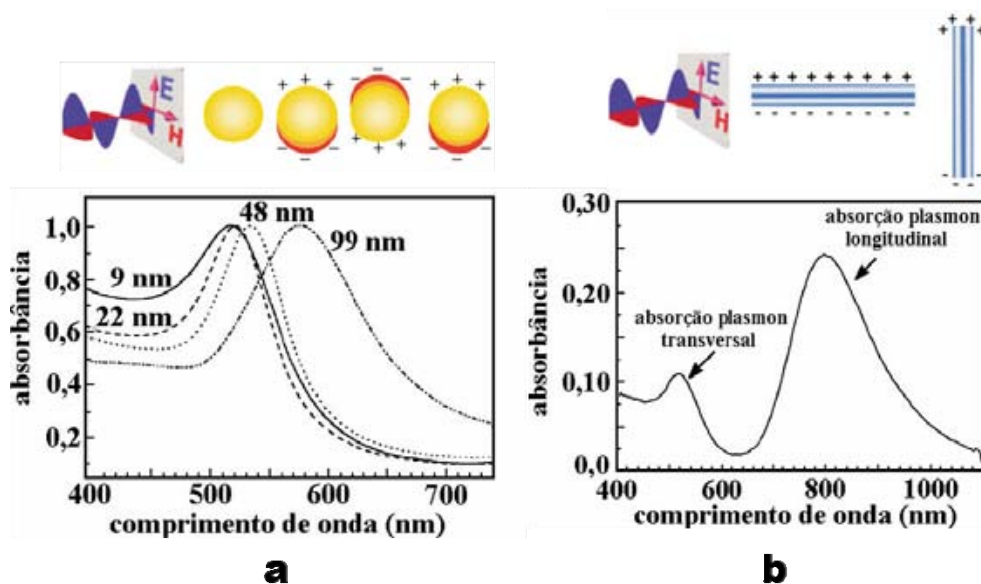


FIGURA 1 4.: Diagrama esquemático da formação do dipolo induzido pela incidência da radiação eletromagnética em a) nanoesferas e b) nanobastões, juntamente com exemplos de espectros de absorção para cada um dos casos. Para as amostras esféricas são apresentados vários espectros, resultantes de esferas com diferentes diâmetros (especificados em cada curva)⁵¹.

As superfícies das nanopartículas podem servir de substrato a inúmeras moléculas de interesse biológico, e por isso várias metodologias foram desenvolvidas para investigar biomoléculas com alta sensibilidade e baixo custo. Há um grande interesse no efeito da absorção *plasmon* de nanopartículas especialmente de prata e de ouro, em função de seu amplo potencial de aplicações em sensores ópticos onde, por exemplo, é investigada a mudança de posição e a intensidade do pico da ressonância *plasmon* de superfície (RPS). A posição e intensidade fornecem informações sobre a interação de moléculas orgânicas e a superfície de NPs de prata e ouro^{52,53,54}, enquanto que a dispersão e a absorção da luz, causados pelos campos eletromagnéticos superficiais podem ser usados para aumentar a intensidade de absorção de moléculas orgânicas na superfície das partículas quando analisadas por Espectroscopia de Espalhamento Raman de Superfície Realçada (SERS)^{55,56}.

1.3. Métodos de Síntese

As propriedades das nanopartículas (ópticas, elétricas e magnéticas) dependem diretamente de sua composição, tamanho e forma. Para a obtenção de nanopartículas podem ser utilizadas duas rotas de síntese: *Top down* e *bottom up* (Fig. 1.5). Os métodos *Top down*⁵⁷ são aqueles onde há manipulação do material em escala macro e através de processos físicos, quebram-se as partículas até que estejam na escala nanométrica. Sonólise e nanolitografia são exemplos desta rota de preparação⁵⁸. Os métodos conhecidos como *Bottom up*⁵⁹ são os preferidos por serem mais simples e possibilitarem maior controle sobre o processo (maior controle de tamanho e forma, material monocristalino e a possibilidade de obtenção de partículas em escala de tamanho muito inferior que na rota *Top down*⁶⁰. Tais métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas desejadas⁶¹.

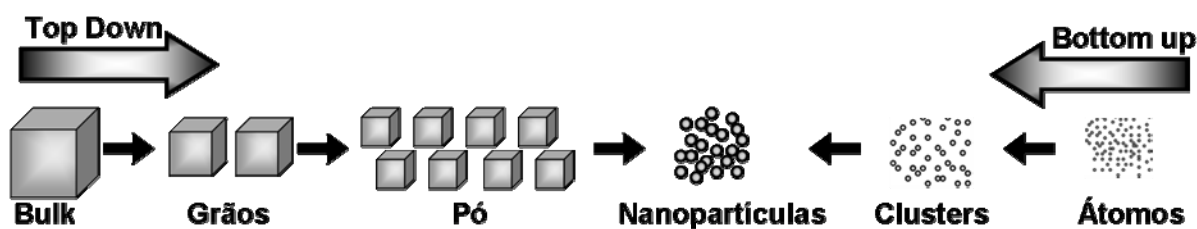


FIGURA 1 5.Esquema ilustrativo das vias Top down e Botton up na obtenção de nanopartículas de ouro e prata..

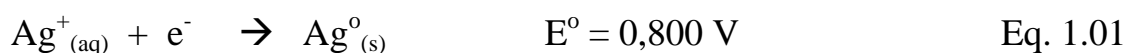
Um dos métodos mais versáteis e baratos de se obter nanopartículas é pela síntese coloidal. Diversos estudos demonstram a possibilidade de se gerar, de forma controlada, partículas cilíndricas, cúbicas, triangulares, prismáticas, bastões, placas, entre outras^{62,63}. O estudo de nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, pois o tamanho reduzido dificulta sua caracterização por técnicas convencionais. Além disso, é fundamental a obtenção de amostras com estreita distribuição de tamanho^{64,65}.

Várias rotas de obtenção de nanopartículas por meio de precursores em solução foram descritas nos últimos anos. Dadas as características destes processos, as nanopartículas obtidas permanecem dispersas na solução original, comportando-se de maneira similar ao de uma solução homogênea. Nanopartículas dispersas em um solvente representam, na realidade, uma forma de dispersão coloidal, onde a fase dispersa é formada por nanopartículas em escala nanométrica^{66,67}.

1.3.1. Método do citrato

Dentre os métodos da rota *Bottom up* aplicados na obtenção de nanopartículas metálicas como ouro, prata e platina, o mais utilizado é aquele conhecido como Método Citrato ou Método de Turkevich⁶⁸. Este método foi inicialmente proposto por Turkevich em 1951 e empregado no preparo de colóides de ouro e rapidamente aplicado para síntese de outros metais como prata, ródio, platina⁶⁸. O Método de Turkevich se baseia em uma reação de

óxido-redução em meio aquoso entre o citrato e o sal metálico. Para os sais de ouro, a reação é pode ser realizada a temperatura ambiente, enquanto que para os demais sais, como prata e platina, é necessário um incremento na temperatura (Fig.1.6). A síntese de nanopartículas de ouro apresenta maior facilidade quando comparada com a síntese de nanopartículas de prata, pois os processos de nucleação e crescimento para as nanopartículas de ouro ocorrem em tempos e temperaturas menores do que outros metais devido à maior reatividade do sal de ouro com o citrato, provavelmente associado a fatores cinéticos como mecanismo de reação, mas também pode estar relacionado com o potencial de redução, já que a diferença de potencial de redução entre os sais metálicos é 0,201 V, como mostrados pelas equações 1.01 e 1.02



Comparando os potenciais entre os sais de ouro e prata, pode-se dizer que o sal de ouro é mais facilmente reduzido pelo citrato do que o sal de prata, contudo lembrando que a reatividade também depende de outros parâmetros como temperatura, mecanismo de reação, concentração, razão estequiométrica e pH.

Os diferentes potenciais de redução dos sais de ouro e de prata faz com que a síntese das nanopartículas, sob as mesmas condições experimentais, apresente resultados distintos quanto ao tempo de reação, rendimento e tamanho médio das partículas. Geralmente, a fonte do elemento de metal nobre é um sal solúvel como o nitrato de prata (AgNO_3) ou um cloreto ácido (HAuCl_4). Outros agentes redutores como o ácido ascórbico ou ácido tartárico também podem ser utilizados.

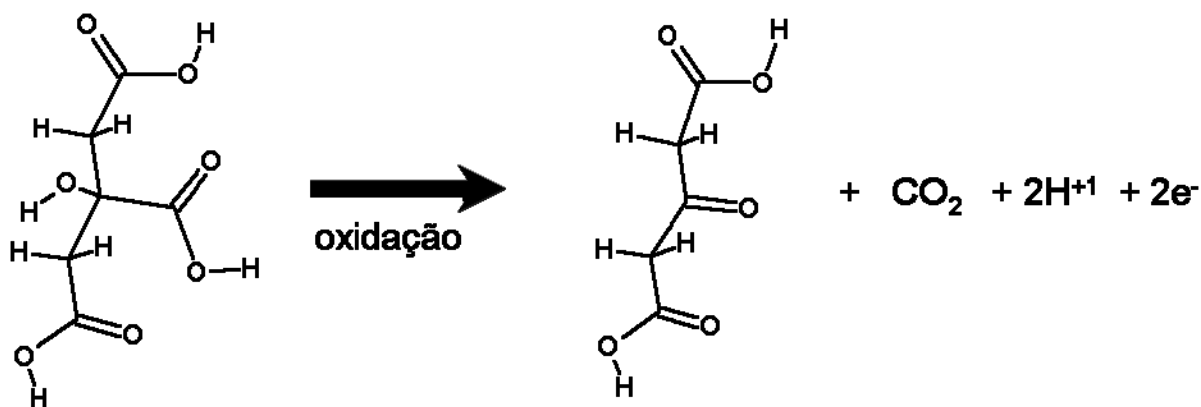


FIGURA 1 6.: Ilustração da oxidação da molécula de citrato⁶⁹.

A síntese pelo método do citrato mostra vantagens sobre outras rotas da redução química por apresentar um procedimento simples, fácil, rápido, reproduzível, de baixo custo e seguro, pois os reagentes são atóxicos e a reação pode ser realizada em sistema aquoso. O Método do Citrato gera nanopartículas com boa homogeneidade e com tamanhos em cerca de 20 nm. Os trabalhos subsequentes a 1951 focaram no aprimoramento do procedimento com o controle dos parâmetros cinéticos da reação como temperatura, adição de agente estabilizante, relação estequiométrica, ordem de adição e concentração dos reagentes com intuito de obter nanopartículas com tamanho e forma controlados⁷⁰. O método do citrato é bastante versátil, pois somente com a alteração da razão citrato/sal metálico pode-se obter partículas de tamanho diferentes. Turkvich observou que nanopartículas de tamanho de 17, 20 e 24 nm podem ser obtidas pela relação estequiométrica entre o agente redutor e sal metálico de 2:1, 1:1 e 0,5:1, como mostrado na figura abaixo⁷¹.

Uma das grandes vantagens do Método do Citrato é o que o ânion pode se comportar como redutor dos sais metálicos e agente estabilizante das nanopartículas, dispensando assim adição de outras substâncias estabilizantes. A utilização de uma única substância para a síntese e estabilização das nanopartículas permite a realização da reação em um meio reacional com homogeneidade de composição.

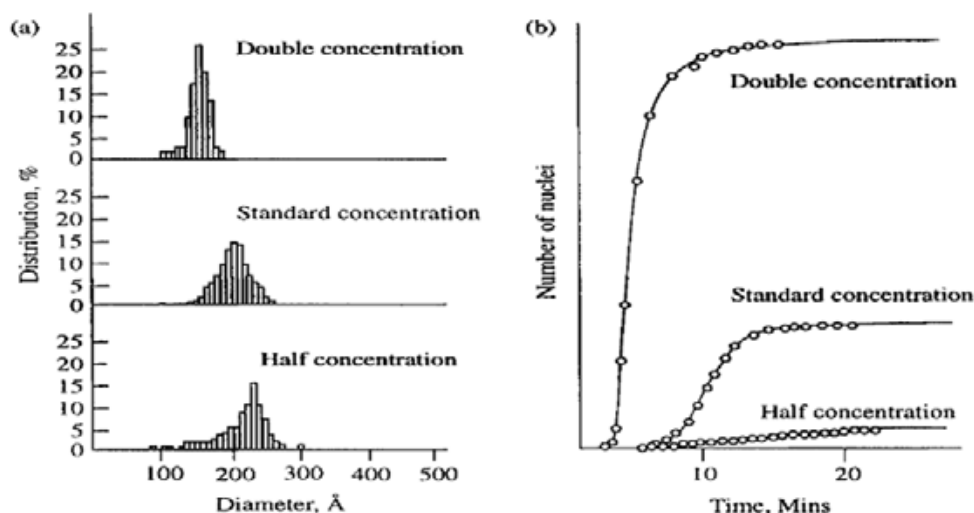


FIGURA 17.:Relação entre a razão citrato/sal metálico de ouro influenciando o tamanho final das nanopartículas

O tamanho final das nanopartículas é dependente diretamente da razão citrato/sal metálico, de tal forma que quanto maior a razão, menor o tamanho médio da nanopartículas, como mostrado na Figura 1.08. As reações com relação estequiométrica acima 3:1 de citrato/sal metálico apresentam uma pequena variação no tamanho das partículas, sendo obtidas nanopartículas com tamanho médio em torno de 20 nm com estreita distribuição de tamanho de partículas. Quando são utilizadas razões menores que 3:1, as nanopartículas possuem tamanhos maiores que 20 nm com variadas distribuições tamanho e formas⁷².

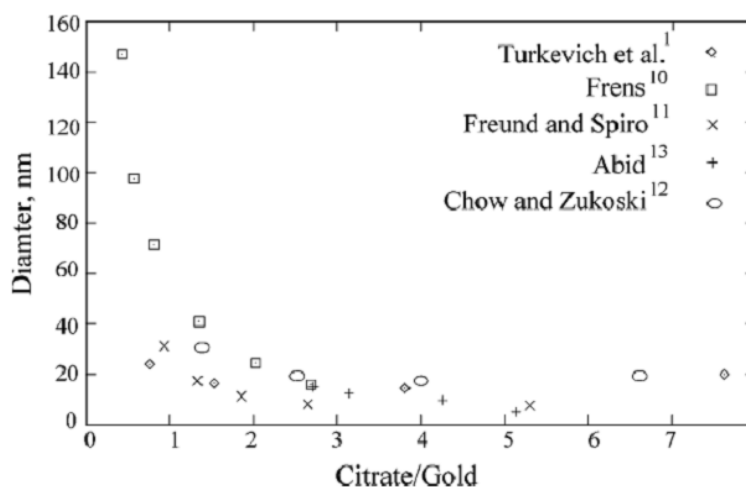


FIGURA 18.:Gráfico do diâmetro da partículas pela razão de citrato/acido áurico para diferentes artigos⁷³.

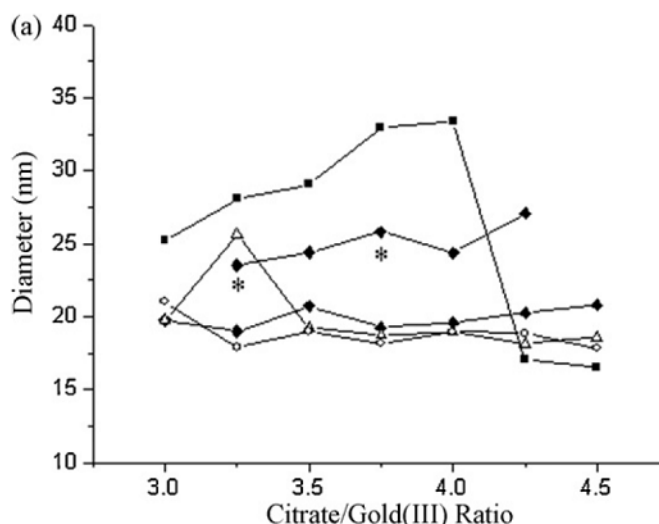


FIGURA 1 9: O gráfico ilustra a relação entre tamanho das nanopartículas de ouro e a razão citrato/ácido áurico em diferentes concentrações. (A relação de 3:1 são ilustradas pelos quadrados pretos 0.69mM e diamantes pretos 35.27mM). A relação 4.5:1 são ilustradas por círculos 0.32m e triângulos 14,87 mM⁷⁴.

É possível aumentar o diâmetro das nanopartículas formadas adicionando-as a outra solução, de modo que as nanopartículas geradas atuem como sementes de crescimento no início da reação. Esta técnica tem a capacidade de produzir nanopartículas de ouro ou prata com tamanho entre 20 e 100nm de diâmetro⁷⁵. Também podem ser obtidas partículas de diferentes tamanhos, utilizando o Método do Citrato modificado, ou seja, pela adição de agentes estabilizantes como o polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilálcool (PVA) que alterem o meio reacional modificando a velocidade de nucleação e crescimento das partículas^{73, 76,77,78}. A molécula de citrato utilizada como agente estabilizante das nanopartículas permite a fácil modificação da superfície das partículas pela adsorção de outras moléculas, ampliando suas aplicações tecnológicas. Outra característica importante do citrato, porém pouco explorada na síntese de nanopartículas, é seu efeito tampão. O íon citrato apresenta diferentes espécies em função do pH, sendo a espécie totalmente desprotonada (Cit^{-3}) a mais reativa para a redução de íons prata.

A figura 1.10 mostra uma simulação dos três estados de ionização do íon citrato, resultando em quatro espécies com diferentes cargas. A espécie dominante de citrato em pH acima de 7 são os ânions divalentes e trivalentes,

enquanto que a concentração da espécie H_3A , totalmente protonada, começa a aumentar em pH menor que 5. Ao analisar as concentrações das diferentes espécies de citrato em função do pH, pode-se deduzir que a velocidade de reação e o tamanho final das nanopartículas serão diferentes para cada valor de pH.

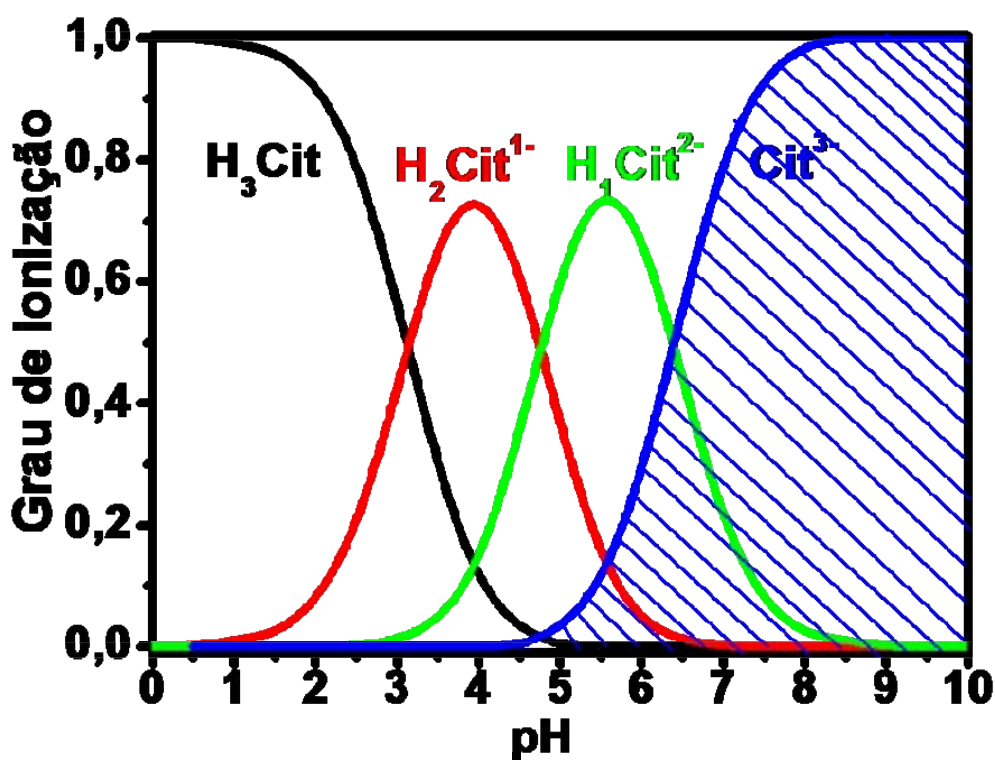


FIGURA 10.: Distribuição simulada de diferentes espécies de citrato em função do pH. Imagem com as curvas de distribuição das diferentes moléculas do citrato⁷⁹.

Na literatura, há relatos de diferentes velocidades de reação e de tamanho das partículas geradas quando se utiliza o ácido cítrico. Por exemplo, quando as reações são realizadas em pH 6 foram obtidas partículas de 100nm, enquanto que em reações executadas com citrato de sódio em pH 8 foram obtidas partículas com 20 nm de diâmetro⁸⁰. Contudo, são poucos os estudos focados nas condições de síntese como pH e temperatura sobre o rendimento da reação, tempo de reação, e distribuição de tamanho e os efeitos na estabilidade do colóide. Sendo então, necessário o desenvolvimento de estudos sobre o efeito do pH na cinética de reação e estabilização das nanopartículas.

1.4. Formação das nanopartículas

A formação de nanopartículas pela estratégia *Bottom up*, utilizando o Método do Citrato, consiste na redução dos íons metálicos em solução pelo citrato e a união destes átomos reduzidos em um arranjo cristalino formando as nanopartículas metálicas. Este crescimento é controlado por difusão e pode ser tratado pela teoria clássica de nucleação onde são bem entendidos os processos termodinâmicos que envolvem a transformação de fase. Os vários métodos de síntese podem ser agrupados em duas categorias: aproximação do equilíbrio termodinâmico e abordagem cinética. Na abordagem termodinâmica a transformação não ocorre instantaneamente, sendo dividida em três etapas⁸¹:

- (i) geração de supersaturação
- (ii) nucleação
- (iii) crescimento.

A abordagem cinética é realizada quando as nanopartículas são preparadas em reações químicas confinadas em pequenos espaços como micelas. Nesse caso, a formação de nanopartículas pode ser influenciada pela limitação da quantidade de precursores disponíveis para o crescimento. Para a abordagem do equilíbrio termodinâmico, é necessário estipular alguns requisitos fundamentais e fazer algumas considerações. A primeira consideração é que para a formação de nanopartículas de nucleação homogênea deve ser criada uma condição de supersaturação de espécies. A redução da temperatura de uma mistura em equilíbrio levaria uma solução saturada a supersaturação. Outro método de gerar uma supersaturação é por meio de reações químicas *in situ* convertendo espécies químicas altamente solúveis em espécies químicas menos solúveis. Por exemplo, as nanopartículas geradas pela via *Bottom up* onde os íons metálicos em solução são reduzidos por um agente redutor. No Método do Citrato, os íons metálicos

como AgNO_3 e HAuCl_4 são reduzidos a Ag^0 e Au^0 , respectivamente. Os átomos do metal, agora reduzidos, estão coordenados por moléculas de água, pelos contra-íons dos sais precursores e pelo citrato, formando um complexo onde o metal possui carga zero. Estes átomos metálicos em solução geram a condição de supersaturação que representam a primeira etapa da transformação de fase.

Dentre as inúmeras teorias de crescimento de nanopartículas, foi utilizado o modelo proposto por LaMer e Dinegar ⁸² que explica a formação de partículas monodispersas obtidas em uma reação homogênea. Mesmo considerando que esse modelo tenha sido inicialmente proposto apenas para uma explicação qualitativa da formação de partículas monodispersas, pode-se toma-lo como base para entender e explicar a supersaturação, nucleação e crescimento e a sua influência no tamanho e dispersão de tamanhos das partículas. Este modelo mostra que o número de núcleos do meio reacional é o resultado direto das condições a que foram submetidas nas fases de nucleação e crescimento. Essas fases são a força motriz para o controle do número de partículas e do tamanho das partículas.

Na figura 1.11 estão ilustradas as três fases de formação das nanopartículas. As regiões I, II e III representam estágios de supersaturação, nucleação e crescimento, respectivamente. Quando uma supersaturação é criada na solução pela redução dos íons metálicos por moléculas de citrato, há uma tendência de que os átomos reduzidos diminuam a área superficial exposta à solução por meio do agrupamento dos átomos em *clusters* e partículas. Os *clusters* crescem de modo uniforme através da difusão de solutos da solução para a sua superfície, até que as condições de equilíbrio sejam atingidas.

Logo após o início da nucleação, a curva de densidade de núcleos na curva sofre uma inflexão, devido ao início do esgotamento do soluto. Esta é a etapa final da nucleação e o início da etapa de crescimento. Durante a etapa de crescimento há o consumo do soluto até que a concentração esteja abaixo da supersaturação. Este modelo descreve três etapas na formação das

nanopartículas, mas na maioria das condições experimentais essa divisão é difícil de ser estabelecida, uma vez que estes três processos podem coexistir.

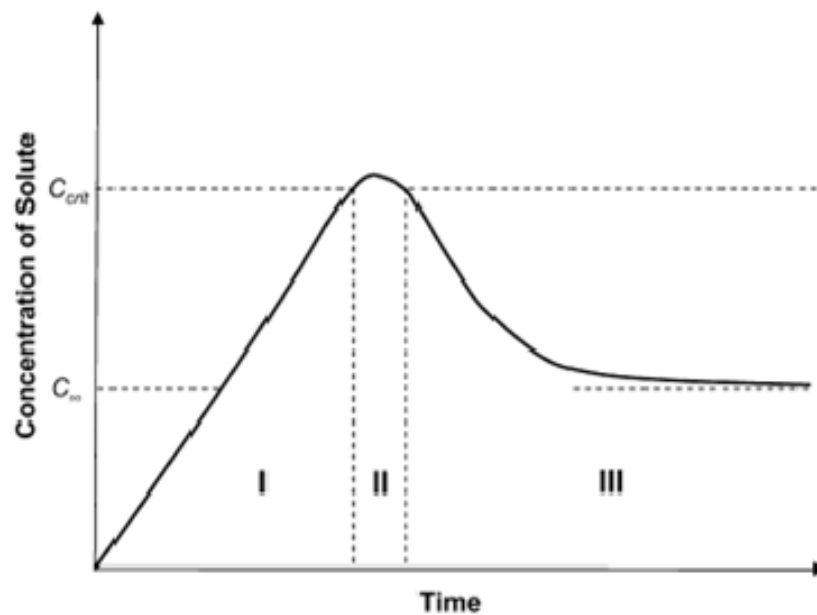


FIGURA 1 11.:Diagrama esquemático do modelo de LaMer e Dinegar, ilustrado o processo de formação de partículas monodispersa, onde C_{∞} e C_{crit} são a concentração de equilíbrio do soluto e a concentração crítica (supersaturada), respectivamente. As regiões I, II e III representam a supersaturação, nucleação, e crescimento, respectivamente ⁸³

A supersaturação e o crescimento dos núcleos gerados durante a fase de nucleação têm influência decisiva no número final dos núcleos. Para entender melhor essa influência será estabelecido duas condições, chamadas de condição A e condição B. Na condição A é formado um grande número de núcleos com um tempo de crescimento curto. Nesse caso o soluto será consumido e a solução atingirá rapidamente a concentração de equilíbrio, formando muitas partículas com pequenos diâmetros. Na condição B é formado um pequeno número de núcleos com um tempo de crescimento longo. Como o núcleo possui a mesma velocidade de crescimento nas duas condições, na condição B um cluster terá de consumir mais soluto, que um núcleo da condição A para que o equilíbrio seja atingido. Com isso, na condição B, haverá um número menor de partículas, porém com um diâmetro maior. No entanto, é importante salientar que a taxa de nucleação é determinada apenas pela condição de supersaturação. Para a reação

de síntese de nanopartículas metálicas pelo Método do Citrato, a supersaturação está relacionada com as condições experimentais da reação como relação estequiométrica, temperatura, concentração dos íons e concentração das espécies redutoras.

Uma nova fase aparece na solução quando a concentração de um soluto exceder sua solubilidade no equilíbrio. Essa supersaturação pode ser ocasionada pela diminuição da temperatura, abaixo do ponto de transformação de fase. Esse fenômeno é tratado na nucleação homogênea de uma fase sólida em uma solução supersaturada. Um meio com a solubilidade do soluto superior a supersaturação possui uma elevada energia livre de Gibbs. A energia total do sistema poderia ser reduzida com a segregação de soluto da solução. A Figura 1.12 ilustra um esquema mostrando a redução da energia livre de Gibbs total de uma solução supersaturada que forma uma fase sólida para restabelecer a condição de equilíbrio na solução. Esta redução de energia livre de Gibbs é a força motriz para os processos de nucleação e crescimento.

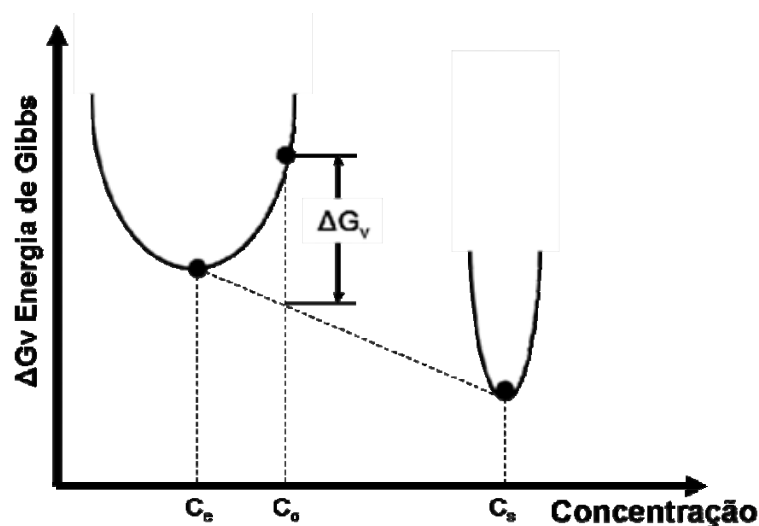


FIGURA 1 12.: Esquema ilustrativo da redução da energia livre de Gibbs total de uma solução supersaturada, onde ocorre a formação de uma fase sólida para restabelecer a concentração de equilíbrio na solução.

A mudança de energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida, ΔG_V , é dependente da concentração do soluto:

$$\Delta G_v = \frac{kT}{\Omega} \ln(C/C_0) = \frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad \text{Eq. 1.03}$$

onde C é a concentração do soluto, C_0 é a concentração de equilíbrio ou de solubilidade, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, Ω é o volume atômico, e σ é a supersaturação definido por $(C-C_0/C_0)$.

Sem supersaturação (isto é, $\sigma = 0$), ΔG_v é zero e a nucleação não ocorrerá. Somente quando $C > C_0$, ΔG_v é negativo a nucleação pode ocorrer espontaneamente. Assumindo núcleos esféricos com raio r , a mudança de ΔG_v energia de volume, $\Delta \mu_v$, pode ser escrita por:

$$\Delta \mu_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \text{Eq. 1.04}$$

Na mudança de fase a energia livre volumétrica é negativa porque a energia livre dos átomos do soluto na fase sólida é menor que na fase líquida. Um exemplo que se aplica na metodologia utilizada nesse trabalho é a reação de redução de um cátion formando um núcleo (átomo no estado de carga zero) com a esfera de coordenação incompleta, já que esses núcleos estão coordenados por moléculas de água, sais dos precursores e citrato. As interações dos núcleos e as espécies presentes na solução são de caráter eletrostático, caracterizado por ligações lábeis. Além disso, as moléculas do citrato coordenadas à superfície do núcleo são volumosas e por isso possuem um impedimento estérico nos demais pontos da esfera de coordenação dos átomos da superfície. No entanto, quando o átomo metálico está no interior de uma partícula com estrutura cristalina cúbica de face centrada (estrutura cristalina mais comum em nanopartículas de ouro e prata) este átomo se encontra ligado a outros 12 átomos por ligação metálica forte, formando uma estrutura cristalina compacta de ordenação de longo

alcance. Assim, a energia liberada é descrita como energia livre por unidade de volume e por isso que está inserido na equação como volume atômico (Ω).

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. 1.05}$$

onde γ é a energia de superfície por unidade de área ou tensão superficial.

Um átomo em uma superfície sólida possui um número menor de vizinhos, fazendo com que o número de coordenação seja menor do que aquele dos átomos no interior do sólido, deixando que ligações não satisfeitas fiquem expostas na superfície. Devido a essas ligações não realizadas nos átomos da superfície, os átomos da interface sólido/liquido estão sob ação de uma força dirigida para dentro e a distância da ligação entre os átomos da superfície e os átomos logo abaixo deles, é menor do que entre os átomos do interior. Quando as partículas sólidas são muito pequenas, ocorre uma diminuição no comprimento de ligação entre os átomos da superfície e os átomos do interior, modificando significativamente os parâmetros de rede cristalina nessas partículas, as quais sofrem uma redução significativa.

A energia extra contida nos átomos da sua superfície é descrito como energia de superfície, energia livre de superfície ou tensão superficial. A energia de superfície é dada por γ , que é a energia por unidade de área necessária para criar uma interface entre duas fases, onde A é a área de superfície

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P} \quad \text{Eq. 1.06}$$

A energia livre de superfície também depende do plano cristalino do material e está relacionada com a densidade atômica superficial. Superfícies sólidas de diferentes orientações cristalográficas têm diferentes energias de superfície e diferentes afinidades com íons ou moléculas adsorvidas⁸⁴. Esta

característica proporciona a obtenção de partículas com formas de placas, prismas e bastões, visto que o valor total da energia superficial dependerá dos planos cristalográficos expostos⁸⁵.

A mudança total da energia livre de Gibbs para a formação do núcleo é dada por ΔG_T . A Figura 1.13 mostra esquematicamente a variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, energia livre de superfície, $\Delta\mu_s$, e total de energia livre, ΔG_T , como funções de raio do núcleo.

$$\Delta G_T = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Eq. 1.07}$$

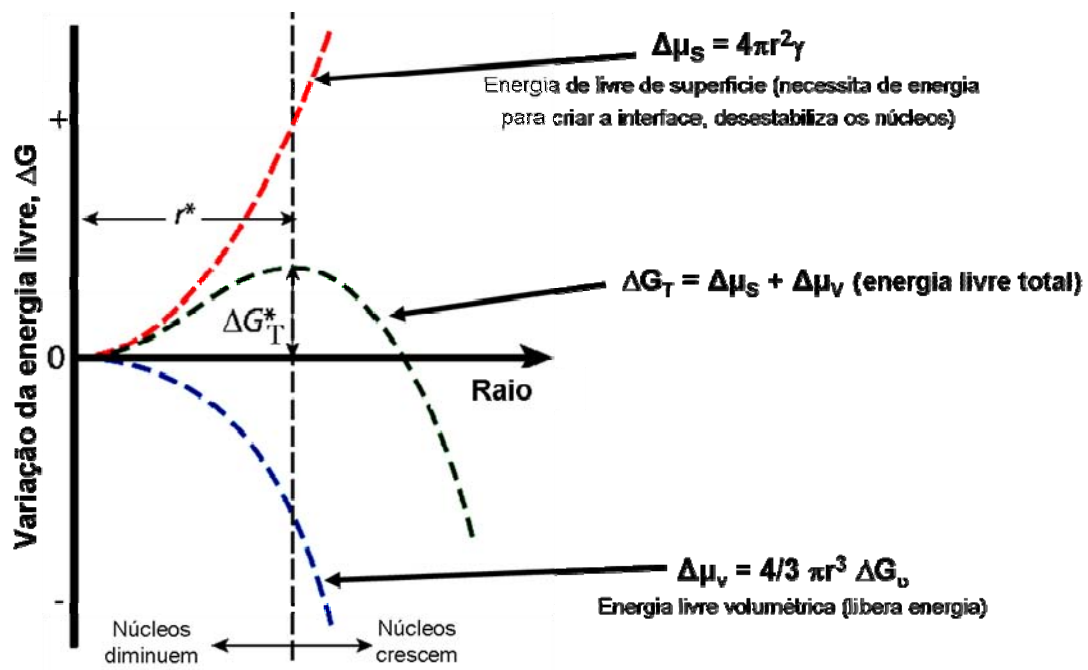


FIGURA 1 13.:Esquema ilustrativo da variação da energia livre volumétrica, $\Delta\mu_v$, energia livre de superfície, $\Delta\mu_s$, e total de energia livre, ΔG_T , em função do raio do núcleo da partícula

A partir desta figura, pode-se ver que o núcleo recém-formado é estável apenas quando o seu raio ultrapassa um dado raio crítico r^* . Um núcleo menor que r^* vai se dissolver na solução para reduzir o total livre energia, enquanto um núcleo maior do que r^* é estável e continuará a crescer.

$$\Delta r^* = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Eq.1.08}$$

Quando o raio da partícula atingir o raio crítico ($r = r^*$) a derivada de $(\Delta G_T/dr) = 0$. Nesse ponto pode-se calcular a energia livre de Gibbs crítica ΔG_T^* , que é definido por:

$$\Delta G_T^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad \text{Eq.1.09}$$

A energia livre crítica, ΔG_T^* , é a barreira de energia que um processo de nucleação necessita para ocorrer, ou seja, é a energia necessária para que o raio da partícula supere o raio crítico r^* , a partícula tem de atingir um tamanho mínimo para que possa crescer. Após a partícula adquirir um $r > r^*$ a partícula tem a tendência de crescer até que $C < C_0$ pelo mecanismo de epitaxia ou até atingir o equilíbrio termodinâmico pelo mecanismo de maturação de Ostwald⁸⁶.

1.5. Desafios na estabilização de Nanopartículas em Sistema Coloidal

A síntese de nanopartículas deve ser feita com um controle preciso da forma, do tamanho, composição e da estrutura do material, mas também garantindo que as nanopartículas não estejam aglomeradas. As características das nanopartículas são determinadas pelas etapas de nucleação e crescimento e o estado de equilíbrio termodinâmico é atingido através da união dos átomos reduzidos presentes no meio reacional, dando origem aos *clusters*. Uma vez formados ocorre a migração do soluto para a superfície do *cluster*, iniciando a etapa de crescimento⁸⁷. Na síntese das nanopartículas, os processos tais como coalescência e a agregação podem competir com o crescimento, modificando a distribuição de tamanho das partículas no sistema⁸⁸.

Podem ocorrer na reação dois tipos de nucleação: a nucleação heterogênea ou a nucleação homogênea. A nucleação heterogênea pode ser alcançada através da formação de sementes *in situ* que servirão de núcleo para o crescimento das partículas desejadas. Estas sementes são os agentes nucleantes, podendo ser utilizados para o crescimento de estruturas como nanofios, nanofitas e estruturas do tipo casca/caroço (*core/shell*)⁸⁹. Em uma nucleação homogênea, a nucleação acontece em uma única e rápida etapa, quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. Então, os núcleos podem crescer uniformemente por difusão do soluto da solução para a superfície dos núcleos até que o tamanho final seja atingido.

Para a obtenção de amostras monodispersas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente e ainda, evitar que novas etapas de nucleação possam ocorrer durante a etapa de crescimento, como é proposto pelo modelo clássico de LaMer e Dinegar⁹⁰. Além disso, nanopartículas monodispersas também têm sido obtidas como resultado de agregação de nanopartículas menores em lugar de crescimento contínuo por difusão. Porém, é possível a obtenção de partículas monodispersas por meio de nucleações múltiplas. A monodispersividade pode ser alcançada neste caso por um processo de crescimento por amadurecimento das nanopartículas, no qual as nanopartículas maiores crescem pelo consumo das menores, por meio da dissolução das menores e a deposição dos íons da solução na superfície das maiores (amadurecimento de Ostwald)⁸⁷.

1.5.1. Estabilidade dos colóides

É possível observar que a aglomeração de pequenas partículas precipitadas de uma solução é praticamente inevitável na ausência de um estabilizante, pois o crescimento visa a diminuição na energia total do sistema. As diferentes interações entre a fase sólida dispersa (partículas) e a de fase líquida (solvente)

constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos colóides. Para as nanopartículas metálicas como ouro, prata ou platina, a interação entre as fases não é direta. Sempre são adicionadas moléculas que tem a finalidade de fazer uma interface entre os dois meios. As propriedades físicas e químicas de ambas as fases controlam essas interações. Tais interações da superfície incluem a repulsão eletrostática coulombiana, atração de van der Waals, repulsão estérica e de solvatação. Forças hidrodinâmicas, como difusão e solubilidade da fase dispersa, também interferem na estabilidade do sistema.

Portanto, o entendimento profundo dessas interações entre as fases torna-se crucial para obtenção de sistemas coloidais com estabilidade cinética e termodinâmica. Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir nanopartículas com boa dispersão na fase contínua são conhecidos dois mecanismos básicos de estabilização:

.5.1.1. Estabilização Eletrostática:

A estabilização eletrostática consiste na adsorção física de íons ou moléculas que estabilizam as partículas na fase contínua (solvente)^{91,92}. Essa é a via mais comum de estabilização para sistemas aquosos. As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície por diferentes mecanismos quando expostas ao contato com solvente polar, como a adsorção de íons do meio ou de moléculas de surfactante carregadas. Por exemplo, partículas de ouro ou de prata acumulam cargas positivas na superfície. Essas cargas atraem os íons de carga negativa, como íons nitrato, cloreto e citrato, do meio criando-se uma atmosfera difusa de íons de carga contrária (neste caso, negativa) à volta da partícula metálica, dando origem à criação de uma dupla camada elétrica. É essa dupla camada elétrica que protege as partículas coloidais, pois as atmosferas das partículas coloidais têm carga do mesmo sinal, repelindo-se conseqüentemente, além de funcionarem como barreiras físicas que evitam a aglutinação das partículas coloidais.

As interações entre partículas coloidais determinam as propriedades dos colóides e dependem da distância de separação e da quantidade de partículas coloidais dispersas. Essas forças de interação entre as superfícies das partículas coloidais advêm da natureza eletromagnética das interações entre a matéria. Nas dispersões coloidais aquosas pode haver: 1) interação repulsiva de duplas camadas de cargas, 2) interação atrativa de van der Waals, 3) interação estérica repulsiva das moléculas de citrato adsorvidos nas partículas, 4) interação atrativa das moléculas de citrato, 5) interação de moléculas de solvente (solvatação) com a molécula de citrato. No entanto, essa energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das partículas dispersas. Por isso, na prática, dispersões coloidais podem agregar-se, e os agregados sedimentam-se rapidamente. As interações atrativas de curto alcance de van der Waals, induzem à agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam umas das outras. Essas forças de curto alcance são as mesmas provenientes da polarização de átomos e moléculas.

A somatória de todas as contribuições são o que determinam a estabilidade dos colóides. O balanço destas duas forças repulsivas e a força atrativa de Van der Waals determinam a estabilidade de um colóide. Se as partículas se agregarem, facilitará o processo de crescimento por coalescência, pois às interações entre elas fazem com que elas agreguem unidades maiores, que se sedimentam sob a ação do campo gravitacional separando, assim, a fase dispersa da contínua.

A teoria "DLVO" foi desenvolvida no começo da década de 40 por dois grupos de cientistas, Boris Derjagin e Lev Landau na Rússia, e Evert Verwey e Theo Overbeek na Holanda. Ambos os grupos publicaram as suas idéias após a Segunda Guerra Mundial e a teoria ficou democraticamente conhecida como teoria de Derjagin-Landau-Verwey-Overbeek⁹³. A partir dos modelos e da formulação dessa teoria, o estudo dos colóides passou a ter um maior rigor científico.

As moléculas de citrato aderidas a superfície da partícula forma uma dupla camada elétrica denominada camada de Stern^{94,95}. São essas moléculas que interagem com o solvente e impedem a coalescência das partículas e também sua precipitação. Ao contrário de outros sistemas o potencial zeta de partículas estabilizadas por citrato é muito pouco influenciado pela variação do pH.

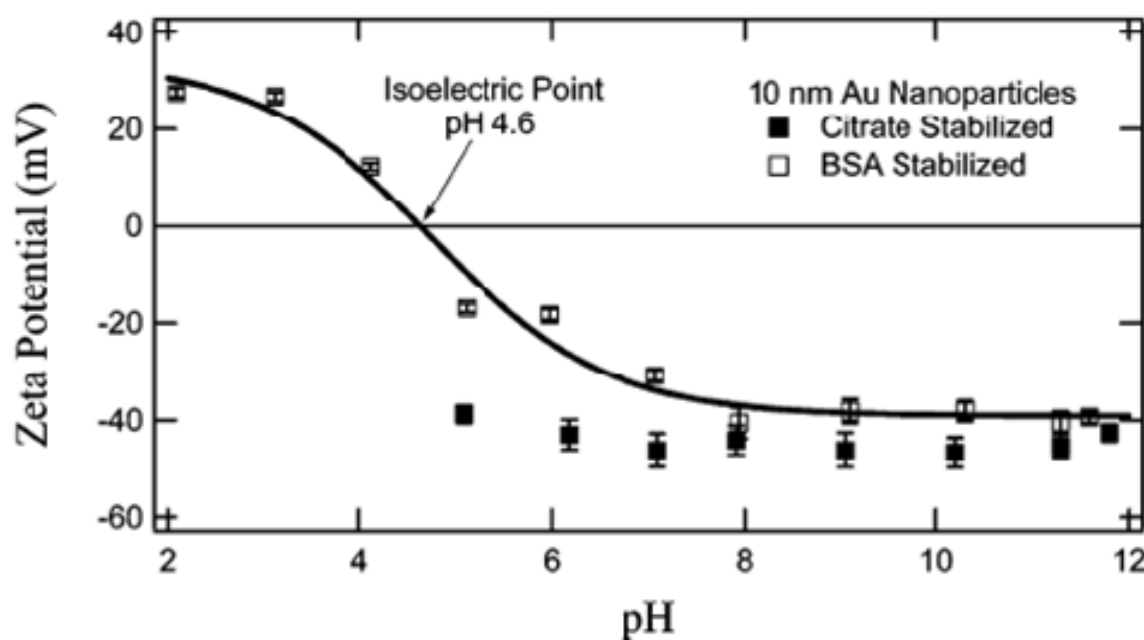


FIGURA 1 14.: Potencial Zeta de nanopartículas de ouro com tamanho de 10nm estabilizadas com citrato e albumina de soro bovino(BSA) no gradiente de pH. A média dos potenciais são plotadas com barras que representam os desvios-padrão com base nas cinco medições⁹⁶.

A alteração na interação entre as partículas só ocorre se o citrato da superfície for substituído por outra molécula ou ânion. A substituição pode mudar as interações entre as partículas coloidais, podendo-se passar de predominantemente repulsivas para predominantemente atrativas, e vice-versa (Fig.1.15). A estabilidade do colóide depende diretamente da força do agente estabilizante, esta força é máxima quando o colóide é cineticamente estável, ou seja, o agente estabilizante é eficiente, a partir do momento que os processos que geram desestabilização no colóide ocorram com uma velocidade tão baixa ao ponto de se considerá-lo como estável.

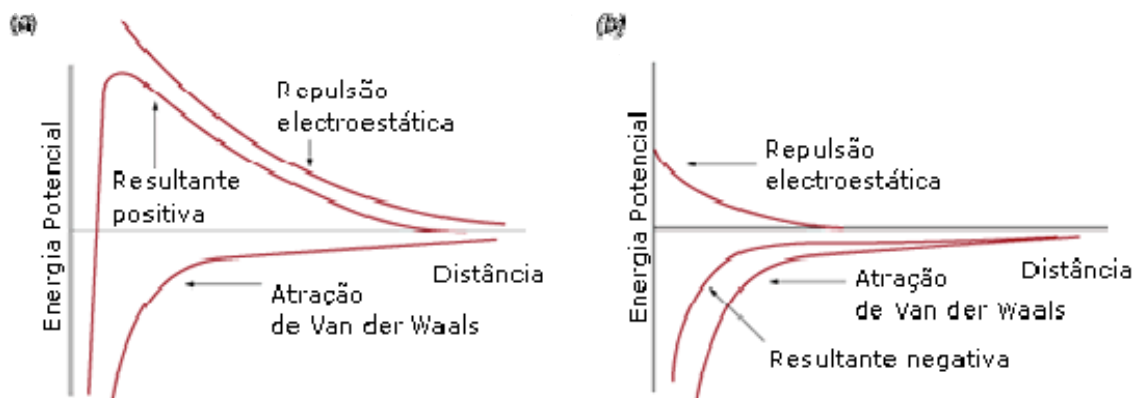


FIGURA 1 15. Gráfico da dupla camada elétrica representando forças predominantemente; a) repulsivas, b) atrativas.

Dentre as inúmeras moléculas utilizadas na estabilização eletrostática a que mais chama a atenção é a amônia. Diversos trabalhos na literatura relatam sistemas em que a amônia interage diretamente com nanopartículas e principalmente as de prata. Vários mecanismos e métodos têm sido utilizados para estudar o efeito da amônia sobre o tamanho das partículas. Kalyan⁹⁷ reduziu o tamanho de partícula de nanopartículas sintetizadas no processo de pirólise, utilizando amônia, onde foi possível controlar o diâmetro da partícula metálicas abaixo de 20 nm. Thomas⁹⁸ empregou a hidrólise catalisada por amônia e observaram que o tamanho das partículas foi significativamente afetado. O estudo realizado por Park⁹⁹ mostrou que a concentração de amônia foi um dos parâmetros que afetam o tamanho de nanopartículas de sílica. Arriagada¹⁰⁰ observou que a presença de amônia diminui o tamanho final das nanopartículas de uma microemulsão. Borgna¹⁰¹ observou uma estreita distribuição de tamanho de partículas, com a introdução do gás amônia na corrente de alimentação. Gás amônia também foi utilizado para sintetizar partículas finas de estanho metálico¹⁰², onde o tamanho das partículas diminuiu à medida que a vazão do gás amônia aumentava. A evidência da forte interação entre a amônia e as nanopartículas de prata foi observada por Stephan¹⁰³ onde nanopartículas foram utilizadas como teste colorimétrico para aplicações de detecção amônia na água, sensor de amônia de concentração variando de 5 a 100 ppm. Dessa forma, as aplicações de detecção em ambas as fases gás ou líquido

de amônia por meio das nanopartículas de prata apresentam grande interesse tecnológico¹⁰⁴.

1.5.1.2.. Estabilização por Passivação:

A estabilização por passivação, conhecida como estabilização estérica ou funcionalização, consiste na coordenação de moléculas aos átomos da superfície através de ligações covalentes¹⁰⁵. O composto formador da camada passivadora é conhecido como passivante e impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico (Fig. 1.16 b). Esse tipo de estabilização também é conhecido como estabilização termodinâmica, pois quando as moléculas são fortemente ancoradas à superfície das partículas os processos de crescimento controlados pela difusão são cessados, como por exemplo, a maturação de Ostwald.

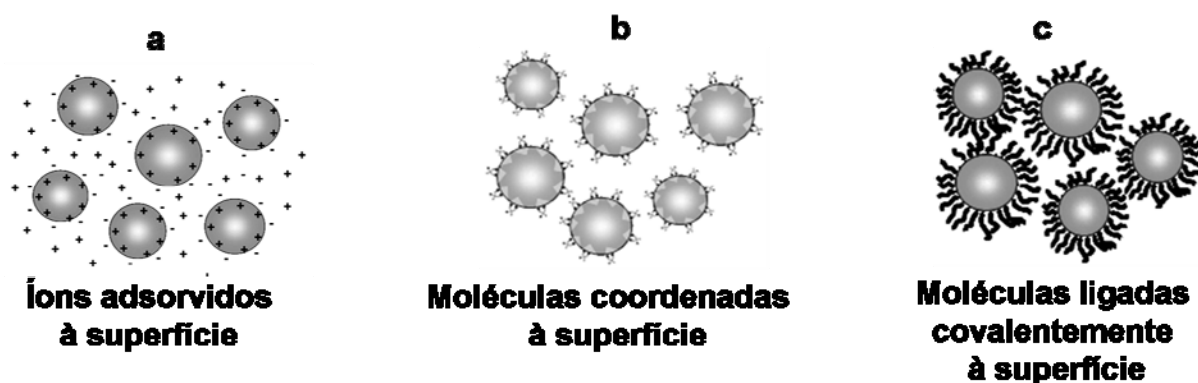


FIGURA 1 16.: Exemplos de mecanismos de estabilização de soluções coloidais: (a) estabilização eletrostática por adsorção de íons e (b) estabilização eletrostática por adsorção de moléculas orgânicas como o citrato, (c) estabilização por passivação da superfície¹⁰⁶.

No caso de NPs metálicas, vários são os compostos possíveis de serem utilizados como passivantes, como por exemplo, polímeros, surfactantes, moléculas contendo grupos calcogenetos, aminas, amidas, nitrilas e fosfinas (-SH, -CN, -P(C₆H₅)₂, -NH₂, etc). A classe mais utilizada para a modificação das nanopartículas de ouro e de prata são os tióis de cadeia longa, onde estão presentes na mesma molécula funções hidrofóbicas e hidrofílicas⁸⁷.

Colóides passivados apresentam muitas vantagens, pois geralmente são estáveis por mais tempo em solução e podem ainda ser precipitados, secos e redissolvidos sem perder a característica de estabilidade. Além disso, a camada passivadora desempenha outros papéis importantes, influenciando tanto as características individuais (solubilidade, tamanho e estrutura), como sua distribuição espacial, ou seja, a formação de arranjos após a secagem do solvente¹⁰⁷.

A solubilidade das nanopartículas sofre uma influência direta da presença de moléculas na superfície. Grande parte dos trabalhos envolvendo nanopartículas metálicas faz uso da síntese em solventes orgânicos, onde os passivantes com longas cadeias alquil podem ser dissolvidos, o que confere ao produto final (um núcleo metálico de poucos nanômetros de diâmetro rodeado por uma monocamada de cadeias alquil) uma excelente solubilidade em solvente orgânico.

1.6. Funcionalização das nanopartículas

A funcionalização de nanopartículas metálicas como ouro, prata e platina com compostos alqui-calcogentos se mostram um campo promissor na ciência dos materiais¹⁰⁶. A química de compostos organoselênio organotelúrio é muito ampla, com muitas oportunidades para a investigação, desenvolvimento e aplicações¹⁰⁸. Estes compostos podem ter uma variedade de grupos funcionais. Os átomos de S, Se e Te ambos têm alta afinidade por metais como prata, ouro e platina. Isso se torna evidente por que estes elementos são encontrados na crosta terrestre sob forma de minerais como AuTe₂ (calaverita) e AgAuTe₄ (silvanita)¹⁰⁹. Devido a química semelhante entre os calcogênios (enxofre, selênio e telúrio), o selênio e telúrio podem eventualmente substituir o enxofre em um grande número de moléculas orgânicas e estabelecer um ciclo de selênio ou telúrio biosfera^{110,111}. Um exemplo da lacuna a ser preenchida é a descoberta de propriedades singulares dos materiais organo-calcogenetos com a substituição do

enxofre por selênio e telúrio. A substituição do enxofre por selênio ou telúrio pode ter uma profunda influência sobre as propriedades químicas dos materiais híbridos formados por partículas e moléculas funcionalizantes^{112,113,114}, principalmente quando as interações entre o ligante e a superfície do metal influenciam as propriedades. Porque os orbitais Se e Te são relativamente diferentes ao S, esta troca deve conduzir a uma mudança significativa no acoplamento eletrônico entre o ligante e o núcleo de ouro, o que deve afetar a energia de ligação entre o metal e S, Se e Te. A partir destas considerações, é evidente que se pode investigar e controlar propriedades das partículas como:

- (i) transferência elétron entre as partículas adjacentes;
- (ii) facilidade com que ligantes submeter-se reações de troca;
- (iii) mobilidade dos ligantes na superfície da partícula;
- (iiii) efeito *plasmon* de superfície.

A funcionalização das nanopartículas metálicas com os diferentes organoselenetos e organotelureto pode ser preparada por métodos semelhantes aplicados aos organoenxofre¹¹⁵. É possível alterar parte da função R do radical orgânico, por meio de reações com os grupos funcionais mesmo depois que a molécula de organocalcogeneto esteja ancorada a superfície da partícula, tornando possível regular o equilíbrio lipofílico e hidrofóbico da superfície de partículas. A função R influencia a estabilidade do sistema, a solubilidade das partículas em diferentes solventes e também, a aderência às superfícies das partículas. Essa função R pode apresentar interações régio-seletivas por moléculas, proteínas e DNA¹¹⁶. Devemos ponderar a substituição do enxofre por selênio e telúrio em algumas moléculas, principalmente quando essas moléculas interagem com sistemas biológicos, isso pode ter consequências desastrosas¹¹⁷. Isso porque para alguns organismos os compostos contendo Se e Te podem estar na mesma ordem de toxicidade do arsênio^{118,119} A toxicidade entre os

organoselênio e organotelúrio são diferentes e está relacionada com o estado de oxidação do Se e Te e principalmente pela função orgânica e da rota de absorção. Mesmo que alguns compostos de selênio sejam tóxicos ao organismo, o selênio é um elemento em traço essencial na dieta, ele um componente que esta presente e inúmeras enzimas antioxidante, como selenometionina, diodinaase e selenocistina.^{120, 121,122,123} .

2. METAS E OBJETIVOS

2.1. Metas

As metas deste trabalho estão inseridas na linha de pesquisa do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica-LIEC, do Departamento de Química da UFSCar, a qual está centrada no estudo de diferentes materiais em escala nanométrica, buscando o aprofundamento do conhecimento e o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para os materiais híbridos em escala nanométrica e o aprimoramento de técnicas de caracterização. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo o estudo das variáveis de síntese de nanopartículas metálicas, das variáveis de funcionalização e da influência dessas variáveis no tamanho, forma e estabilidade das nanopartículas de prata e de ouro.

2.2. Objetivos

Especificamente, o objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de nanopartículas de prata e ouro e a sua funcionalização com organocalcogenios, e o estudo da influência de algumas variáveis sintéticas nas características das nanopartículas obtidas pelo Método do Citrato, como pH, temperatura e tempo de reação. Assim este trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- i) Obtenção de nanopartículas de prata e de ouro pelo Método do Citrato;
- ii) Determinar a influência do pH, da temperatura e do tempo de reação nas características finais das nanopartículas, como tamanho, forma, rendimento da reação e estabilidade;
- iii) Estudo dos processos de saturação, nucleação e crescimento na transformação de fase ocorrido na síntese de nanopartículas;

iv) Estudo da influência de algumas variáveis de funcionalização nas características e morfologia de materiais híbridos, compostos por partículas metálicas e organocalcogenetos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntese de Nanopartículas Metálicas

As dispersões coloidais de ouro e de prata foram preparadas utilizando o método de síntese originalmente proposto por Turkevich⁷³, também conhecido como Método do Citrato. O sal de citrato foi utilizado como agente redutor e estabilizante. Os reagentes e solventes foram utilizados como recebidos (Tab. 3.01) A água utilizada foi destilada e deionizada, utilizando-se um equipamento Millipore Elix-3.

TABELA 3. 1: Reagentes utilizadas para preparar as nanopartículas de prata e ouro.

Substância	Pureza (%)	Origem
Nitrato de prata, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98.8	Merck, Alemanha
Citrato de sódio, $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$	99.0	Synth, Brasil
Hidróxido de amônio, 26% solução aquosa	26	Mallinckodt, México
Hidróxido de potássio, KOH	99	Synth, Brasil
Acido nítrico, HNO_3	65	Synth, Brasil
Acido áurico, HAuCl_4	99.9	Sigma Aldrich, Alemanha

Foi montado um sistema que possibilitou o controle da temperatura das reações e análise *in situ* da *banda plasmon* de absorção. Um espectrômetro de UV-visível foi acoplado ao sistema reacional por meio de bombas peristálticas como aqueles usados em um sistema de FIA (Fig 3.01)

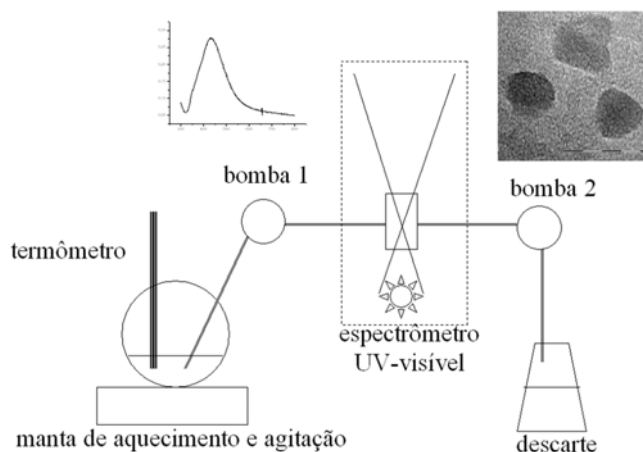


FIGURA 3. 1.: Representação esquemática da análise on-line da reação de síntese de nanopartículas de prata



FIGURA 3. 2.: Imagem do balão antes e depois da reação e o arranjo das cubetas para análise on-line da reação de síntese de nanopartículas de prata

A formação das nanopartículas foi acompanhada pela banda *plasmon* em aproximadamente 415 nm para as nanopartículas de prata e 540 nm para as de ouro (Fig.3.01).

3.1.2. Síntese Nanopartículas de Prata

Foram preparadas vinte amostras variando o pH e a temperatura, como apresentado na Tabela 4.1, onde combinações foram feitas com as temperaturas de 70, 80, 90 e 95°C e os pH de 5, 6, 7, 8 e 9. As soluções de citrato de sódio e nitrato de prata utilizadas nas sínteses das vinte amostras foram exatamente as mesmas e foram preparadas imediatamente antes da sua utilização. Todas as sínteses foram repetidas duas vezes, e os resultados obtidos foram sempre reprodutíveis.

3.1.2.1 Síntese de NP de Prata Variando pH e Temperatura

A nomenclatura de cada amostra indica a condição na qual a reação foi processada, sendo que o primeiro número indica a temperatura e o segundo o pH. Nanopartículas de prata foram sintetizadas em um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em equilíbrio térmico com a temperaturas específica y . Então foi adicionado 1 mL de uma solução em citrato de sódio ($3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) com pH ajustado x (Tabela

4.1 Fig..3.03). A mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento até o aparecimento da coloração amarelo âmbar. Nesse instante, as amostras foram retiradas do aquecimento e resfriadas até a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

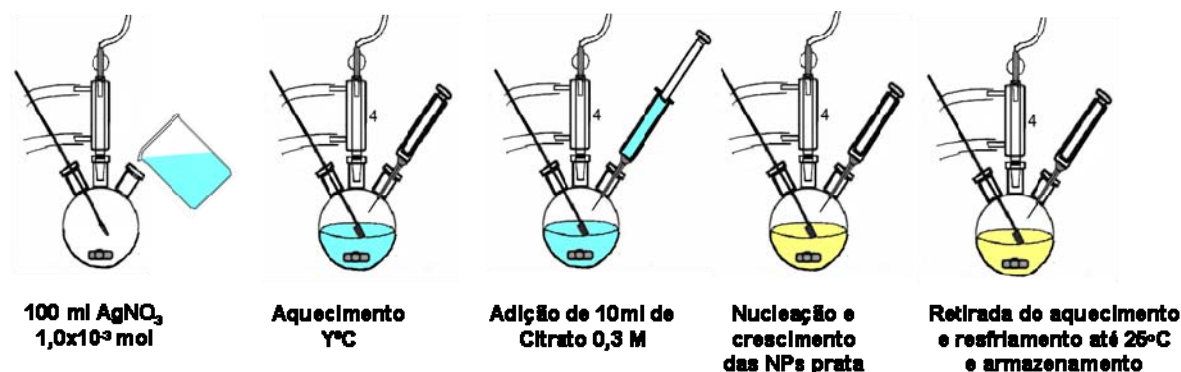


FIGURA 3. 3.:Esquema ilustrativo do procedimento de síntese de nanopartículas de prata

3.1.2.2. Síntese de NPs de Prata Variando Tempo de Aquecimento

Também foram preparadas nanopartículas de prata em um ambiente tampão com o citrato de sódio. Essas nanopartículas também foram sintetizadas em um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à 90°C , quando foi adicionado 1 mL de uma solução em citrato de sódio ($3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) com pH ajustado 8,2 (Fig. 3.04). A mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento durante 60 minutos. Durante o período de aquecimento foram recolhidas alíquotas de 10 mL, que após serem resfriadas até a temperatura ambiente foram submetidas à espectroscopia na região do UV-Vis. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

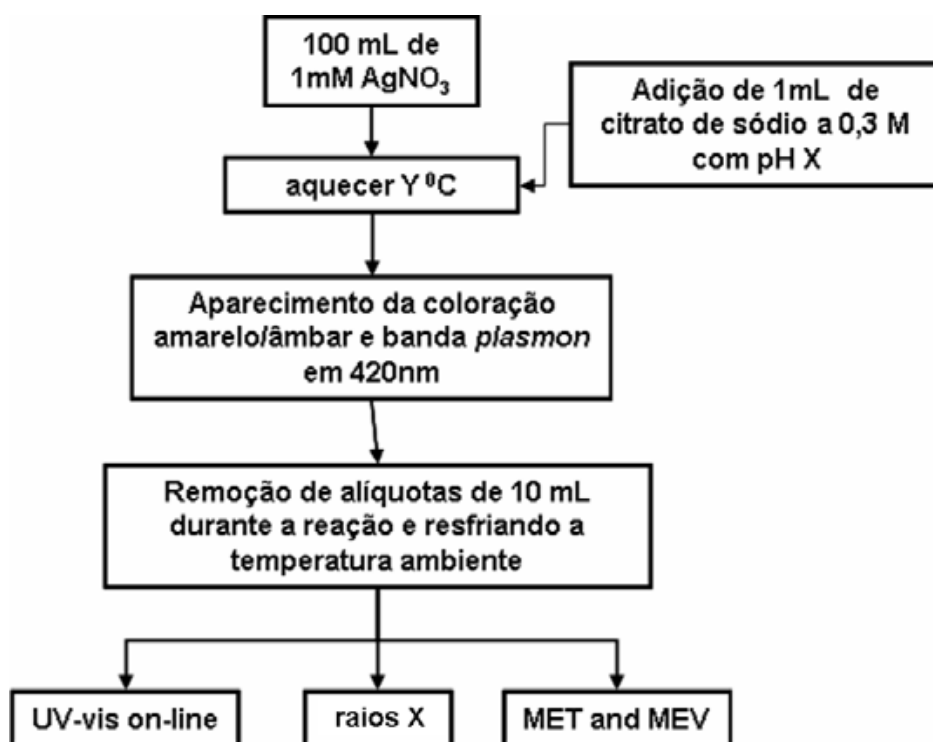


FIGURA 3. 4.: Esquema ilustrativo do procedimento de síntese de nanopartículas de prata e retirada das alíquotas durante o tempo de reação.

3.1.2.3. Síntese de NPs de Prata com Adição de Amônia

A adição de amônia na reação ocorreu logo após a fase de nucleação e se mostrou uma alternativa para estabilizar colóide de prata e obter dispersões coloidais com partículas com tamanho médio inferior ao Método do Citrato tradicional. A amônia impede a redução do íon prata que é responsável pelo crescimento da partícula tanto sob aquecimento quanto à temperatura ambiente, permitindo que os colóides fiquem por um longo período de armazenamento sem que ocorra a coalescência e formação de corpo no fundo. Nanopartículas de prata foram sintetizadas em um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) em temperatura de 90°C , seguida da adição de 1 mL de uma solução em citrato de sódio ($3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) com pH ajustado 8,2 (Fig. 3.5). A mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento. Logo após o aparecimento da coloração amarelo na dispersão coloidal, foram adicionados 0,2 mL de uma solução aquosa de amônia (28%) totalizando $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de amônia. O sistema foi mantido sob agitação e

aquecimento por 33 min. Durante o período de aquecimento foram recolhidas alíquotas de 10 mL, que foram resfriadas até a temperatura ambiente e caracterizadas por UV-Vis. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

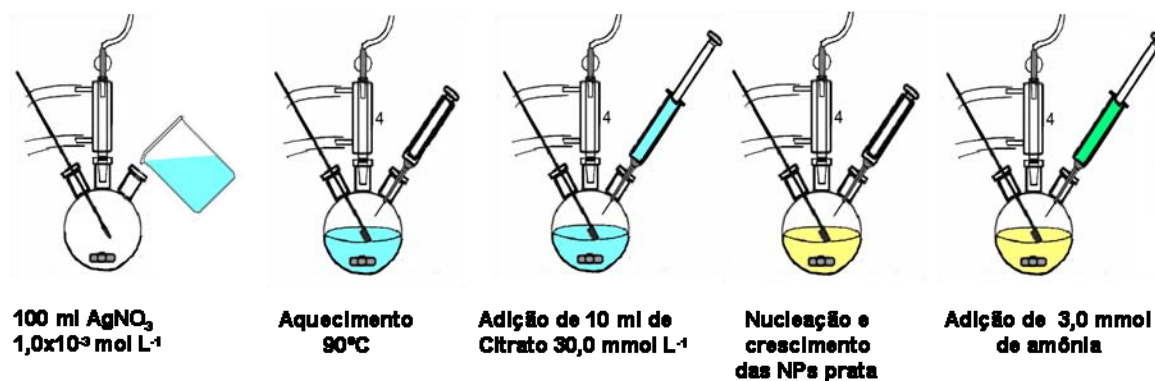


FIGURA 3. 5.: Ilustração esquemática da reação de formação de nanopartículas e posterior adição de amônia

3.2. Síntese das Nanopartículas de Ouro

Nanopartículas de ouro foram sintetizadas em um balão de fundo redondo contendo 300 mL de uma solução aquosa de HAuCl_4 ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à 90°C . Em seguida foram adicionados 3 mL de uma solução em citrato de sódio ($3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) com pH ajustado em 3,0 (Fig. 3.06). Essa mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento durante sessenta minutos. Durante o período de aquecimento foram recolhidas alíquotas de 10 mL, as quais foram resfriadas até a temperatura ambiente e submetidas à caracterização por UV-Vis e MEV. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada uma das amostras.

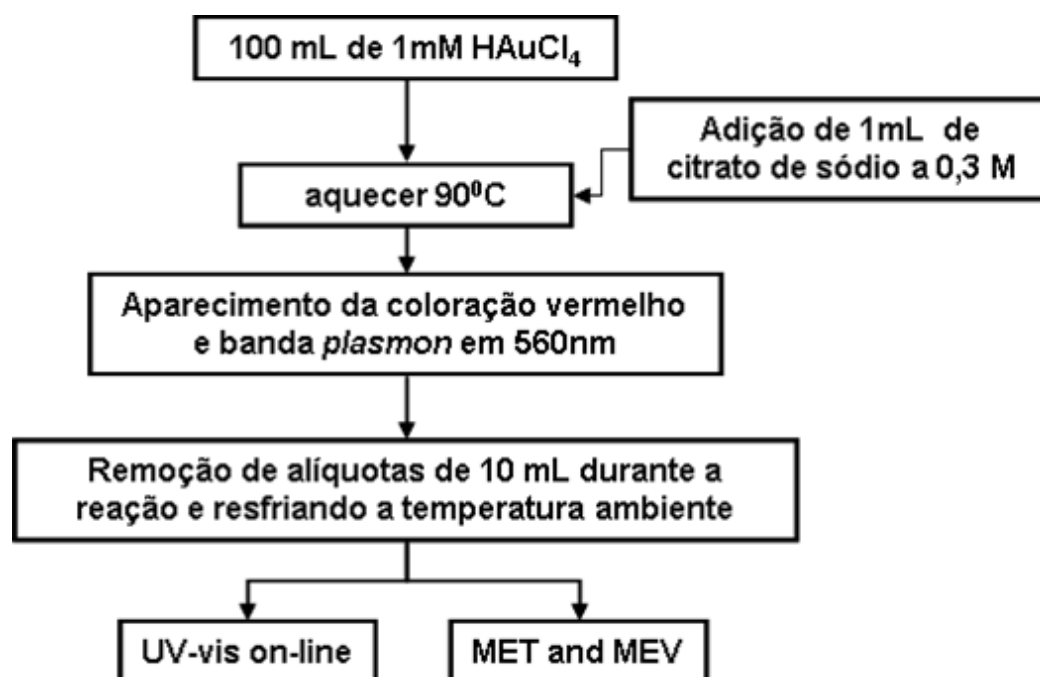


FIGURA 3. 6.: Esquema ilustrativo das sínteses de nanopartículas de ouro

3.3. Funcionalização de NPs de Ouro

Foram realizadas seis funcionalizações utilizando nanopartículas de ouro com moléculas de organocalcogênios, todas elas baseadas no modelo de extração com solventes orgânicos. As partículas metálicas contidas na fase aquosa foram extraídas e solubilizadas em solvente orgânico por meio da passivação da superfície das partículas com as moléculas de dibutil-dicalcogênios (Fig.3.07). As nanopartículas de ouro utilizadas na funcionalização foram aquelas retiradas após cinco minutos de reação e que foram preparadas pela metodologia descrita no item 3.1.3 do procedimento experimental. As moléculas orgânicas de dibutil-dicalcogênios, utilizadas como funcionalizantes, foram fornecidas, sintetizadas e purificadas pelo Laboratório de Organocatálise e Síntese de Substâncias Bio-ativas (LOCSin) da UFSCar sob a orientação do Prof. Dr. Alcindo A. dos Santos. Abaixo estão descritos os esquemas de síntese dos funcionalizantes.

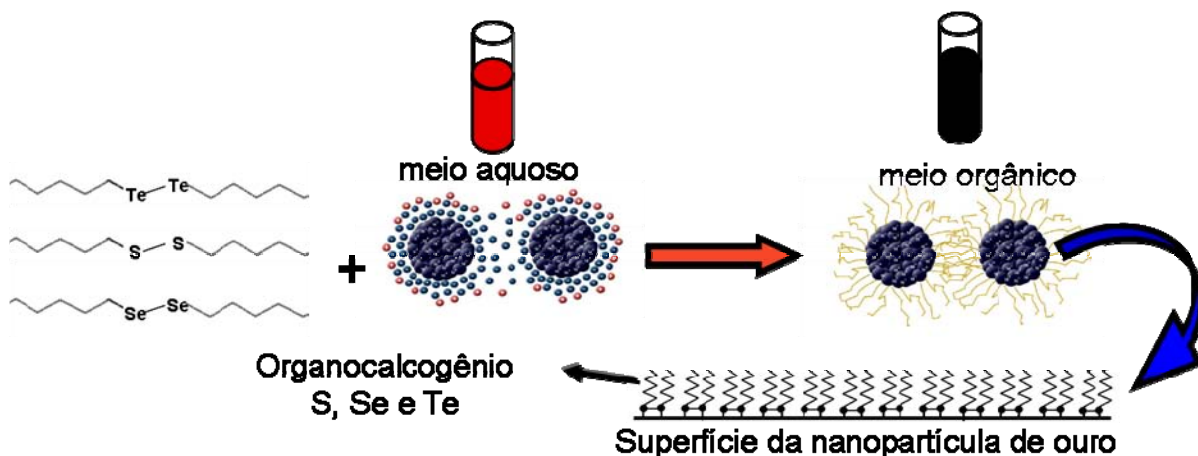


FIGURA 3. 7.: Esquema ilustrativo das funcionalização de nanopartículas de ouro.

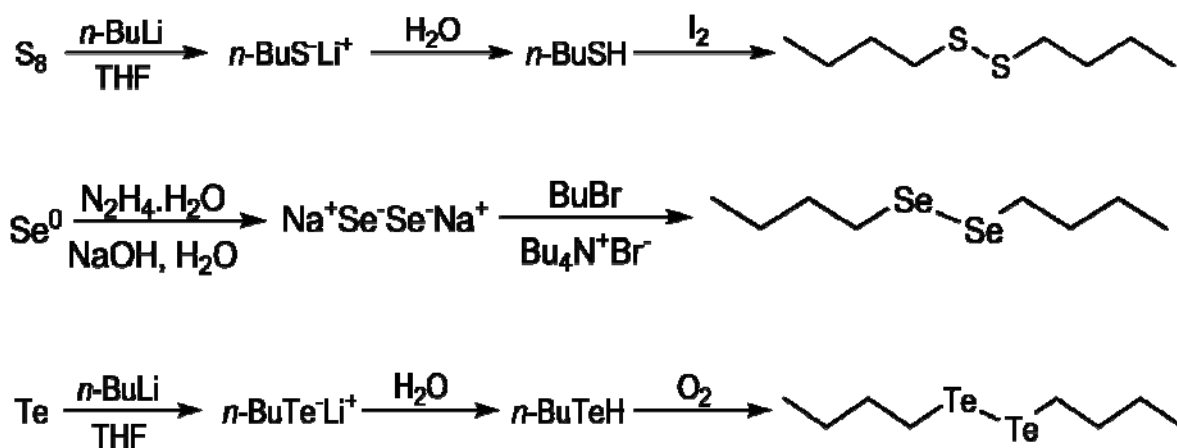


FIGURA 3. 8.:Esquema ilustrativo das sínteses dos dialqui-dicalcogenetos

3.3.1. Funcionalização de NPs de Ouro sem Agitação

Também foram preparadas três amostras, onde a funcionalização foi processada sem agitação, com três diferentes moléculas de dibutil-dicalcogênios. Para a funcionalização das nanopartículas com organocalcogênios foram adicionados 5 mL de colóide de ouro em uma cubeta de quartzo e em seguida, adicionado 50 μL agente funcionalizante com uma concentração de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de organocalcogênios. A solução foi analisada por Uv-vis a cada um minuto entre o intervalo entre 0 a 99 minutos. Passado os cem minutos, as partículas de ouro sedimentadas foram recolhidas e lavadas por cinco vezes com clorofórmio e depois analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Todas as sínteses

foram repetidas ao menos duas vezes, e os resultados obtidos foram sempre reprodutíveis.

3.3.2. Funcionalização de NPs de Ouro com Agitação

Foram preparadas três amostras com a funcionalização com agitação, as amostras correspondem a funcionalização com as três espécies de dibutil-dicalcogênios. A funcionalização das nanopartículas com organocalcogênios seguiu misturando-se 45 mL de colóide de ouro em um tubo falcon com 0,45 mL do agente funcionalizante com concentração de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ com 5 mL de clorofórmio. A coloração do colóide passou de um vermelho escuro para um azul escuro, perdendo a tonalidade a medida que o tempo avançava. Após cerca de 15 minutos de agitação vigorosa com um Vortex, as partículas foram totalmente funcionalizadas, e com o passar do tempo a fração aquosa que continha as partículas ficou translúcida. As nanopartículas funcionalizadas formaram uma espécie de filme envolvendo a fase orgânica. A fase orgânica com as partículas funcionalizadas foi recolhida e as partículas isoladas por centrifugação (3000 rpm por 10 minutos) e lavadas diversas vezes com clorofórmio para retirada do excesso de agente funcionalizante. Todas as sínteses foram repetidas ao menos duas vezes, e os resultados obtidos foram sempre reprodutíveis.

3.4. Caracterização

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

As nanopartículas de prata e de ouro foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificação das estruturas cristalinas, empregando um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$

Å), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de $0,2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ em 2θ e acumulação para leitura a cada 0,02 segundos. Os difratogramas foram coletados no intervalo de 2θ de 20 a 110 graus. As amostras das NPs foram depositadas no substrato de silício gota a gota, a partir da solução aquosa, com posterior evaporação do solvente.

3.4.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis das NPs de ouro e de prata foram obtidos a partir das soluções aquosas usando um espectrofotômetro de absorção UV-vis (Shimadzu Multspec 1501), na região de 190 a 800 nm, em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico e utilizando-se água como branco.

3.4.3. Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Para esse efeito, foi utilizado um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM) trabalhando a 30 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se gota a gota de colóide sobre o substrato de silício com a superfície degradada por base.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Baixa Resolução (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão modo baixa resolução foram obtidas usando um FEG-VP Zeiss Supra 35 (“Field Emission Electron Guns”). As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota de colóide sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

3.4.5. Preparo de Amostras para a Microscopia Eletrônica de Varredura:

As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota da “solução” das NPs sobre o substrato silício degradado por base. Os histogramas das amostras foram obtidos através de medições do diâmetro das partículas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura com a ajuda programa ImageJ-1.36b obtidas pelo software livre (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>) e o desvio-padrão foi calculado a partir das distribuições de tamanho com o auxílio do programa OriginPro 7.5:

Um novo procedimento de tratamento de amostra para Análise de microscopia eletrônica de varredura foi desenvolvido durante a execução do trabalho, em parceria com o Prof. Dr. Edson Roberto Leite. Esse procedimento permitiu a análise de partículas de 10 a 50 nm com definição e nitidez que seriam impossíveis de se obter pelas metodologias usuais, por isso é necessário uma breve descrição do preparo de amostra. A análise de nanopartículas de prata por microscopia eletrônica de varredura apresentava problemas sérios de falta de resolução e definição nos contornos das partículas. É comum as partículas formarem grandes aglomerados envoltos por material orgânico. Esse material é composto por moléculas de citrato em excesso na reação e também por citrato de prata, já que os colóides de prata recém preparados possuem um rendimento de reação a taxa de conversão inferior a cem por cento. O baixo rendimento de reação na formação das nanopartículas de prata influi negativamente na qualidade das imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As imagens obtidas apresentam partículas aglomeradas e embaçadas, impossibilitando a determinação confiável de tamanho e morfologia das mesmas (Fig 3.09). Esse problema é decorrente das forças atrativas entre as partículas, citrato e íons de prata. A gota de colóide sobre a superfície do silício possui pequeno raio de curvatura, o que significa que o colóide possui baixa interação com a superfície do silício, mostrando maior tendência de se aglomerarem pela interação das forças eletrostáticas quando o colóide é evaporado, a evaporação

do solvente faz com que o citrato em excesso seque e forme um filme que cobre as partículas.

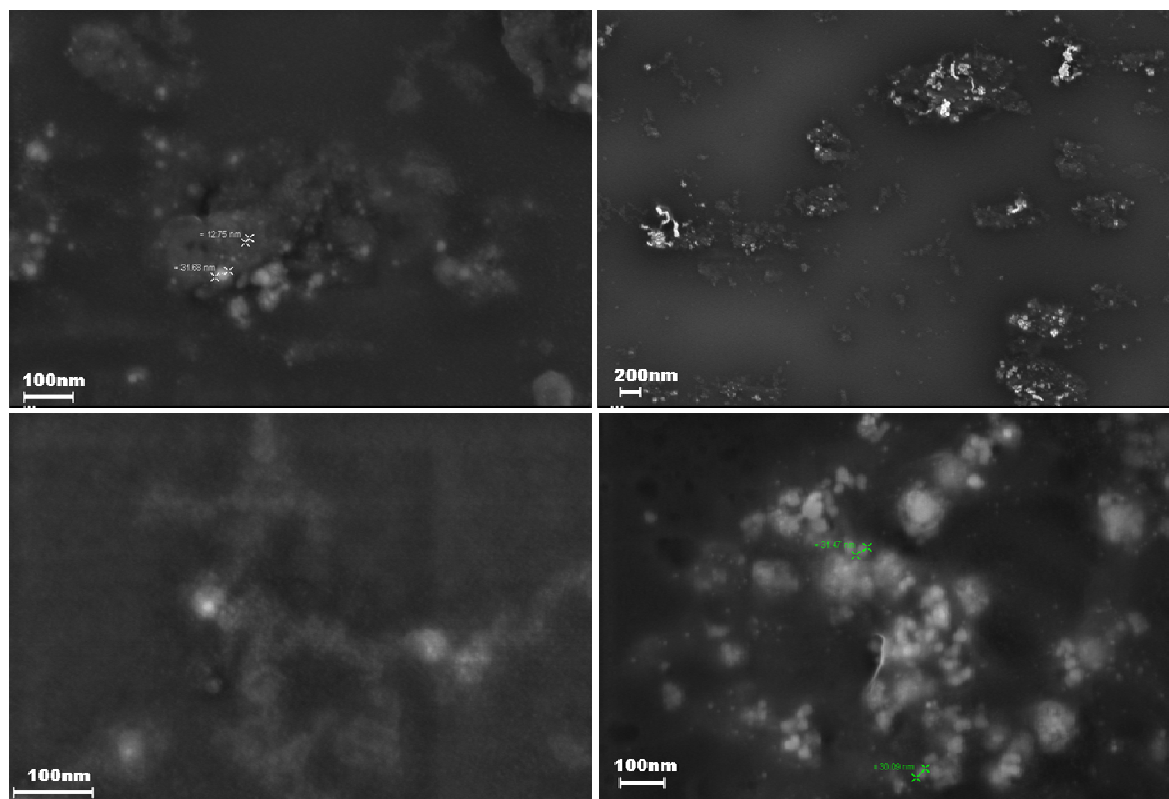


FIGURA 3. 9.:Imagem de microscopia de varredura de colóides de prata secados sobre silício, dificuldade em distinguir tamanho e morfologia.

A solução encontrada para esse problema foi aumentar a interação eletrostática entre a superfície do silício e o colóide. Para isso foi empregada a degradação da superfície do substrato de silício por uma solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} entre o intervalo de tempo de por 0,5 a 3 horas em banho ultrassônico (Fig. 3.10 ; 3.11 e 3.12). A degradação da superfície do silício provocou a oxidação dos átomos superficiais de silício, formando espécies SiOH. Diferentes tempos de degradação geram diferentes superfícies, mas todo colóide secado sobre as superfícies degradadas permitem a obtenção de partículas bem distribuídas, nítidas com um bom contraste. As imagens mostradas na Figuras 3.10, 11 e 12 apresentam diferentes superfícies de silício tratado com base.

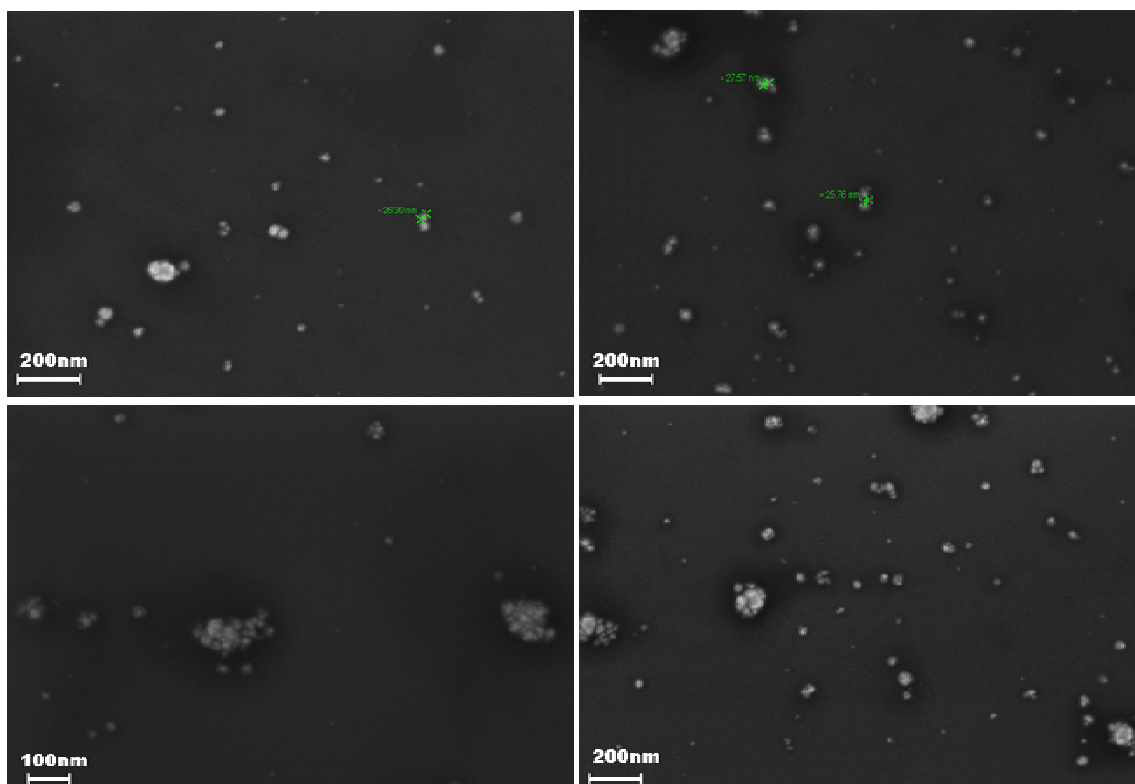


FIGURA 3. 10.: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 30 minutos em NaOH. As partículas de 25-35 nm ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparada com o substrato liso.

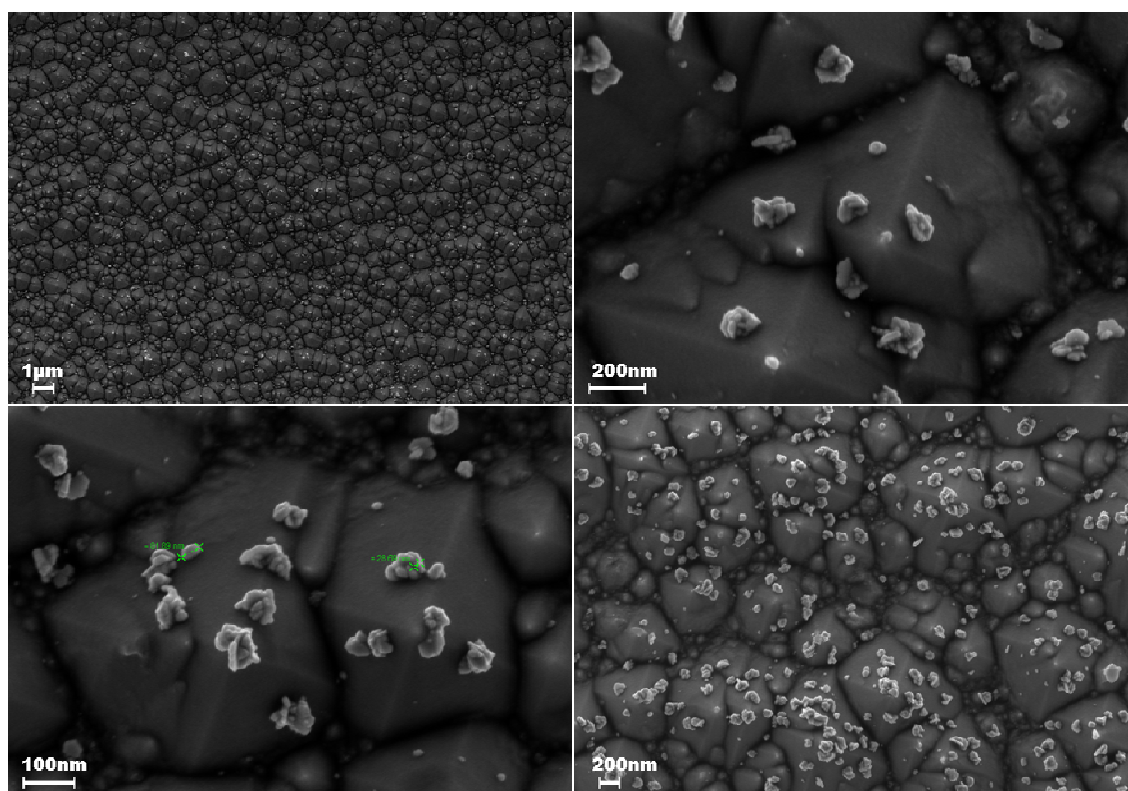


FIGURA 3. 11.: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 120 minutos em NaOH. As partículas de 80-100 nm que ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparadas com o substrato liso.

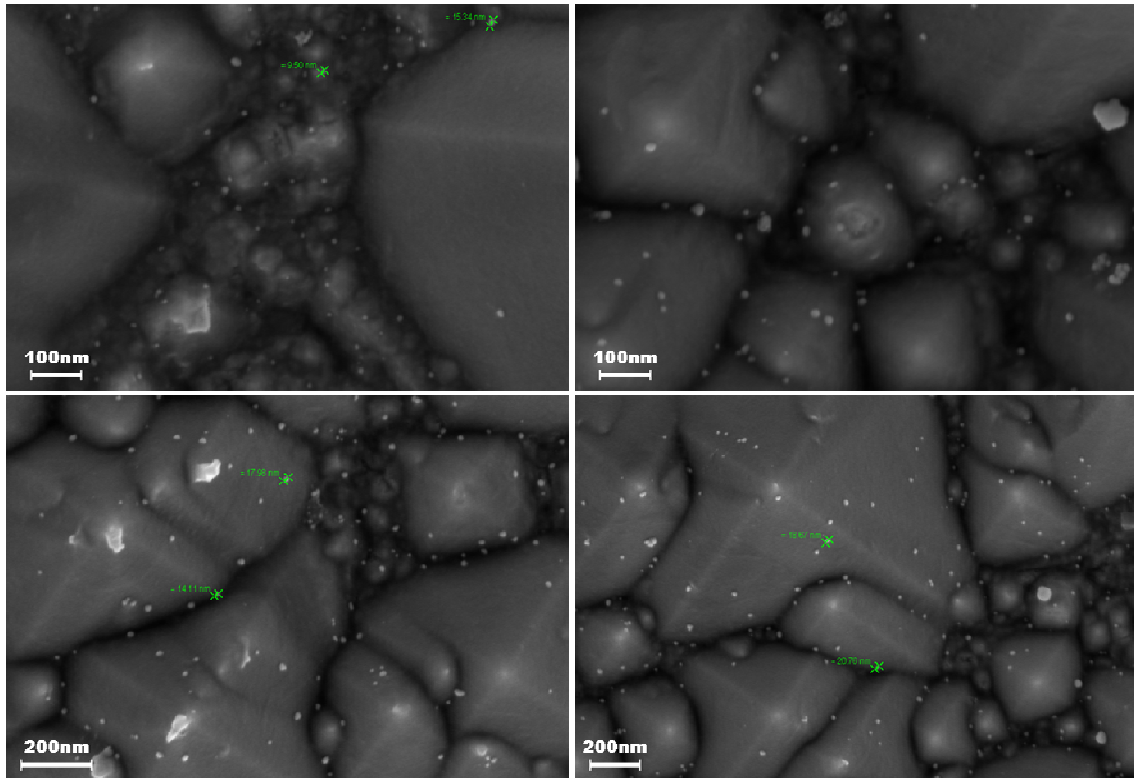


FIGURA 3. 12.: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de colóide de prata secado sobre silício degradado por 120 minutos em NaOH. As partículas 10-20 nm ficaram mais visíveis e com menor aglomeração quando comparadas com o substrato liso.

3.4.6. Titulação Condutométrica:

Para realização da titulação condutométrica utilizou-se um condutivímetro Digimed modelo DM30 e uma microbureta modelo Schott Gerate T 80/20 para adição do titulante. A condutância foi monitorada em função do volume de titulante adicionado e sua magnitude é diretamente proporcional à concentração de prata. A condutância experimental obtida não foi corrigida, pois a concentração do titulante foi dez vezes maior que a concentração do titulado e a variação do volume da solução titulada ficou entre 1 a 10%. Assim os resultados de taxa de conversão apresentam apenas dois algarismos significativos, sendo que para cada amostra foi construída uma curva de titulação. De cada dispersão coloidal foram recolhida alíquotas de 10 mL (soluções de referência ou de amostras) que foram colocadas em uma célula de vidro com camisa dupla e tituladas com soluções com a concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de sódio, registrando-se o valor de condutância a cada 30 s (Fig.3.13). Na titulação

de uma solução de nitrato de prata com cloreto de sódio tem-se a precipitação do sal de cloreto de prata descrita pela reação abaixo.



Observa-se na figura 3.12 que existem duas fases nesta titulação:

1- A primeira quando os íons de prata são consumidos pela adição dos íons de cloreto, durante esse processo a condutividade diminui.

2- A segunda etapa os íons cloreto são adicionados formando um excesso, durante esse processo a condutividade aumenta.

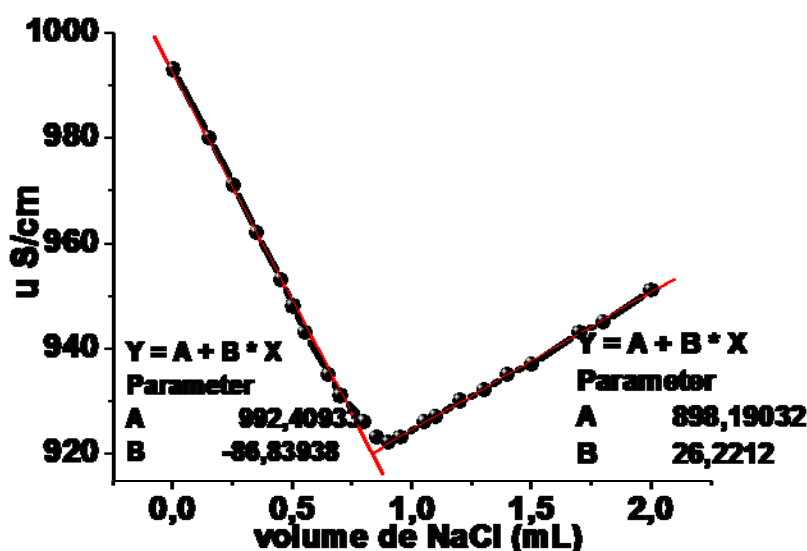


FIGURA 3. 13.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante, solução de NaCl $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e 10 mL de titulado, dispersão coloidal da amostra 8OpH5. Os valores dos parâmetros que definem cada curva são utilizados para o cálculo do volume de titulante no ponto de equivalência

O ponto de equivalência pode ser calculado por meio da igualdade das equações de reta das duas etapas, já que no ponto de equivalência o volume de cloreto de sódio é igual para as duas equações. Os parâmetros da equação foram obtidos pela regressão linear dos pontos.

$$Y = A + B X \quad \text{Eq. 3.02}$$

Onde Y é a condutância, A é a condutância inicial, B coeficiente linear e X volume de titulante.

$$A_1 + B_1 X = A_2 + B_2 X \quad \text{Eq. 3.03}$$

$$X = \frac{A_1 - A_2}{B_2 - B_1} \quad \text{Eq. 3.04}$$

O cálculo da concentração de íons prata em solução foi calculado utilizando o volume de titulante (em litros) no ponto de equivalência na equação abaixo, onde $[Ag]_R^+$ é a concentração de prata no colóide.

$$[Ag]_R^+ = X \left(\frac{0,010 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1}{0,010 \text{ L}} \right) \quad \text{Eq. 3.05}$$

A taxa de conversão foi calculada pelo quociente entre a quantidade em mols de íons prata consumido e pela quantidade de íons iniciais, como mostrado pela equação 3.06.

$$T_{\%} = \left(\frac{0,001 \text{ M} - [Ag]_R^+}{0,001 \text{ M}} \right) \quad \text{Eq. 3.06}$$

3.4.7. Espectroscopia de Espalhamento de raios X

As análises de três amostras de nanopartículas de ouro funcionalizadas com organotelúrio, organoselênio e organoenxofre foram feitas pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

No XPS, os raios X com energia $h\nu$ incidem sobre a amostra excitando elétrons que escapam com uma energia cinética, E_C , calculada pela relação de Einstein, $E_C = h\nu - E_L$, onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios X é bem definida, os

fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor, como compreendido pela designação ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*)¹²⁴.

As análises por XPS foram feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (com pressão menor que 10^{-8} Torr). Cada amostra foi depositada sobre um substrato de silício de 1,5 cm x 1,5 cm, que fixado no porta-amostra por intermédio de uma fita de carbono dupla-face condutora. Foi empregada como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia de 1253,6 eV e potência de 50 W (voltagem de 10 kV e emissão de 5 mA). Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para o pico de carbono correspondente a C-C e/ou C-H¹²⁵. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas/lorentzianas, subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados¹²⁶. Os fatores de sensibilidade para a análise quantitativa foram referenciados para $S_{F1s} = 1,0$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estratégia escolhida para a síntese das NPs de prata e ouro neste trabalho foi a metodologia descrita por Turkevich⁷⁸. A primeira dificuldade encontrada foi a escassez de informações detalhadas relacionadas à influência de alguns parâmetros cinéticos, como a temperatura e o pH da reação, sobre o tamanho, a forma e a estabilidade das nanopartículas de prata. No que diz respeito às NPs de prata, diversos trabalhos apontam para uma baixa estabilidade dos colóides em relação ao tamanho, à forma e à distribuição do tamanho de partícula. Alguns trabalhos mencionam a influência das variáveis sintéticas na distribuição de tamanhos e no tamanho médio das nanopartículas de prata, mas sem especificar nenhum estudo detalhado sobre tais variáveis^{127,128}.

A dificuldade do controle do tamanho, forma e estabilidades na síntese de dispersões coloidais de prata, comparada com as dispersões coloidais de ouro, refletem-se no grande número de artigos abordando apenas a síntese e a estabilização das nanopartículas de prata, enquanto que a maior parte dos trabalhos de nanopartículas de ouro está relacionado aos estudos de biosensores, catalisadores e também sobre sua funcionalização com moléculas orgânicas. Os resultados desse trabalho foram separados em duas seções, sendo a primeira dedicada ao estudo de algumas variáveis de síntese (tais como a temperatura, tempo de reação e pH) dos colóides de prata utilizando o Método de Turkevich, na tentativa de relacioná-los com os processos de saturação, nucleação e crescimento do modelo de transformação de fase de Dinigar-Lamer. A correlação entre os resultados e o modelo de transformação de fase facilitou a compreensão do efeito das variáveis sintéticas sobre o tamanho, desvio padrão no tamanho, rendimento da reação e a estabilidade dos colóides, resultando em uma proposta para a estabilização das nanopartículas em meio aquoso por meio da adição de solução amoniacal. Na outra seção, os dados da síntese das nanopartículas de prata foram extrapolados para as nanopartículas de ouro, onde

também é discutido a influencia do tempo de reação nas características finais das nanopartículas e a funcionalização das nanopartículas de ouro com moléculas orgânicas de dibutil-dicalcogenetos.

4.1.Síntese e estabilização de nanopartículas de prata

A coloração amarela do colóide foi utilizada como parâmetro de referência da ocorrência da reação. Essa característica é o resultado da absorção do comprimento de onda em torno de 420 nm, característico de nanopartículas de prata coloidal, chamada de banda *plasmon* de absorção. A reação de formação dos colóides foi interrompida após o aparecimento do amarelo/âmbar por meio do resfriamento da solução até a temperatura ambiente. A velocidade da reação foi acompanhada por espectroscopia de UV-vis *in situ*. Nesse trabalho a utilização do UV-vis foi somente para confirmar a formação das nanopartículas de prata e avaliar qualitativamente o rendimento da reação por meio da intensidade de absorção. O tamanho médio e forma foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. A difração de raios X foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina e estimar os parâmetros de rede e o domínio de coerência cristalográfica (tamanho de cristalito).

4.1.2. Determinação dos parâmetros de síntese

Foi escolhida para a reação de síntese de nanopartículas de prata e ouro a relação estequiométrica 3:1 agente redutor/ sal metálico, e a concentração de 1,0 mmol.L⁻¹ de nitrato de prata. Um dado determinante na escolha da concentração de 1,0 mmol L⁻¹ de prata foi a baixa solubilidade do sal de citrato de prata e também a forte influência do pH na solubilidade. O sal de citrato de prata começa a precipitar em pH 8 em concentrações acima de 2,5 g.L⁻¹ ou 5,0 mmol.L⁻¹ de Ag⁺ na relação estequiométrica de 3:1 citrato/Ag⁺. No Método do

Citrato, quando se utiliza a relação estequiométrica acima 3:1 agente redutor/sal metálico não há mudanças significativas no tamanho final das nanopartículas, sendo que o tamanho médio das partículas formadas sob essa razão estequiométrica foi de 22 nm.

Os limites do valor de pH foram ajustados entre 5 e 9, pois foi observado que a reação de formação do colóide ocorre somente com $\text{pH} > 4$ e em temperaturas maiores do que 70°C . Entretanto, o pH 5 foi escolhido por apresentar reprodutibilidade. O pH 9 foi colocado como limite superior pois acima deste ponto a estabilidade do colóide é afetada pela formação do hidróxido de prata que possui baixa solubilidade (eq.4.01)



A Figura 4.01 mostra os espectros de absorção no UV-Vis do nitrato de prata em diferentes valores de pH. O deslocamento da linha de base é ocasionado pela formação do hidróxido de prata que ocorre com valor de $\text{pH} > 9$, apresentando também uma banda *plasmon* de absorção com máximo de absorção em 445 nm. Foi observado que a formação do hidróxido de prata é maior quanto maior for o valor do pH. A formação de aglomerados insolúveis de hidróxido de prata puderam ser comprovados visualmente pelo aparecimento de uma tonalidade que vai do marrom claro ao marrom escuro/preto, o que foi comprovado experimentalmente pelo espalhamento de luz do óxido particulado, como observado pelo deslocamento da linha de base da absorção com $\text{pH} > 9$ (Fig.4.01). A banda situada em 300 nm é característica do íon nitrato livre, pois há um aumento da intensidade à medida que o pH aumenta. A banda em 445 nm na Figura 4.01 pertence às nanopartículas de hidróxido de prata, sendo possível perceber que a formação das nanopartículas solúveis de hidróxido de prata é significativamente menor que a suspensão de hidróxido de prata, pois o máximo de absorção está somente 0,4 unidades de absorbância acima do valor da linha

de base. O crescimento da banda tem maior contribuição no espalhamento de luz do óxido que forma uma suspensão de partículas de coloração com tonalidade que variam entre o marrom claro e o preto.

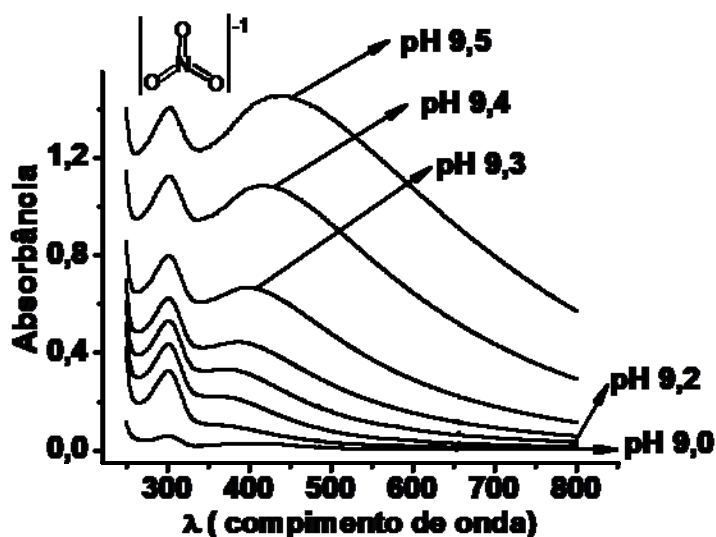


FIGURA 4. 1.: Gráfico de “ absorvância versus comprimento de onda ” de nitrato de prata com citrato de sódio em diferentes pH. O deslocamento da linha de base é devido o espalhamento de luz do precipitado do hidróxido de prata formado, a solução adquire uma tonalidade do marrom claro a marrom escuro/preto a medida que o pH aumenta.

O ajuste do pH foi realizado na solução de citrato de sódio, porque o hidróxido de prata é bastante insolúvel. Quando se adiciona hidróxido de sódio na solução de citrato de prata ocorre instantaneamente a formação do hidróxido de prata. Mesmo quando a solução possui $\text{pH} < 6$, a solução adquire uma tonalidade marrom escura, formando um precipitado que somente se solubiliza em $\text{pH} < 4$. O ajuste do pH da solução pôde ser feita pela solução de citrato de sódio, já que este sal forma um tampão. Assim foi adicionada uma base na solução de citrato e retirada uma alíquota para aferir o pH. Esse procedimento evitou a contaminação do colóide por cloretos do eletrodo do pH-metro, que poderia acarretar na precipitação do sal insolúvel de cloreto de prata.

A partir da temperatura de 60°C foi possível obter colóides de prata, porém a temperatura de 70°C foi escolhida como limite inferior por apresentar

reprodutibilidade. Com o objetivo de se padronizar a agitação durante a reação, a temperatura de 95^oC foi estipulada como o limite superior para a reação, pois a essa temperatura o aquecimento não provoca uma ebulição tumultuosa, que são frequentes em temperaturas acima de 97^oC.

4.1.3. Influência das variáveis cinéticas, pH e temperatura, na reação de formação de nanopartículas de prata obtidas pelo método do citrato.

Em uma etapa inicial foram realizadas vinte diferentes sínteses de nanopartículas de prata utilizando o Método do Citrato, conforme descrito no procedimento experimental. As amostras apresentadas na tabela 4.01 são o resultado das combinações de temperaturas (70, 80, 90 e 95^oC) e de pH (5,6,7,8 e 9). O primeiro indício de que houve a formação de prata metálica na forma particulada em todas as amostras foi a forte coloração amarelo/âmbar adquirida pela solução minutos após a adição do citrato de sódio na solução de íons prata, as imagens dos colóides recém preparados estão mostrados na figura 4.02.

TABELA 4. 1: Combinação visando avaliar o efeito das variáveis temperatura e pH no tamanho das nanopartículas de prata, desvio padrão do tamanho e rendimento da reação

Temperatura \ pH	5	6	7	8	9
70 ^o C	70pH5	70pH6	70pH7	70pH8	70pH9
80 ^o C	80pH5	80pH6	80pH7	80pH8	80pH9
90 ^o C	90pH5	90pH6	90pH7	90pH8	90pH9
95 ^o C	95pH5	95pH6	95pH7	95pH8	95pH9

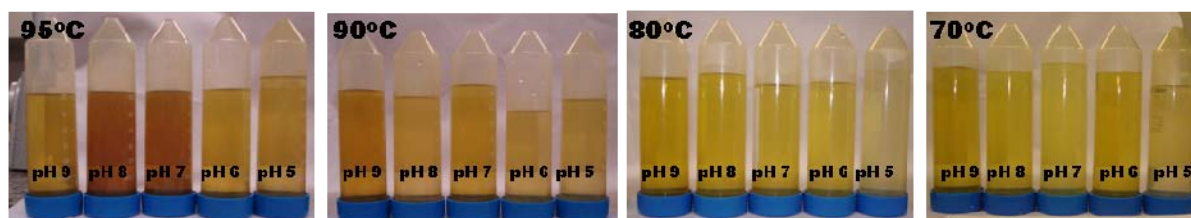


FIGURA 4. 2.: Imagens das vinte amostras de colóide de prata, tiradas depois da reação, obtidas pelo Método do Citrato. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura a qual o colóide foi preparado a) 95^oC, b) 90^oC, c) 80^oC e d) 70^oC

Na Figura 4.03 são presentes os espectros UV-Vis das amostras recém preparadas. Todos os espectros de absorção apresentaram a banda *plasmon* de absorção com máximo de absorção em aproximadamente 410 nm, característica de NPs de prata. É conhecido que a posição e a forma da banda *plasmon* dependem de um grande número de fatores, entre eles a forma, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos, e ainda a natureza do meio em que as NPs se encontram¹²⁹. Analisando a banda *plasmon* das vinte amostras observamos que todas apresentam apenas uma banda com formato de uma gaussiana situada em aproximadamente em 410 nm, o que pode significar que as partículas possuem forma aproximadamente esférica, o que foi realmente confirmado pela microscopia eletrônica de varredura (Fig. 4.05).

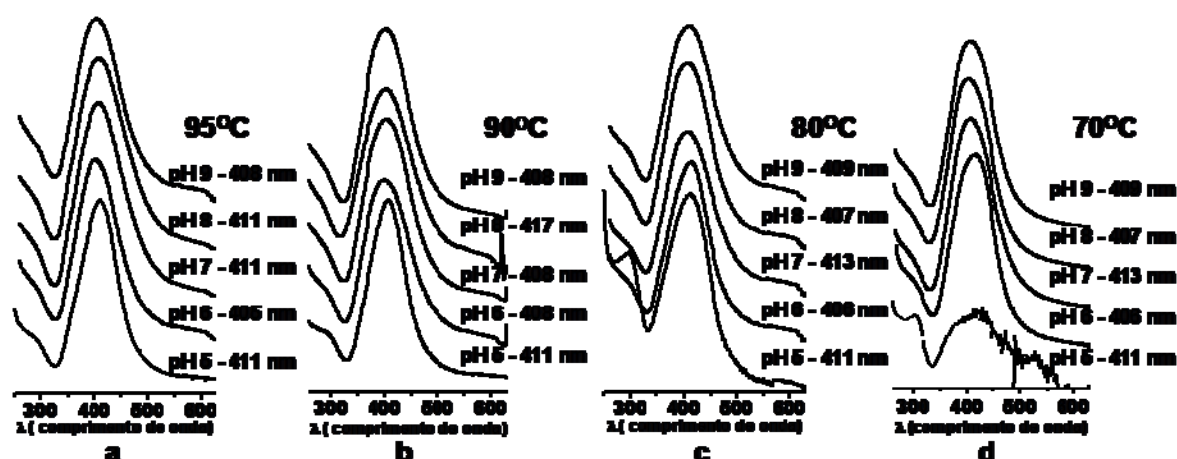


FIGURA 4. 3:Espectro de UV-vis normalizados das vinte amostra obtidos em temperatura ambiente. A imagem desta a banda plasmon de absorção de NPs de prata com seus respectivos valores de comprimento de onda para o máximo de absorção. A banda plasmon de absorção foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura o qual o colóide foi preparado a) 95°C, b) 90°C, c) 80°C e d) 70°C

Na Figura 4.03 pode-se observar pequenas modificações entre os espectros das amostras, especialmente relacionadas a posição do máximo de absorção da banda *plasmon* e a largura à meia altura desta banda. Nota-se que a posição da banda *plasmon* desloca-se para os comprimento de onda de menor energia a medida que o tamanho médio das nanopartículas da dispersão coloidal aumenta, o que está de acordo com o observado para formação de nanopartículas de

prata¹³⁰, já que estas amostras apresentam tamanhos médios variando entre 19 a 33nm, como podemos observar pela Figura 4.07.

As dispersões coloidais das amostras 70pH5, 70pH9, 95pH5 e 95pH9 foram depositadas em uma placa de silício e analisadas por difração de raios X. Para todas as amostras observam-se o mesmo padrão de difração. Na figura 4.04 estão ilustrados os planos em cada pico de difração da amostra T95pH9. Os picos de difração foram medidos quanto à posição angular (2θ) e intensidade, os dados foram comparados com padrão de difração do banco de dados JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*, 2009) e todos os picos de difração coincidiram com a ficha JCPDS 04-0783, que corresponde a prata metálica com estrutura cúbica de face centrada. A modificação das variáveis cinéticas, como pH e temperatura, não afetaram a organização dos átomos na estrutura cristalina da partícula metálica. A média dos valores calculados do parâmetro de rede para os quatro picos foram de “ $a = 4,115 \text{ \AA}$ ”, muito próximo ao valor da ficha cristalográfica de $4,08 \text{ \AA}$.

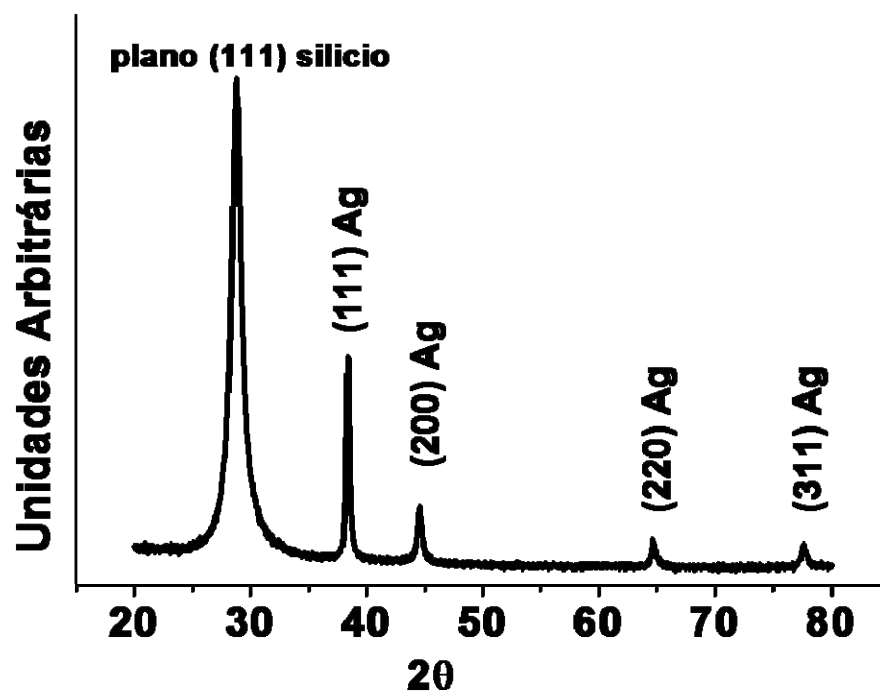


FIGURA 4. 4.: Difratograma de raios X das nanopartículas de prata da amostra T95pH9 em substrato de silício.

Os cálculos do tamanho médio das partículas e do desvio padrão no tamanho foram realizados a partir da contagem das partículas contidas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras listadas na tabela 4.01.

A influência do pH da reação no tamanho médio das partículas e desvio padrão no tamanho foi avaliada pelos gráficos das figuras 4.07 e 4.08, respectivamente. As imagens de microscopia das reações realizadas nas temperaturas de 70 e 95°C em diferentes pH estão mostradas nas Figuras 4.05 e 4.06.

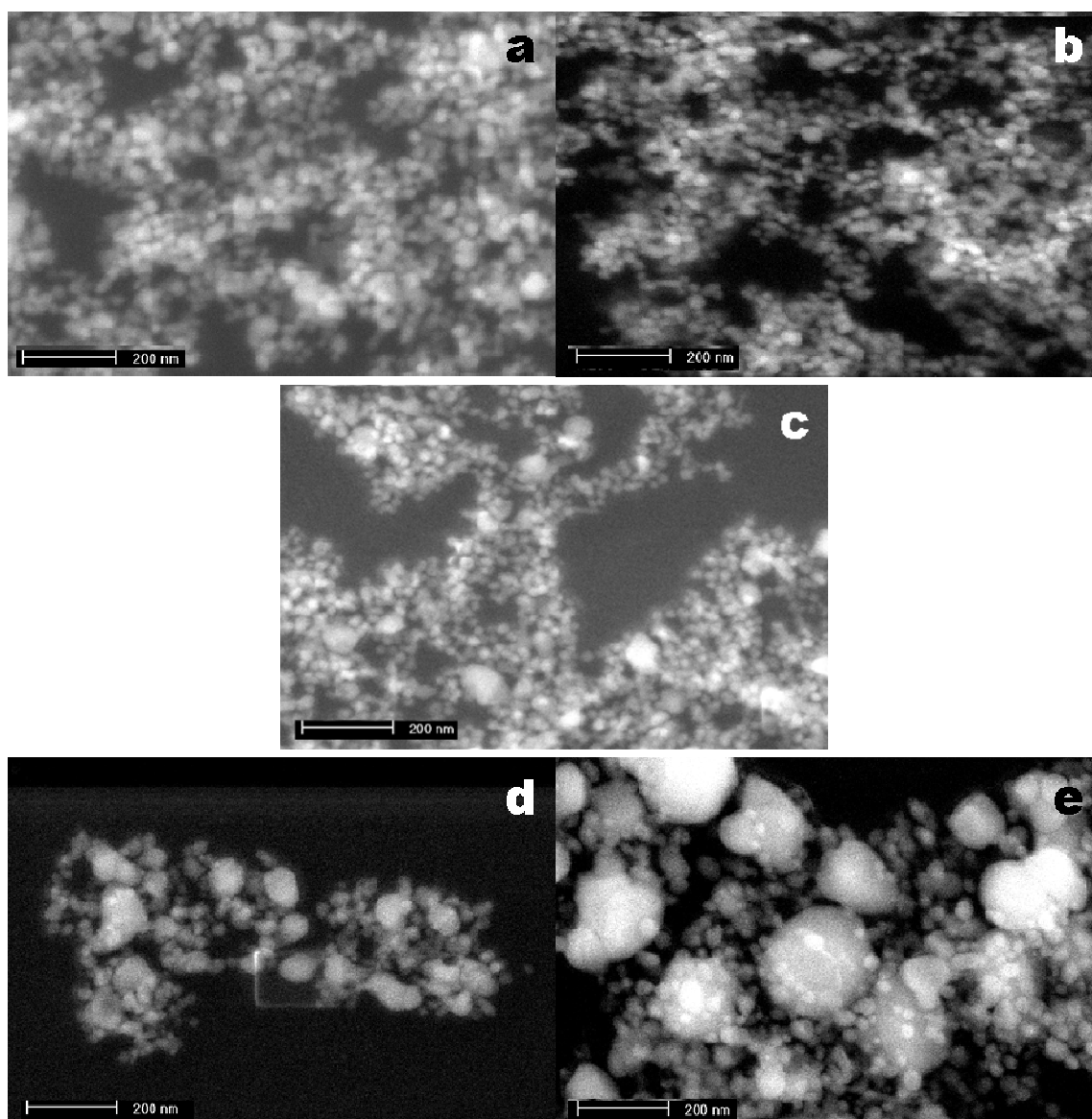


FIGURA 4. 5.imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 95⁰C em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5

Nas amostras analisadas, o tamanho médio das nanopartículas diferiu pouco do previsto na literatura, ou seja, o tamanho de 25nm. As amostras obtidas em pH 6,7,8 e 9 e nas temperaturas de 70,80,90 e 95°C apresentam tamanhos médios variando entre 19 a 26nm. Para essa faixa é observada uma tendência na diminuição do tamanho da partícula com a elevação do pH. É difícil também distinguir no gráfico “pH *versus* tamanho médio” o efeito da temperatura quando é considerado um pH fixo, pois não há uma linearidade entre as condições de síntese e o tamanho médio da partícula

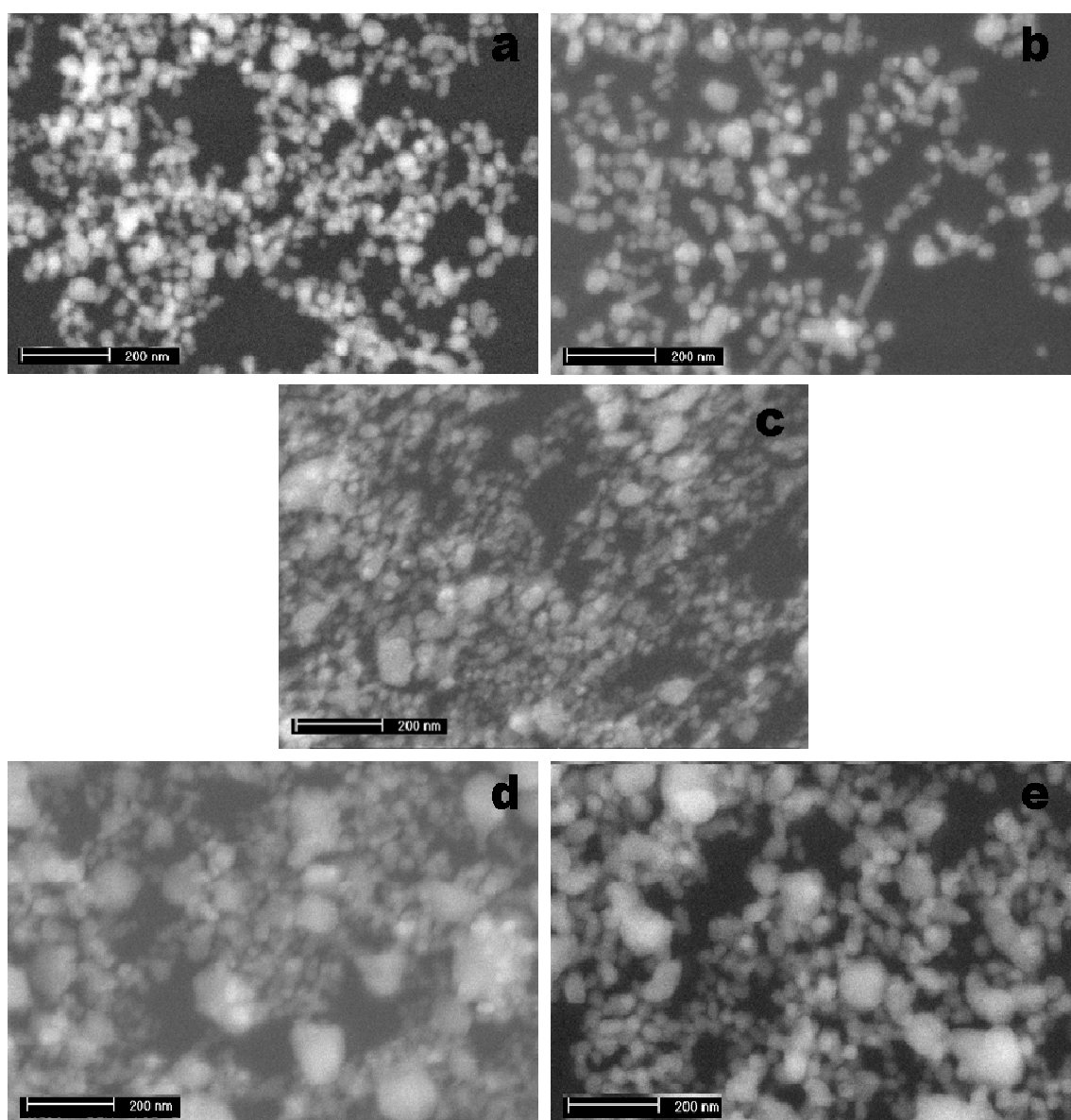


FIGURA 4. 6.: Imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 70°C em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5

Os dados de desvio padrão de algumas amostras possuem valores altos, configurando que para algumas amostras o intervalo de tamanho entre $\bar{x}-\sigma$ a $\bar{x}+\sigma$ (valores entre o tamanho médio menos/mais o desvio padrão no tamanho) apresentam valores entre 19 a 26nm, os quais correspondem ao intervalo de tamanho médio das partículas de 16 amostras, obtidas em pH 6, 7, 8 e 9 e nas temperaturas de 70, 80, 90 e 95°C. Analisando os pontos referentes às amostras preparadas em pH 5 e 9 para todas as temperaturas apresentadas no gráfico “pH *versus* tamanho médio” nota-se na condição experimentais de reação com pH 9 para as temperatura de 70, 80, 90 e 95°C é possível obter partículas com diâmetro médio variando entre 19-23 nm

Para as condições experimentais de reação em pH 5 também nas temperaturas mencionadas é possível obter partículas de diâmetro médio de 28 a 34 nm. Os dados das replicatas para os extremos, pH 5 e 9, reforça a discussão e confirma que quanto menor o pH maior o tamanho da partícula. Os dados de desvio padrão das amostras também seguem a mesma tendência do tamanho médio, ou seja, quanto menor o pH maior será o desvio padrão no tamanho. Pode-se dizer que essa ausência de linearidade entre a temperatura e o tamanho das partículas analisadas em um pH fixo mostradas na figura 4.7 tem como responsável a variável tempo de reação. Esse parâmetro é empírico porque é determinado pela percepção visual, e não tem um controle rigoroso como temperatura e pH. Consequentemente, pode-se observar as diferentes tonalidades de coloração das amostras mostradas na figura 4.02 e também na falta de linearidade da Figura 4.07 e 4.08.

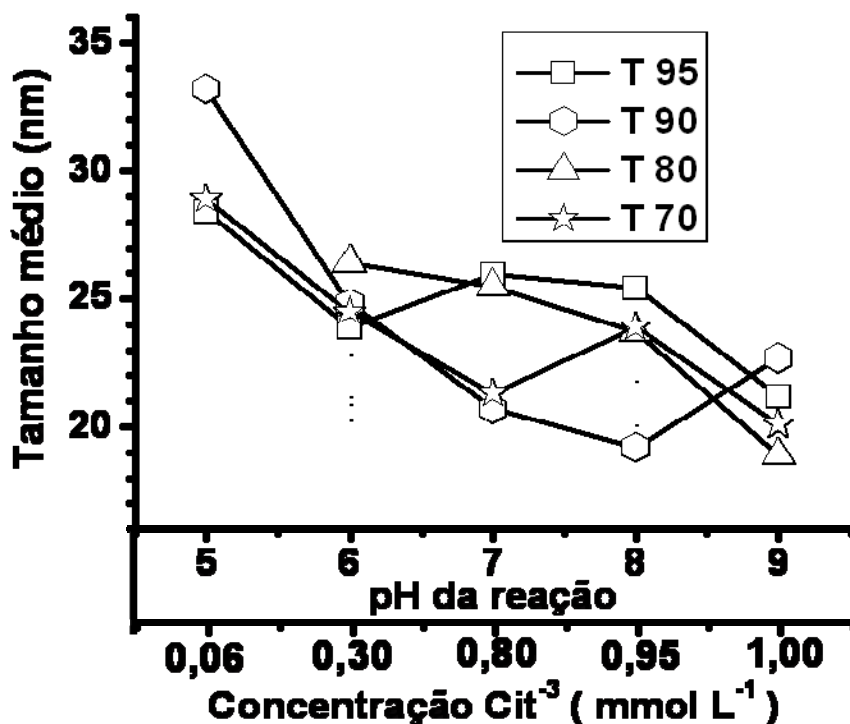


FIGURA 4. 7.: Gráfico “pH versus tamanho médio” que ilustra o tamanho médio das partículas produzidas nos pH 5,6,7,8 e 9 nas temperaturas de 70, 80, 90 e 95 °C. Os dados de diâmetro médio das partículas foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura e dos colóides de prata recém preparados, evidenciando partículas de prata com tamanhos variando de 19 a 33 nm.

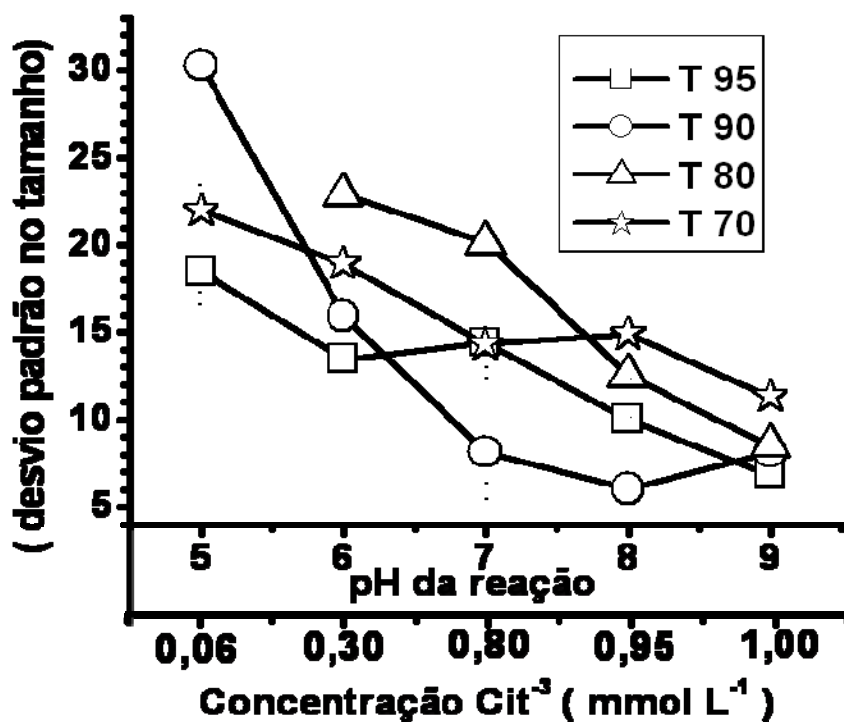


FIGURA 4. 8.: Gráfico “desvio padrão no tamanho versus pH” das dezenove amostras, evidenciando valores entre 6 a 32.

O tempo de reação na formação das nanopartículas foi definido como o tempo entre a adição do citrato e o aparecimento da coloração amarelo âmbar. O parâmetro tempo de reação é empírico porque depende da observação visual da intensidade de coloração da dispersão coloidal, contudo pode-se utilizar os resultados para melhor compreender a influência do pH na velocidade de reação de formação das nanopartículas. A figura 4.09 mostra os resultados do tempo de reação para as vinte amostras descritas na tabela 4.01, onde pode-se observar uma relação direta entre o tempo de reação o pH e a temperatura de reação. O tempo de reação aumenta à medida que a temperatura diminui para pH fixo, enquanto que o tempo de reação aumenta a medida que o pH diminui para uma temperatura fixa.

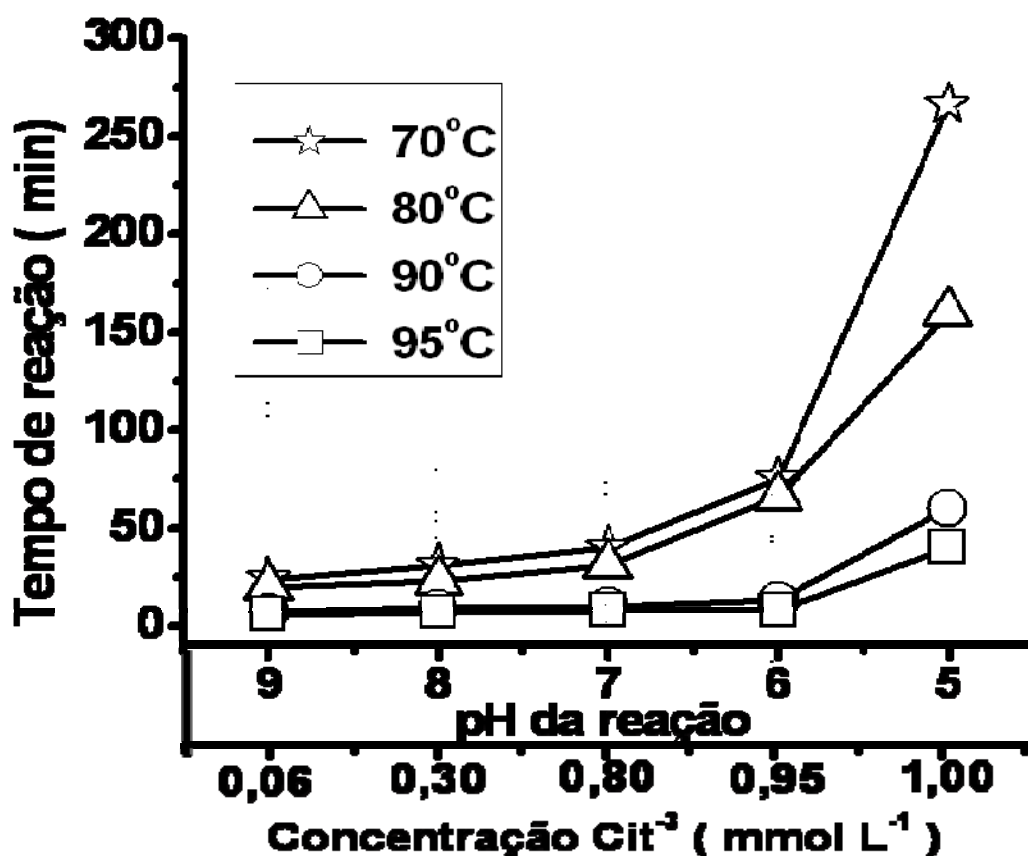


FIGURA 4. 9: Gráfico “tempo de reação versus pH” referente as vinte amostras preparadas sob condições de pH 9, 8, 7, 6, e 5 nas temperaturas de 70, 80, 90 e 97°C, o tempo foi contado a partir da adição do agente redutor até o aparecimento da coloração amarelo âmbar. A coloração amarela evidência a formação de NPs de prata.

O tempo de reação possui valores muito próximos para o intervalo de pH entre 7 e 9. Nesse mesmo intervalo de pH, os pontos representados por amostras preparadas em uma temperatura fixa mostram um comportamento muito próximo ao linear para as temperaturas de 70, 80, 90 e 95°C (Fig 4.07). Entretanto, para os intervalos de pH entre 7 a 5 e para as temperaturas de 70 e 80°C, o tempo de reação aumenta exponencialmente para cada unidade de pH que é diminuída. Também foi observado um aumento exponencial no tempo de reação para o intervalo de pH entre 7 a 5 para as temperaturas de 90 e 95°C. A influência do pH no tempo de reação está diretamente relacionada com a disponibilidade do agente redutor. Com base nas evidências experimentais como tempo de reação, tamanho de partícula, desvio padrão do tamanho e rendimento da reação, foi possível propor que a reação de redução do cátion prata pelo ânion citrato ocorre preferencialmente quando a molécula de citrato se encontre na forma totalmente desprotonada (Cit^{-3}). A molécula de citrato ou ácido cítrico (2-hidroxiopropano-1,2,3-acido tri-carboxílico) é um ácido orgânico fraco triprótico, com pKa de 3.128, 4.76 e 6.40 para temperatura de 25°C, exercendo um forte efeito tampão entre os pH 2,5 a 7,5 (Fig. 4.08). A molécula de citrato em solução pode gerar quatro espécies, H_3Cit , $\text{H}_2\text{Cit}^{-1}$, $\text{H}_1\text{Cit}^{-2}$ e Cit^{-3} , cada uma delas com diferentes graus de protonação. A concentração destas espécies é determinada pelo valor do pH da solução. Para uma solução a temperatura ambiente na concentração 3,0mM de citrato, a espécie totalmente desprotonada (Cit^{-3}) aparece na solução com pH próximo a 5. A concentração da espécie Cit^{-3} aumenta com o elevação do pH, atingindo uma concentração máxima em pH 8 (Fig. 4.8). A forte evidência da maior reatividade do ânion Cit^{-3} é entendida com as informações dos dados experimentais como tempo de reação e tamanho médio das nanopartículas com as informações do comportamento da molécula de citrato como concentração das espécies desprotonadas nos diferentes valores de pH.

Para a reação em pH 5 e em temperatura de 95°C, o tempo de reação foi de 35 minutos. Essa reação gerou uma dispersão coloidal com partículas de tamanho médio de 28 nm e desvio padrão no tamanho de 18. Já para a reação processada em pH 9 na mesma temperatura, o tempo de reação foi de apenas 8 minutos, com tamanho médio das partículas geradas de 21nm e desvio padrão no tamanho de 6. Os dados experimentais de tamanho médio e tempo de reação das amostras preparadas em pH 5 e pH 9 para uma dada temperatura (Fig. 4.07 e 4.09) possuem comportamento semelhante com os dados da literatura que relatam a influência da relação estequiométrica do sal metálico e o agente redutor no tamanho médio das partículas obtidas. Na figura 1.08 é mostrada a influência da relação estequiométrica citrato/íon metálico no tamanho das nanopartículas, pode-se observar que partículas maiores de 25nm são obtidas diminuindo a relação estequiométrica Cit/íon metálico no intervalo 3:1 até 1:1, ou seja, quanto menor a concentração da espécie redutora maior o tamanho das partículas (Fig.4.08).

O comportamento mostrado na figura 1.07 pode ser reproduzido alterando o pH de uma solução com estequiometria 3:1 Cit/íon metálico. Pode-se constatar pela figura 4.07 que o tamanho médio das partículas em cada amostra diminui com o aumento do pH da reação. A reação síntese de nanopartículas realizada em solução com estequiometria 3:1 Cit/íon metálico em pH 5 possui uma concentração de espécies redutoras (Cit^{-3}) menor que a solução com pH 9, por que geram partícula maiores. Outro dado experimental que evidencia a elevação na concentração de espécies redutoras é o tempo de reação, observa-se um aumento da velocidade de reação com a elevação do valor do pH da reação. Na velocidade de reação sabe-se que com o aumento da concentração de um dos reagentes o tempo de reação diminui. Outro fato que reforça a hipótese do anion Cit^{-3} ser mais reativo dentre as quatro espécie, pode ser observado quando se analisa as reações processadas em pH 7, 8 e 9 para uma dada temperatura. Os valores de tempo de reação, tamanho de partícula, desvio padrão no tamanho e

rendimento da reação para as vinte amostras apresentados na Tabela 4.01 (Fig. 4.07, 4.08, 4.09 e 4.15), apresentam valores muito próximos. É esperado que a concentração da espécie Cit^{-3} atinja o máximo em $\text{pH} > 8$ para temperatura ambiente, entretanto como as reações foram executadas em temperaturas maiores do que 70°C , a concentração da espécie Cit^{-3} deve atingir o máximo em um pH próximo de 7. A concentração da espécie Cit^{-3} sofre um decréscimo em $\text{pH} < 7$, isso é explicado pela a proximidade dos valores como tempo de reação, tamanho de partícula, desvio padrão e rendimento para as reações em pH entre 7 a 9. Para melhor entender a influencia do valor do pH no tamanho médio das nanopartículas, desvio padrão, tempo de reação e taxa de conversão os gráficos das figuras 4.07, 4.08, 4.09 e 4.15 estão representados com duas legendas no eixo x, uma indica o valor do pH no qual a reação foi processada e a outra indica a concentração das espécie Cit^{-3} para uma solução a temperatura ambiente. A indicação da concentração da espécie redutora permite associar os parâmetros de reação e os resultados obtidos.

4.1.4.Rendimento da reação.

O rendimento da reação pode ser entendido como taxa de conversão de íons prata em prata metálica. A intensidade da coloração amarela do colóide fornece informações qualitativas do rendimento da reação (Fig. 4.02). Outra forma de avaliar qualitativamente o rendimento da reação foi a comparação entre a intensidade de absorção da banda *plasmon*. Para avaliar o rendimento quantitativo da reação foram realizadas titulações condutimétricas dos colóides. O rendimento da reação é um importante dado experimental para um melhor entendimento dos processos de crescimento e estabilização do colóide durante e após a reação. Também sustenta a indicação de que a espécie Cit^{-3} é mais reativa entre as espécies da molécula do citrato.

O aparecimento da banda *plasmon* de absorção, que caracteriza a formação das nanopartículas de prata, também possibilita a avaliação qualitativa do rendimento da reação. Esta avaliação é feita utilizando a lei Lambert-Beer, pois as intensidades da radiação incidente e emergente estão relacionadas com as concentrações do material presente na solução. A Lei de Lambert-Beer diz que existe uma relação linear entre a absorção de luz através de uma solução e a concentração da substância dissolvida nesta. Considerando que os núcleos contêm aproximadamente o mesmo número de átomos, então pode-se dizer que quanto maior a intensidade de absorção maior será a o número de núcleos, e maior a taxa de conversão. Para validar a hipótese foi preparada uma dispersão de prata coloidal em condições iguais a amostra T95pH9. A partir desta dispersão foram efetuadas sucessivas diluições de forma que o volume da dispersão coloidal em estoque apresente os valores de 100% até 10% da solução preparadas (Fig. 4.10 ; 4.11 item a e b)^[95]

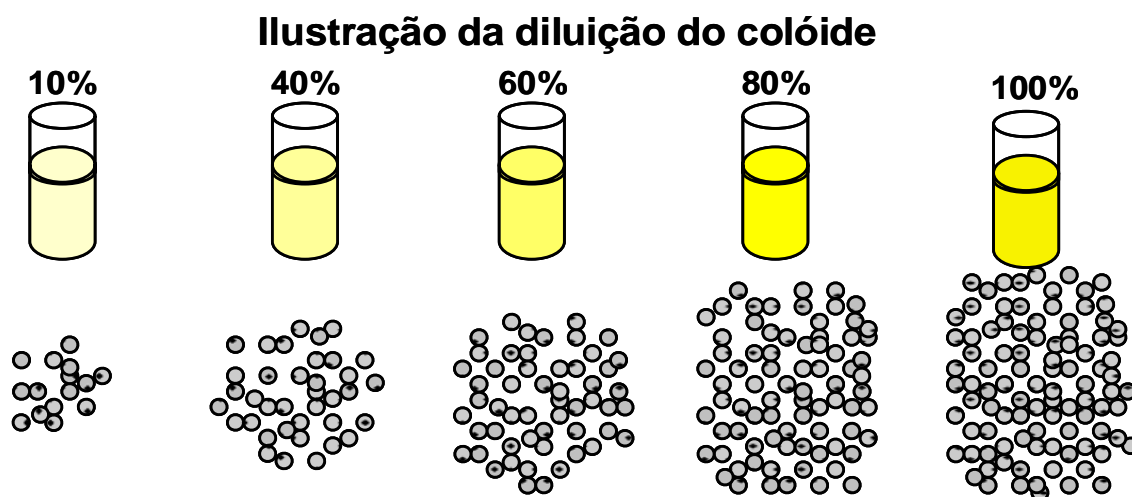


FIGURA 4. 10.: Ilustração da diluição do colóide preparado em pH 9 e temperatura 95°C, a ilustração faz alusão a densidade de núcleos que esta diretamente relacionado a intensidade de coloração amarelo/âmbar e intensidade de absorbância da banda plasmon de absorção do colóide.

A figura 4.11 ilustra a dependência do valor da intensidade de absorção com a densidade de núcleos de um colóide de prata. Verificou que o valor da intensidade de absorção varia linearmente com a densidade de núcleos ou

número de partícula/volume. O comprimento de onda do máximo de absorção e a largura da meia altura da banda *plasmon* não se alteram após sucessivas diluições, pois não houve alteração da forma e tamanho no diâmetro das nanopartículas que poderiam causar um deslocamento ou alargamento. O que ocorreu foi a diminuição no número de partículas ocasionado pela diluição da dispersão. A linearidade entre intensidade de absorção com e a densidade de núcleos mostrados na figura 4.11 afiança a hipótese que os dados mostrados na figura 4.12 são dados qualitativos do rendimento da reação.

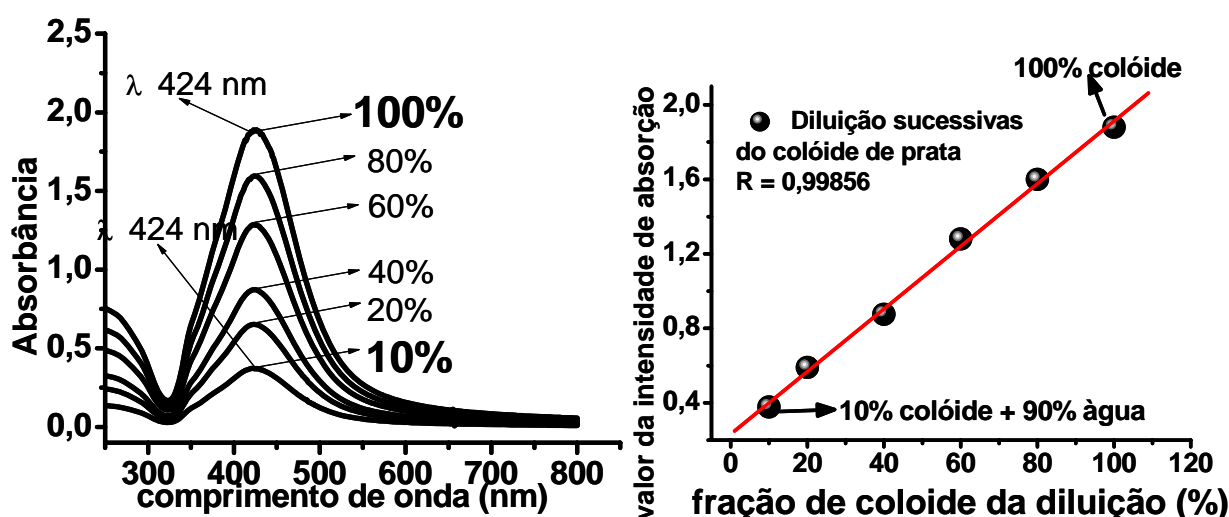


FIGURA 4. 11.: a) Gráfico de “absorbância versus comprimento de onda “ de um colóide obtido a partir da reação a pH 9 a 95^oC que sofreu sucessivas diluições com água destilada; b) gráfico do “valor do intensidade de absorbância versus fração do colóide na solução” onde pode-se observar a reação linear entre as duas variáveis.

A relação linear entre os valores de intensidade de absorção e o rendimento das reações permite afirmar que o rendimento é maior em pH 9, onde ocorre a maior intensidade de absorção, do que o rendimento observado em pH 5. Pode-se perceber pela análise visual das intensidades de absorção da banda *plasmon* da figura 4.12, que as amostras obtidas em uma mesma temperatura e em diferentes valores de pH apresentam diferentes rendimentos de reação, mas que com a elevação do pH do sistema ocorre o aumento do rendimento. (Fig. 4.12).

Em uma análise indireta podemos dizer que quanto maior a concentração das espécies redutoras maior será a taxa de conversão e maior o número de núcleos.

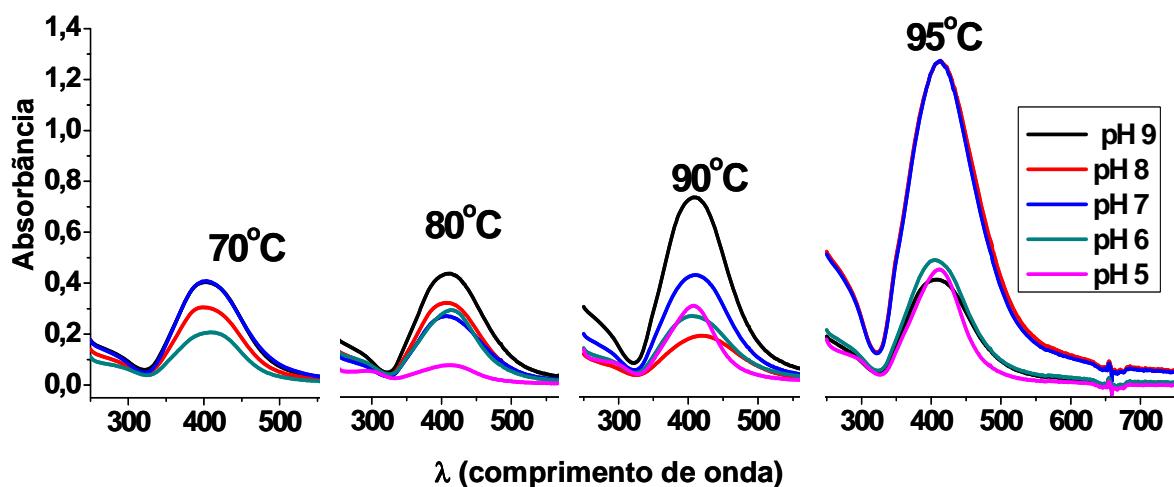


FIGURA 4. 12.: Espectroscopia UV-vis das 20 amostras de colóides de prata com suas banda *plasmon* de absorção, obtidas a temperatura ambiente. A coloração da linha indica o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta assinalado com a temperatura o qual o colóide foi preparado.

A banda *plasmon* de absorção que caracteriza a formação das nanopartículas de prata também pode avaliar qualitativamente o rendimento da reação. Essa análise não tem status de quantitativa porque a intensidade e largura da banda podem ser influenciadas não só pelo número de partículas, mas também pelo tamanho das partículas, pH e intensidade iônica. A análise dos dados da titulação condutométrica confirma que estes parâmetros são diferentes para cada uma das amostras, isso faz com que os dados da banda *plasmon* de absorção da figura 4.12 sejam utilizados para avaliar qualitativamente o rendimento da reação. A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de ser executada em laboratórios de forma rápida e reproduzível. Os resultados obtidos por essa técnica qualitativa se aproximam dos resultados de uma técnica quantitativa da titulação condutométrica.

Por outro lado, a determinação da concentração de íons prata na dispersão coloidal é um método indireto de se determinar o rendimento da reação. Dentre os inúmeros métodos de análise quantitativa dos íons prata em solução, a

titulação condutométrica se destaca por ser rápida, exibir alta sensibilidade e ser de baixo custo. As medidas de condutividade servem para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução. A titulação condutométrica consiste na construção de curvas de condutância em função do volume do titulante adicionado. As curvas consistem em regiões lineares antes e depois do ponto final ou ponto de equivalência. As duas partes lineares são extrapoladas para seus pontos de intersecção no ponto final. Assim como em outras titulações, o ponto final do volume do titulante é usado para calcular a concentração do titulado. O método proposto foi aplicado com sucesso na determinação de íons prata na solução coloidal no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo os resultados encontrados concordantes com aqueles resultados informados na análise qualitativa por espectroscopia de UV-vis. Nos estudos de adição e recuperação do analito em 3 amostras, os resultados mostraram que as recuperações de íons prata poder variar de 98 a 99%. A adição do titulante $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ no colóide promove a diminuição da condutância até o ponto de equivalência, a titulação envolve a precipitação dos íons Cl^- com Ag^+ , formando o precipitado de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ (Fig. 4.13, 4.14 e eq. 4.4), que possui baixa solubilidade ($1,1 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$). Devido à maior condutividade iônica dos íons Ag^+ frente aos ion Na^+ , o primeiro ramo da curva condutométrica possuiu um coeficiente angular negativo (Figura 4.14). Após o ponto de equivalência, à medida que são adicionados volumes crescentes da solução do titulante, há um aumento pronunciado da condutância em função do excesso de volume da solução de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ adicionado. O aumento das concentrações dos íons Cl^- e Na^+ na dispersão colóidal resulta em uma curva condutométrica com coeficiente angular positivo. Era esperado que o segundo ramo da curva condutométrica possuísse um coeficiente angular menor do que a observada experimentalmente.



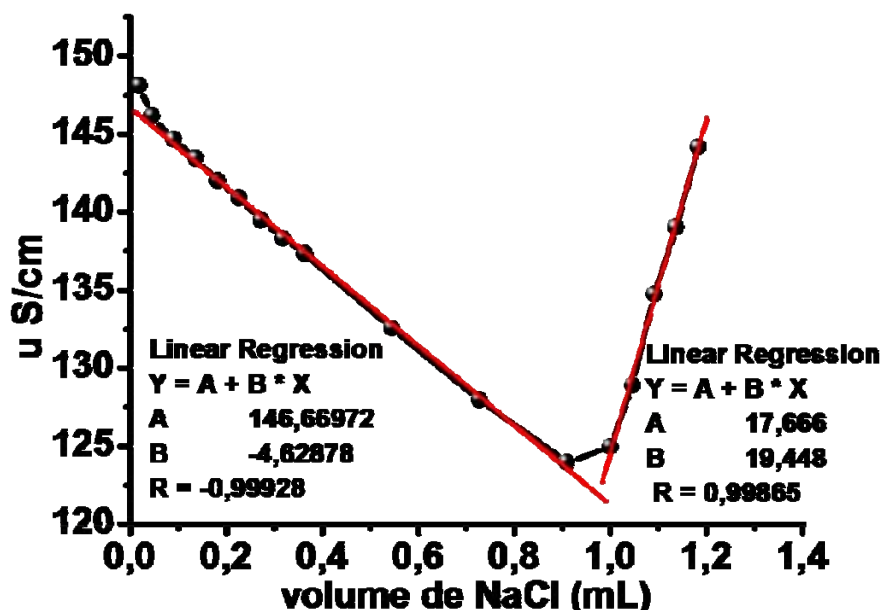


FIGURA 4. 13.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante NaCl $10,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ solução padrão AgNO_3 . Observe os diferentes coeficientes angular do segundo ramo da curva de titulação

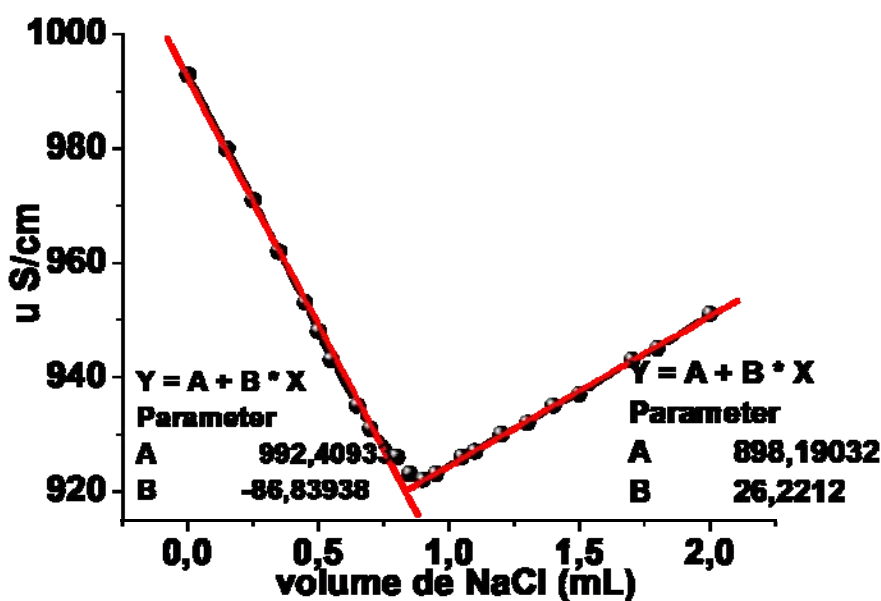


FIGURA 4. 14.: Curva característica da titulação condutométrica com titulante NaCl $10,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e titulado, amostra 8OpH5 Observe os diferentes coeficientes angular do segundo ramo da curva de titulação

O coeficiente angular do segundo ramo da curva da titulação é menor para o sistema onde se utiliza o titulante NaCl e titulado AgNO_3 (Fig.4.13)(solução padrão) do que para o sistema que utiliza o titulante NaCl e titulado colóide de

prata (Fig.4.14). Provavelmente, a medida que os íons cloreto vão sendo adicionados ao colóide solução, depois do ponto de equivalência, os íons cloretos aderem à superfície das partículas de prata metálicas e, conseqüentemente, diminuindo a inclinação do segundo ramo da curva de titulação, isso ocorre porque os íons adsorvidos a superfície das nanopartículas não contribuem com a condutividade da solução.

O resultado do rendimento da reação, ou taxa de conversão de íons prata em prata metálica, são mostradas na figura 4.15. No mesmo gráfico, a barra à esquerda indica a concentração de íons prata restante na dispersão coloidal. Pode-se observar que as amostras preparada em pH 7, 8 e 9 apresentam valores de taxa de conversão muito próximos, pois as concentrações de Cit⁻³ são próximas. Entre os pH >5 e pH <7 os valores da taxa de conversão se apresentam em média valores entre 0,35 e 0,15. Isso ocorre porque a concentração da espécie redutora é diminuída de 0,8 a 0,06 para esse intervalo.

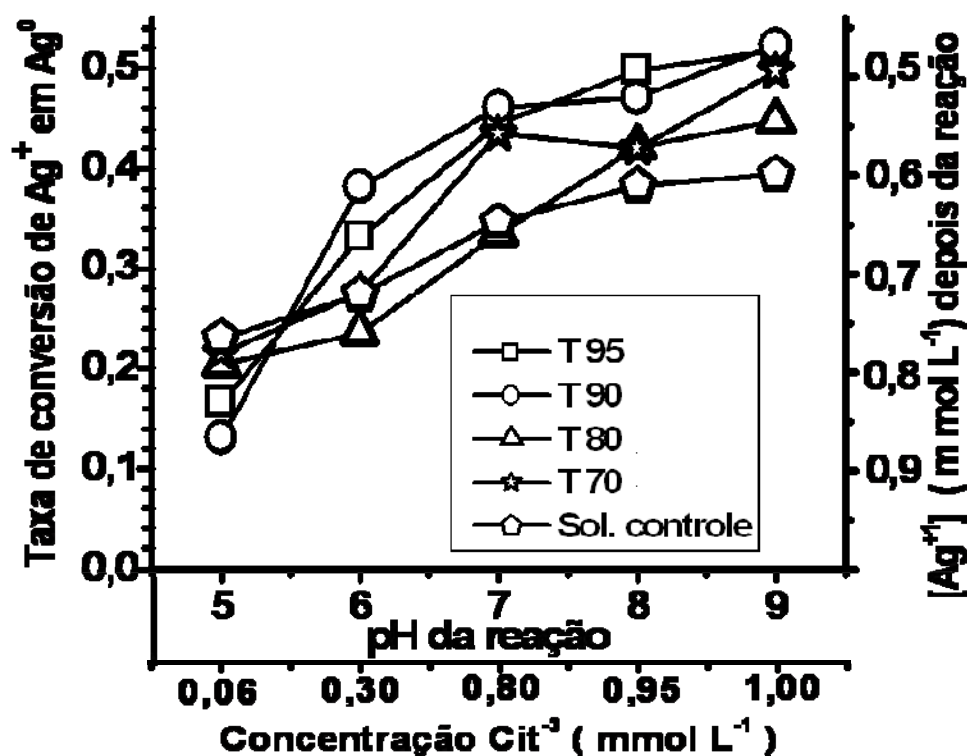


FIGURA 4. 15.:Gráfico “taxa de conversão versus pH” para as vinte amostras da tabela 4.01. A barra direita do gráfico esta a concentração de íons prata presente no colóide

A diminuição do pH foi acompanhada pela queda da taxa de conversão neste intervalo, o que tem sua origem nas diferentes reatividades das espécies H_3Cit , H_2Cit^{-1} , H_1Cit^{-2} e Cit^{-3} da molécula do citrato. Como já discutido, a espécie Cit^{-3} é mais reativa entre as demais espécies da molécula do citrato.

Observa-se similaridade entre resultados de tamanho médio das partículas, desvio padrão do tamanho, tempo de reação e taxa de conversão para os valores de pH 7,8 e 9. Todos estes parâmetros são conseqüências da concentração da espécie redutora (Cit^{-3}) que por sua vez é influenciada pelo pH da solução. Quanto maior a concentração da espécie redutora maior a taxa de conversão. Os valores muito próximos de taxa de conversão quando se analisa em um pH fixo, se deve ao fato de que a temperatura possui pequena influência no resultados da reação quando comparado com a influência do pH.

4.1.5. Formação de novos núcleos e crescimento das partículas a temperatura ambiente

A baixa estabilidade de colóides de prata, preparado pelo método do citrato, são constantemente relatados na literatura ⁶⁵. Essa baixa estabilidade é relatada como o resultado do aumento do tamanho médio das partículas e posterior sedimentação. As vinte amostras obtidas pelo método do citrato foram monitoradas quanto a intensidade da coloração do colóide com o intuito de verificar o crescimento das nanopartículas. Na figura 4.16 pode-se observar no item “a” as imagens dos colóides recém preparados, no item “b” as imagens dos colóides após sete dias , no item “c” a imagens dos colóides após quinze dias. Nessa mesma seqüência são mostradas as bandas *plasmon* de absorção obtidas por espectroscopia de absorção no UV-vis.

Verifica-se pelas imagens que a coloração ficou mais intensa com o passar do tempo de estocagem para grande parte das amostras, a tonalidade amarelo/âmbar cedeu lugar a tonalidade marrom claro a marrom escuro, essa

coloração marrom é característico da formação de hidróxido de prata (Fig. 4.15). A banda *plasmon* de absorção das amostras apresentou um aumento na intensidade de absorção (Fig.4.16).

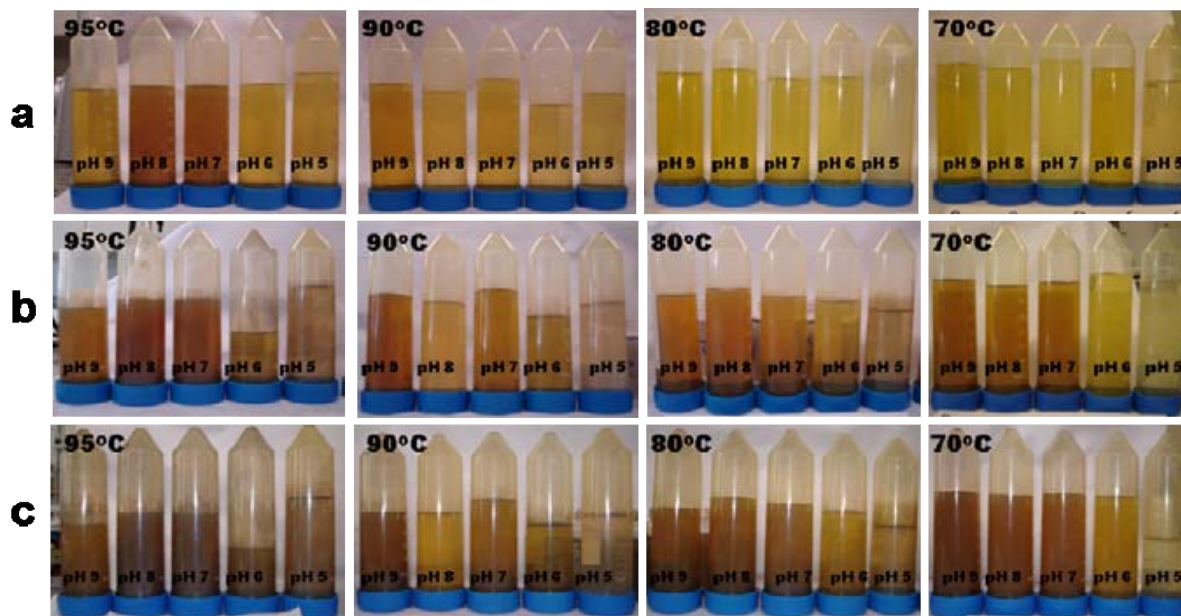


FIGURA 4. 16.:Imagens das vinte amostras de colóide de prata obtidas pelo Método do Citrato. As amostras estão indicadas com o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura na qual o colóide foi preparado. Os itens alfabéticos indicam a idade do colóide a) 1 dia, b) 7 dias e c) 15 dias

A mudança de tonalidade e o aumento da intensidade de absorção foram acompanhados pela formação de um pequeno precipitado de coloração marrom escuro a preto devido a formação do hidróxido de prata.

Observa-se na figura 4.15 um aumento, com o passar de quinze dias de estocagem, na intensidade da coloração e também um aumento na intensidade de absorção da banda *plasmon* (Fig.4.16) das vinte amostras listadas na tabela 4.01 e todas as amostras. Tanto a modificação da coloração quanto o da intensidade de absorção das suspensões coloidais também tem como consequência o aumento da densidade de núcleos na solução e também o aumento no tamanho final das nanopartículas. O aumento na densidade de núcleos formados, ou seja, aumento no número de nanopartículas de prata na solução é um indicativo de que a reação de redução dos íons prata pela molécula de citrato também ocorre

em temperatura ambiente, contudo em menor velocidade do que aquela observada em reações realizadas nas temperaturas entre 70 a 95°C. Em uma análise mais detalhada, pode-se perceber que a intensidade de absorção das amostras, preparadas em um mesmo pH e temperaturas diferentes, inicialmente apresentam valores diferentes em 1,0 de absorbância, mas a medida que o tempo passa os valores se aproximam. Podemos observar que a intensidade de absorção das quatro amostras preparadas em pH 9 e temperaturas de 70, 80, 90 e 95°C apresentam valores diferentes logo após o colóide ser retirado do aquecimento, mas depois de quinze dias armazenado a temperatura ambiente apresentaram valores de intensidade de absorção muito próximos.

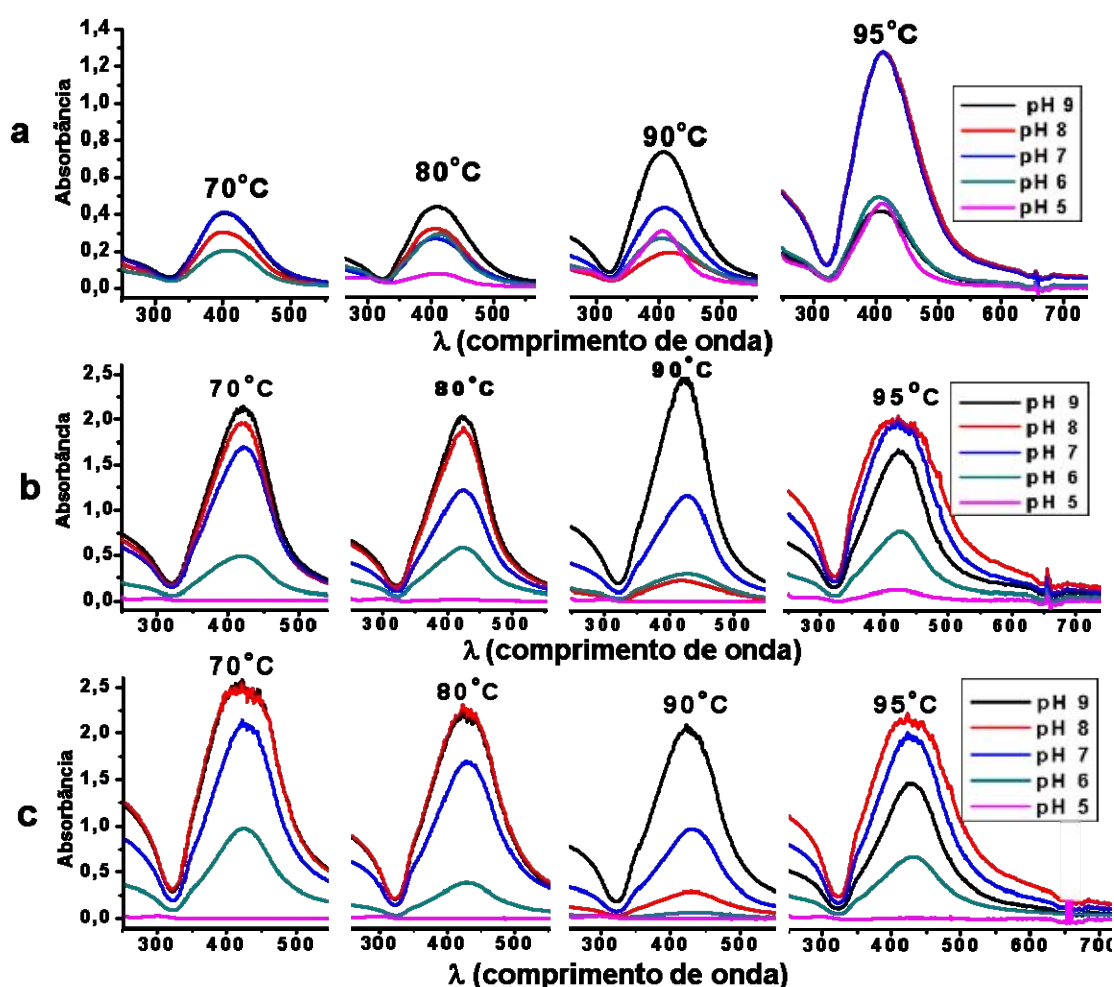


FIGURA 4. 17.:Espectroscopia UV-vis das 20 amostras de colóides de prata com suas banda *plasmon* de absorção, obtidas a temperatura ambiente. A coloração da linha indica o pH no qual foi processada a reação. As amostras foram reunidas em quatro grupos, cada grupo esta indicado com a temperatura na qual o colóide foi preparado. Os itens alfabéticos indicam a idade do colóide a) 1 dia, b) 7 dias e c) 15 dias

Outro dado importante que deve ser discutido, é a diminuição da intensidade de absorção das amostras preparadas em pH 5 no decorrer de quinze dias. Isto ocorre devido ao crescimento e precipitação das nanopartículas no colóide. As amostras preparadas em pH 5 possuem nanopartículas, no entanto estas se encontram precipitadas ou aderidas a parede do frasco, fazendo com que não se observe a banda de absorção. A presença das partículas pode ser confirmada pela tonalidade amarelo/marrom no frasco das quatro amostras (Fig.4.16) e pelos resultados de titulação condutométrica que indicam taxas de conversão em torno de vinte por cento (Fig.4.15).

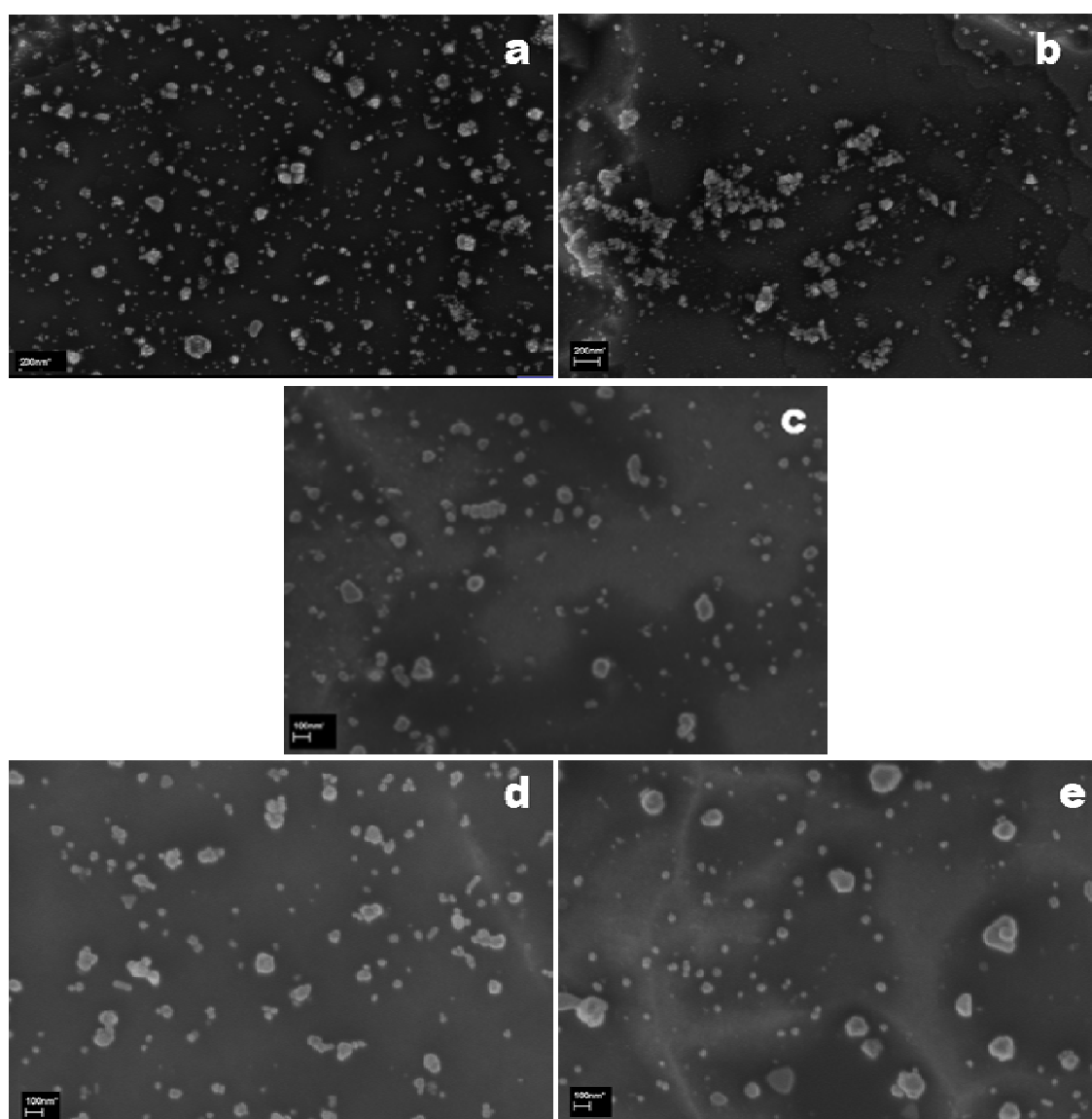


FIGURA 4. 18.:imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 95oC em diferentes valores de pH depois de 15 dias a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5

A imagens de microscopia das amostras preparadas a temperatura de 70 e 95°C e em pH 5, 6, 7, 8 e 9 depois de quinze dias de armazenamento estão mostradas nas Figuras 4.18 e 4.19. O tamanho médio das partículas apresentam uma distribuição bimodal. As partículas de maior tamanho são aquelas formadas sob aquecimento, no período de quinze dias de armazenamento essas partículas cresceram. As partículas de menor tamanho foram formadas durante o período de armazenagem, a formação destas partículas é responsável pelo aumento da intensidade de absorção observado em todas as amostras da tabela 4.01.

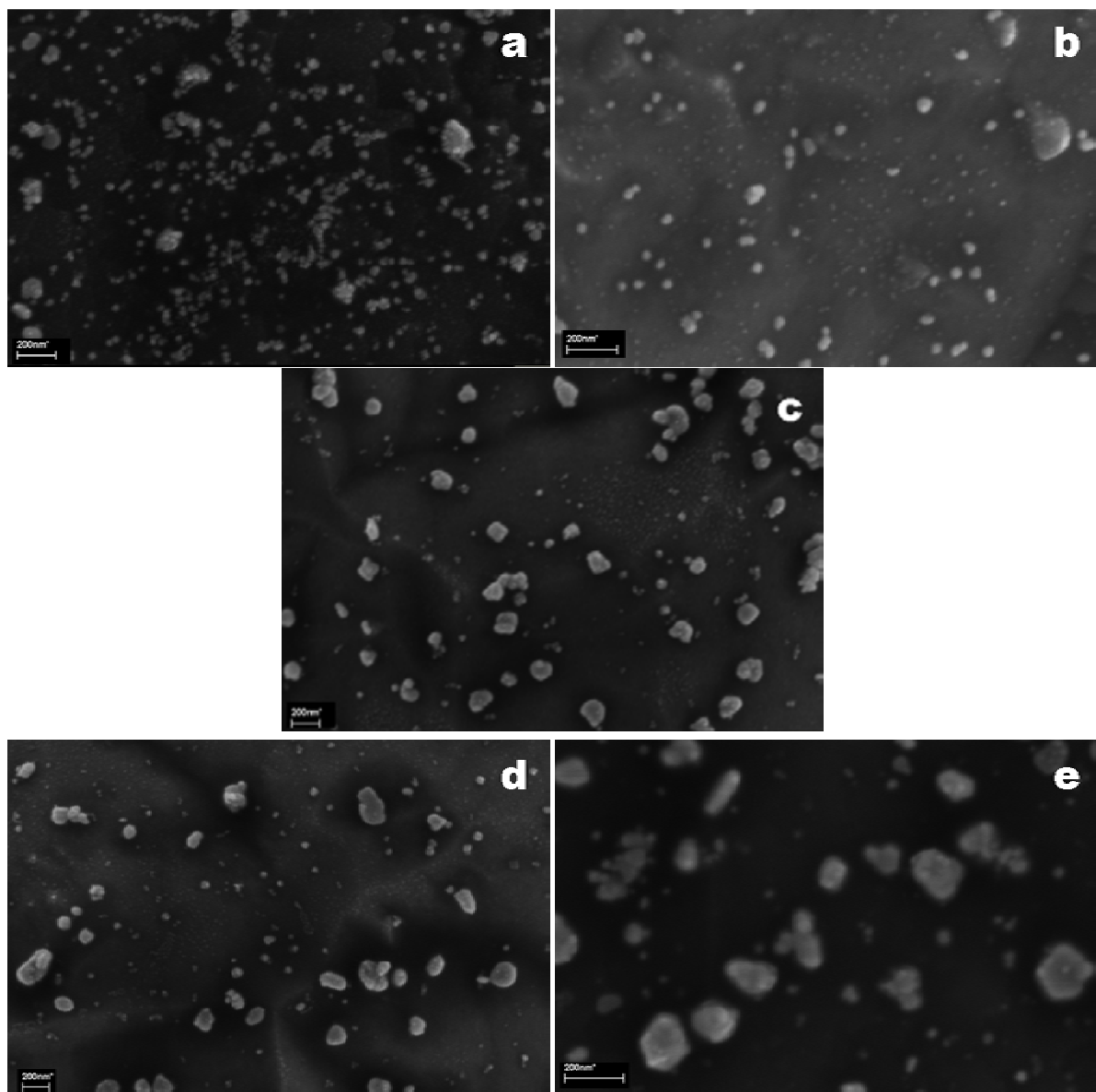


FIGURA 4. 19.: imagens de MEV das dispersões coloidais de prata preparados em 70oC em diferentes valores de pH depois de 15 dias a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5

Para melhor entender a cinética de redução dos íons prata a temperatura ambiente foram preparadas cinco soluções, com as concentrações de nitrato de prata e citrato e sódio iguais as das amostras dos estudos iniciais, elas foram chamadas de “solução controle”. As soluções tiveram seus pH ajustados em 5, 6, 7, 8 e 9. Essas soluções foram armazenadas a temperatura ambiente e caracterizadas nos tempos 1, 7, 11 e 15 dias.

A figura 4.20 mostra as cinco amostras da solução controle em quatro diferentes tempos de armazenamento, foi possível observar um aumento na tonalidade marrom a medida que o tempo de armazenamento aumenta de 1 a 15 dias. A intensidade da coloração e os dados da intensidade de absorção confirmam que a formação de hidróxido de prata e também das nanopartículas metálicas durante o tempo de armazenamento, pois a taxa de conversão aumenta gradualmente no transcorrer do tempo sob condições de temperatura ambiente. A tonalidade das quatro amostra apresentadas na Figura 4.20 apresentam diferenças nas tonalidades após quinze dias de armazenamento, sendo a mais tênue observada em pH 5 e a mais intensa em pH 9, esse fato é mais um indicativo da formação de hidróxido de prata. As partículas formadas nestas amostras reforçam a hipótese de que o aumento da intensidade de absorção mostradas na Figura 4.17 também é o resultado da formação das partículas a temperatura ambiente. A tonalidade mais forte em pH 9 reforça a proposta da maior reatividade da espécie Cit^{3-} da molécula do citrato.

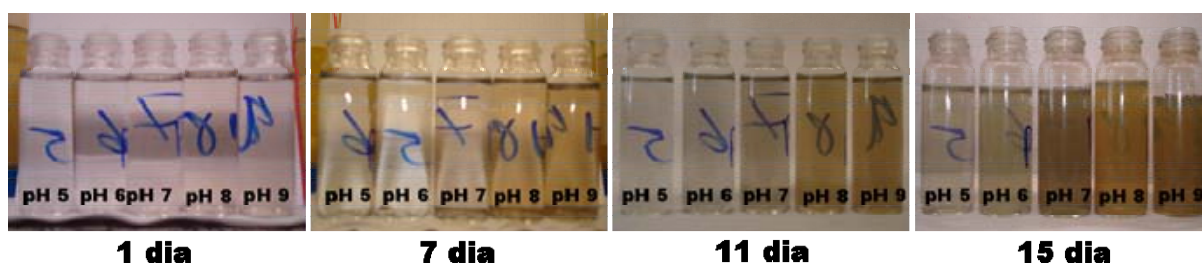


FIGURA 4. 20.: Imagens das cinco amostras, armazenadas a temperatura ambiente, mostram o aumento da intensidade da coloração no decorrer de quinze. As cinco amostras aparecem quatro vezes, cada uma das vezes esta indicada à idade da solução.

Os dados da espectroscopia no UV-vis da figura 4.18 confirmam a formação de nanopartículas prata nos tempos onze e quinze dias. Observa-se que a elevação da intensidade de absorção da banda *plasmon* é acompanhada pelo aumento da intensidade da coloração e da taxa de conversão (Fig. 4.21 e 4.15). A intensidade da banda também sofre influência do pH, pois quanto maior o pH maior a intensidade de absorção. A amostra de controle com valor de pH 9 no tempo quinze dias de armazenamento forma um maior número de partículas que a solução com pH 5, o que é comprovado pela diferença entre as intensidades de absorção entre esses pH (Fig. 4.21).

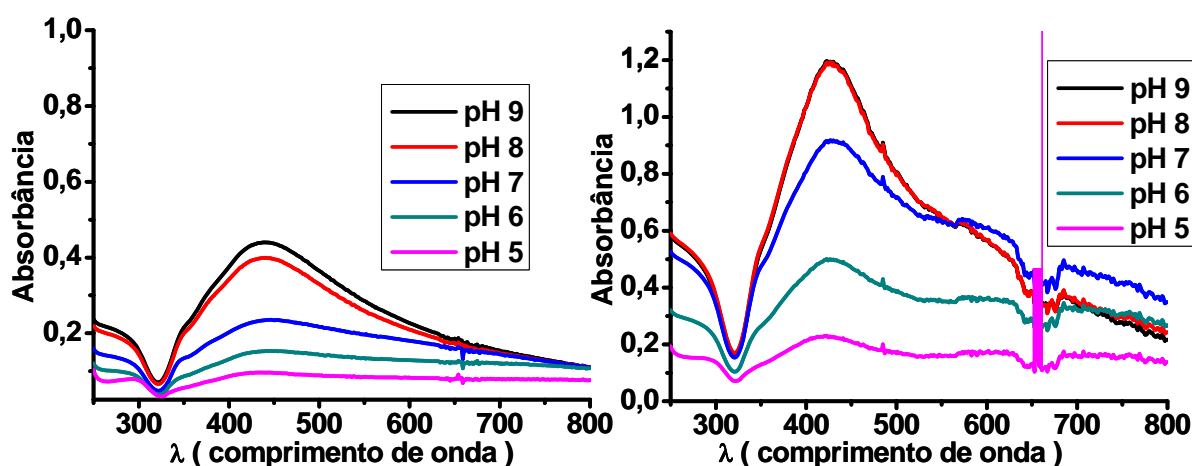


FIGURA 4. 21.:Espectroscopia UV-vis das cinco amostras nos tempos onze e quinze dias de armazenamento. A coloração da linha indica o pH da solução.

As imagens da figura 4.22 mostram as microscopia das partículas formadas em temperatura ambiente em diferentes pH depois de quinze dias. Para pH 5, foram constatadas partículas de 150 nm e para pH 9 partículas de 60 nm. O tamanho médio das partículas segue sempre a tendência de que quanto maior o pH menor o tamanho das partículas formadas.

Foram realizadas análises de difração de raios X das amostras da solução controle depois de quinze dias de armazenamento. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, com a presença dos picos característicos da estrutura cúbica de face centrada da prata de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 04-0783 (Fig. 4.23).

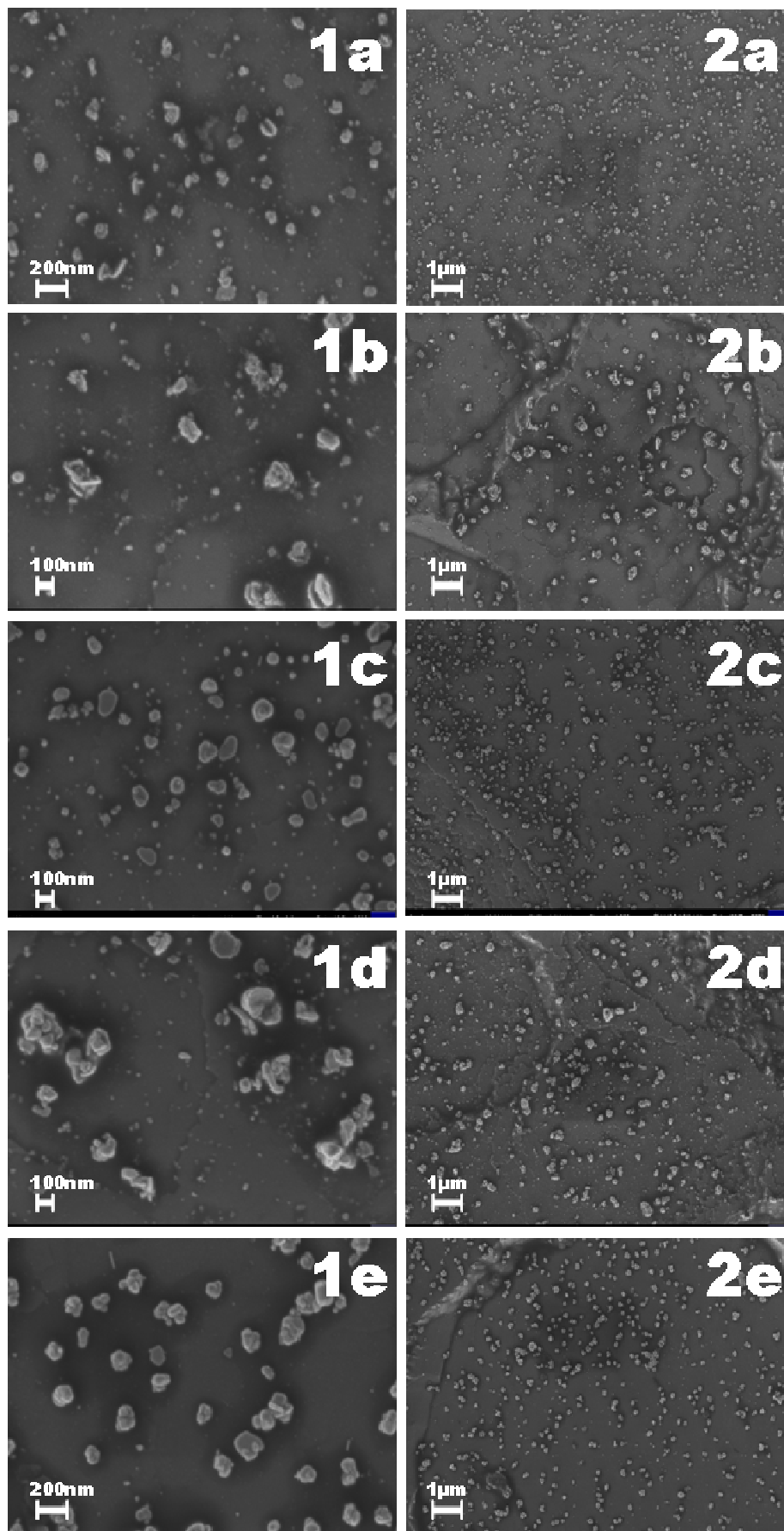


FIGURA 4. 22.: Imagens de MEV das dispersões coloidais de prata formadas a temperatura ambiente em diferentes valores de pH a) pH 9, b) pH 8, c) pH 7, d) pH 6 e e) pH 5

Os dados de raios X das amostras sintetizadas em temperatura ambiente mostraram que as nanopartículas de prata formadas apresentam a mesma estrutura cristalina daquelas formadas nas temperaturas entre 70 e 95°C. Como as sínteses em temperaturas elevadas são interrompidas assim que a coloração amarela surge, resfriando-as rapidamente, as nanopartículas presentes na solução servem de semente para o crescimento de partículas de maior diâmetro, pois ainda resta na solução íons prata remanescente da reação. Nesta condição, os íons na solução possibilitam que as nanopartículas já formadas cresçam, mesmo em temperatura ambiente.

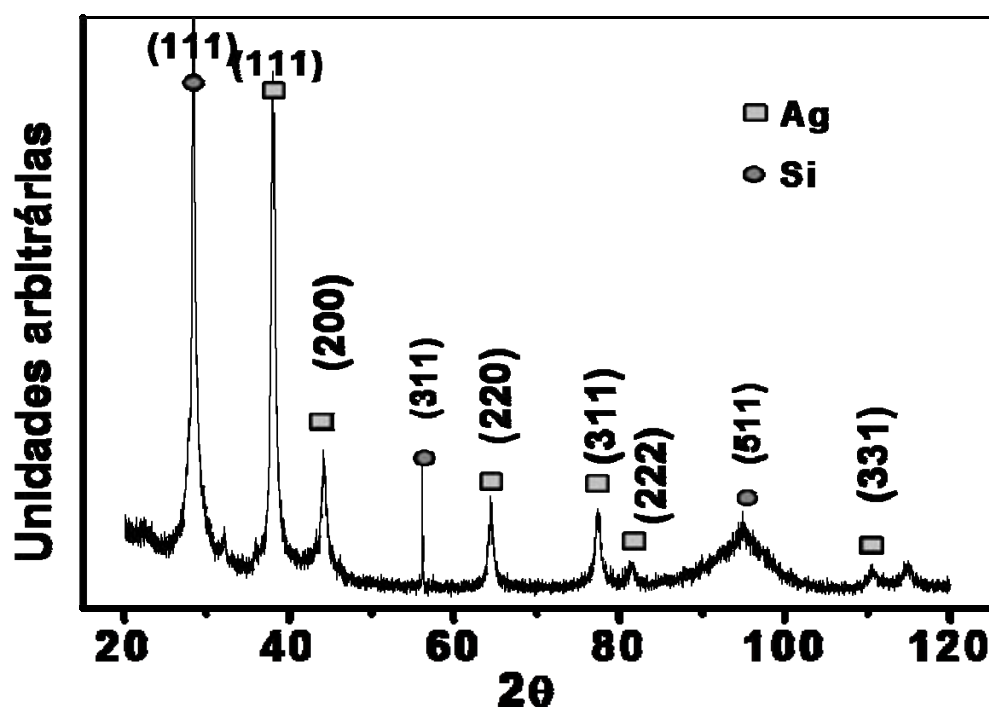


FIGURA 4. 23.:Difratograma de raios X das nanopartículas de prata da amostra “solução controle pH9”em substrato de silício.

Uma análise das vinte amostras permite afirmar que há duas classes de partículas de prata. A primeira refere-se às nanopartículas produzidas sob aquecimento e a segunda classe, denominada de “novas partículas”, são formadas sob temperatura ambiente, como pode-se observar nas imagens das figuras 4.19 e 4.20. Os dados da solução controle como coloração, intensidade de absorção e o tempo confirmam que a formação das “novas partículas” não depende das partículas já presentes no colóide.

4.1.6 Influência do tempo de reação nas características das partículas

Foi observado que a coloração e a tonalidade das amostras 90pH8 se alteram durante o tempo de aquecimento. A alíquota recolhida após oito minutos de reação apresentou uma coloração amarela com tonalidade bem clara (Fig.4.24), que foi se intensificando a medida que o tempo foi transcorrendo até atingir dezesseis minutos. A partir desse instante, foi possível notar o início da opalescência da dispersão coloidal e a mudança gradativa da coloração amarela para uma coloração palha até o tempo de sessenta minutos (Fig. 4.24).



FIGURA 4. 24.:Imagens dispersões coloidais de prata nos tempos de aquecimento entre oito minutos a sessenta minutos da reação 90pH8. As amostras estão indicadas com um número que corresponde o tempo em minutos no qual esta alíquota foi retirada da reação sob aquecimento e resfriada a temperatura ambiente.

Os espectros de absorção no UV-vis das alíquotas da reação 90pH8 recolhidas no transcorrer do tempo em aquecimento apresentaram uma banda *plasmon* de absorção com máximo de absorção em 426 nm. Observou-se um aumento gradativo da intensidade de absorção da banda *plasmon* nas alíquotas recolhidas nos tempos crescentes de aquecimento (Fig.4.25 e 4.26). Para melhor visualizar o aumento da intensidade de absorção foram realizadas diluições das alíquotas entre os tempos trinta a sessenta minutos (Fig.25 item b). A diluição consistiu em adicionar 2 mL do colóide na cubeta de quartzo e completar o volume até atingir 5 mL. Assim o gráfico da “intensidade de absorção *versus* o tempo de reação” mostrado na da Figura 4.26 apresenta uma quebra de continuidade no tempo entre vinte cinco a trinta minutos, a partir desta quebra os

valores de absorvância foram corrigidos. O valor de absorvância do ponto no tempo de trinta minutos na Figura 4.26 é calculado pela seguinte formula;

$$A_{30}^* = A_{25} + (A_{25} - A_{20}) \quad \text{Eq. 3.06}$$

onde A_{30}^* é o valor a absorvância calculada para alíquota recolhida no tempo trinta minutos mostrada na Figura 4.26, os demais símbolos representam o valor absorvância das alíquotas de vinte a vinte cinco minutos, o sub escrito indica o tempo de reação da alíquota. Os pontos entre trinta e cinco a sessenta minutos que aparecem no gráfico da Figura 4.26 foram calculados utilizando a Eq.3.06.

$$A_n^* = A_{30}^* + (A_{30} - A_n) \quad \text{Eq. 3.06}$$

onde A_n^* é o valor da absorvância calculada da alíquota retirada no tempo “n” mostrado na Figura 4.26, A_{30} é o valor da absorvância da alíquota diluída mostrada no espectro da Figura 4.25 item b, A_n é o valor da absorvância de uma amostra no tempo “n” da Figura 4.25 item b.

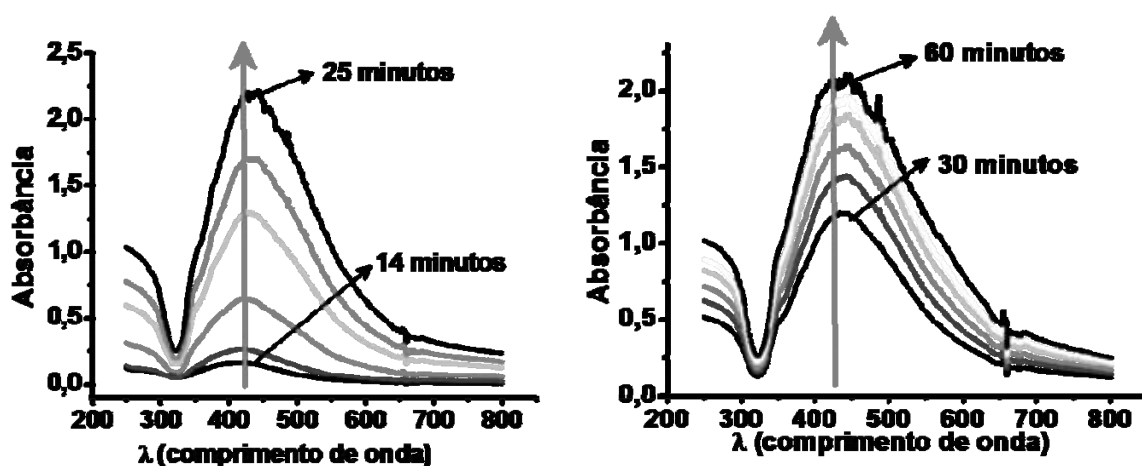


FIGURA 4. 25.:Espectroscopia UV-vis das alíquotas recolhidas no tempo de reação entre 8 a 60 minutos. a) alíquotas recolhidas entre os tempos de reação 8 a 25 minutos, b) alíquotas recolhidas entre os tempos de reação de 30 a 60 minutos que foram diluídas em 250%.

A intensidade de absorção da banda *plasmon* versus o tempo de aquecimento é mostrado na Figura 4.26, onde é possível observar um aumento gradativo do tamanho de partícula em função do tempo, mas com uma tendência a um valor constante após 50 minutos.

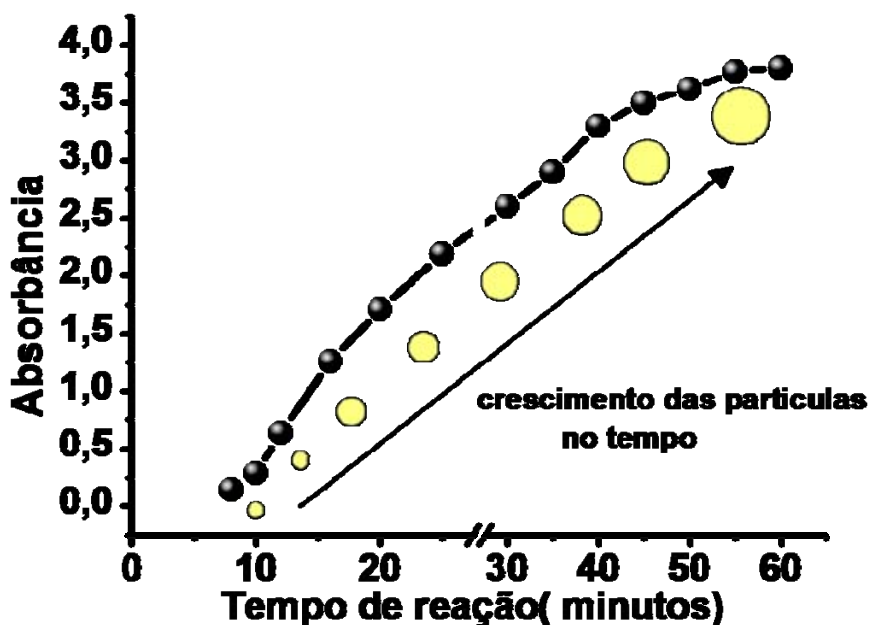


FIGURA 4. 26.:Gráfico de acompanhamento on-line da intensidade do máximo de absorção a 425 nm por espectroscopia de absorção UV-vis da reação 90pH9. Depois do tempo vinte e oito minutos os valores não são reais, a partir deste ponto foi considerado apenas a diferença das intensidades de absorção das bandas plasmon descritas na Figura 4.25. Ilustração do crescimento das partículas no tempo.

O comportamento da curva de intensidade de absorção da banda plasmon no gráfico da Figura 4.26 está diretamente relacionada com a taxa de conversão de íons prata a prata metálica. A medida que os íons em solução são consumidos a intensidade da banda *plasmon* aumenta até o ponto onde os íons em solução são totalmente consumidos, chegando a um valor de tamanho de partícula constante, como representado pelo valor estacionário na intensidade da banda *plasmon*. Essa hipótese pode ser confirmada pelo gráfico taxa de conversão versus tempo de reação mostrado na Figura 4.27. Nesse gráfico a curva possui um comportamento semelhante a curva do gráfico da Figura 4.26.

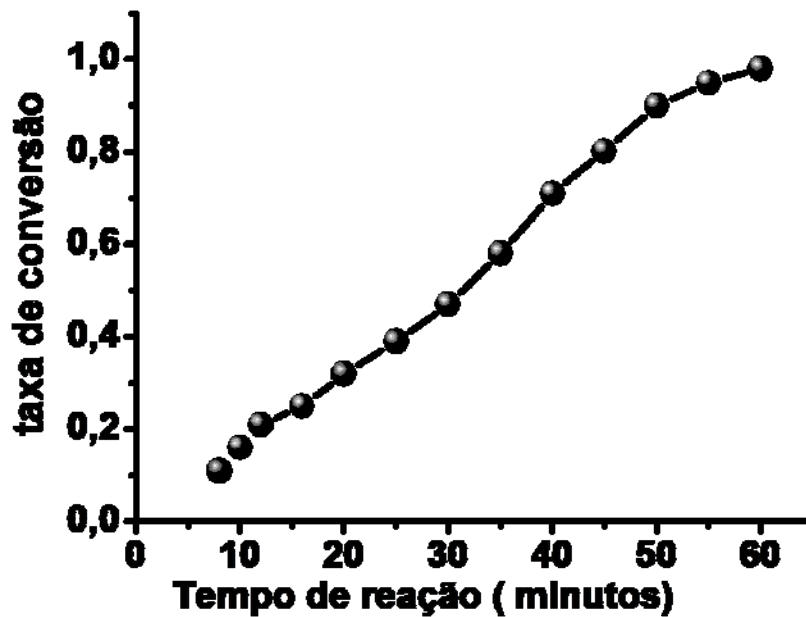


FIGURA 4. 27.:Gráfico “taxa de conversão versus pH” para as vinte amostras da tabela 4.01. A barra direita do gráfico esta a concentração de íons prata presente no colóide.

O tempo de aquecimento da dispersão coloidal é um fator determinante no tamanho das partículas. Quanto maior o tempo de reação maior será o tamanho médio e também maior o desvio padrão. Na Figura 4.28 observam-se partículas com tamanho médio de 20 a 84 nm nos tempos de reação de 12 a 60 minutos respectivamente. O tamanho médio das partículas na dispersão coloidal aumenta com o aumento do tempo de reação. A alíquota recolhida em doze minutos de aquecimento possui partículas com tamanho médio de 20nm e a alíquota recolhida em sessenta minutos partículas de 84 nm (Fig.4.27). O comportamento do tamanho da partícula com o tempo de reação possui similaridades com o efeito do pH, pois o valor do pH influi no tempo de reação. Observa-se que quanto menor o pH maior o tempo de reação e maior o tamanho das partículas formadas

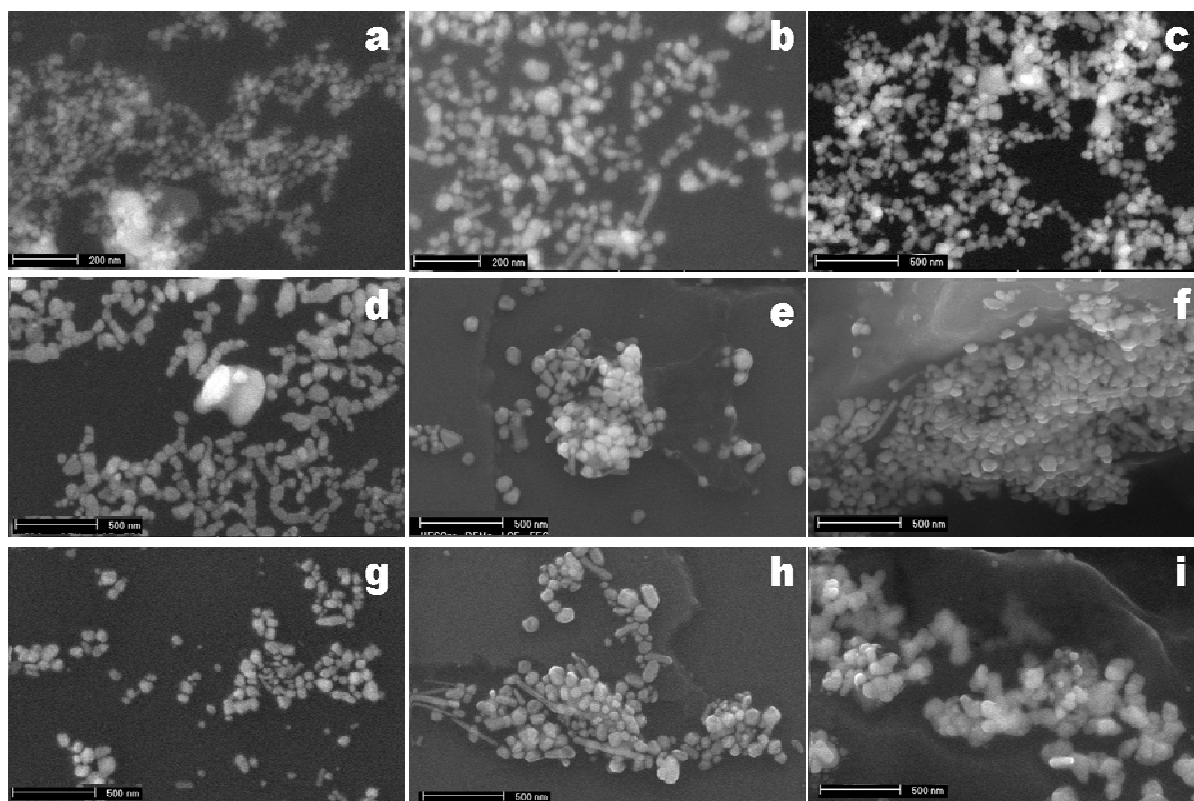


FIGURA 4. 28.:Imagens de MEV das dispersões coloidais de prata nos diferentes tempos de aquecimento e tamanho médio a) 12 minuto-20 nm, b) 16 minutos-26nm, c) 20 minutos-32nm, d) 25 minutos-39nm, e) 30 minutos- 44nm, f) 35 minutos-51 nm, g) 40 minutos- 58nm, h) 50 minutos- 66nm e i) 60 minutos-84nm.

4.1.6. Modelo para o crescimento das nanopartículas

Para entender o efeito do pH nos processos de supersaturação, nucleação e crescimento e a influência deste no tamanho e dispersão das nanopartículas pode-se utilizar o modelo proposto por LaMer e Dinegar, inicialmente proposto para nucleação homogênea onde as partículas são monodispersas. Esse modelo se apresenta como mais adequado para entender o processo de formação de partículas e a influência do pH e da temperatura no tamanho final das nanopartículas e da dispersão de tamanho em torno da média. As partículas obtidas pelo método do citrato possuem desvios padrão no tamanho que variam com o pH da reação. Mesmo nas condições em que o desvio padrão é pequeno, em torno de 6 para partículas de tamanho médio de 19 nm, as partículas não podem ser consideradas monodispersas. Além do que, esse modelo foi

constituído para reações onde a taxa de conversão é completa. Este modelo mostra que a geração de saturação ou o número de núcleos do meio reacional é o resultado direto das condições a que foi submetida à reação.

Essa fase é a força motriz para o controle do número de partículas que é equivalente ao controle do tamanho das partículas e o desvio padrão do tamanho. Para a compreensão dos processos saturação, nucleação e crescimento, foi construído um modelo que se assemelha muito com o proposto por LaMer e Dinegar. A vantagem do modelo proposto no trabalho foi um melhor entendimento do efeito concentração do agente redutor sobre a taxa de conversão e tamanho final da nanopartículas (Fig 4.29). Na figura 1.11 está ilustrado as três fases de formação das nanopartículas para o modelo LaMer e Dinegar. As regiões I, II e III representam estágios de supersaturação, nucleação e crescimento, respectivamente. O primeiro estágio da reação é igual para os dois modelos. Quando uma supersaturação é criada na solução pela redução dos íons metálicos por moléculas de citrato, há uma tendência de esses átomos reduzidos diminuírem a área superficial. A supersaturação leva a união dos átomos reduzidos e a formação de *clusters* que crescem aumentando o número de átomos até adquirir o status de partícula. Para o modelo de LaMer e Dinegar, os núcleos crescem de modo uniforme através da difusão de solutos da solução para a sua superfície, até que as condições de equilíbrio (C_{∞}) sejam atingidas. Porém no modelo proposto, construído com base nos resultados da síntese de nanopartículas de prata obtidas pelo método do citrato, mostram que a condição de equilíbrio não é atingida. Pois a taxa de conversão de íons prata em prata metálica não ultrapassa os 55%. Isso acarreta na coexistência dos processos de nucleação e crescimento durante um longo tempo que o colóide é estocado. No modelo proposto é observado que logo após o início da nucleação a curva de concentração sofre uma inflexão, devido à retirada do colóide do aquecimento diminuindo a velocidade de saturação que é gerada pela redução dos íons prata a prata metálica. A figura 4.29 ilustra a inflexão da curva de densidade de núcleos,

ocasionada pela retirada da dispersão coloidal do aquecimento. O tempo no qual o colóide foi retirado do aquecimento está ilustrado pela estrela de cor vermelha para o colóide preparado em pH 9 e uma estrela preta para o colóide em pH 6, e o tempo em que o colóide é estocado a temperatura ambiente também está indicado pelas estrelas na figura 4.29. É possível observar que o colóide ainda não atingiu as condições de equilíbrio, e assim os processos de nucleação e crescimento devem coexistir, o que explica o aumento no número de partículas para as amostras da tabela 4.01 e as cinco amostras da solução padrão.

Na figura 4.29 está ilustrado a influência do pH sobre o processo de saturação. É o valor do pH que determina a concentração da espécie Cit^{-3} do citrato, estas espécies são responsáveis pela redução do íons prata e são estes átomos reduzidos de prata que geram a saturação. A reação processada em pH 9 possui maior velocidade de reação, quando comparada a reação em pH 6, pois a concentração das espécies redutoras é maior em pH 9. A reação processada em pH elevado forma rapidamente um grande número de núcleos que crescem e formam partículas de tamanhos reduzidos. Nessas condições a tonalidade amarelo/âmbar aparece rapidamente. A reação processada em pH 6 forma um pequeno número de núcleos, há um tempo muito longo até o aparecimento da coloração amarela. As partículas apresentam maiores tamanhos e um grande desvio padrão no tamanho. A dispersão coloidal processada em pH 6 permanece por um tempo prolongado sob forte aquecimento, durante todo esse tempo o processo de nucleação e crescimento coexistem, isso acarreta a formação de partículas maiores que na reação em pH 9. Com isso no colóide preparado em pH 6 haverá um número menor de partícula com grande desvio padrão no tamanho. Observe que o modelo proposto prevê que as dispersões coloidais com o pH 9 possuem supersaturação mais elevada que as dispersões com pH 6 durante o aquecimento e a temperatura ambiente. O efeito desse fenômeno é observado na Figura 4.13, na qual observa-se que em pH 9 a intensidade de

absorção é maior que para o pH 6. A mesma analogia pode ser feita com os valores da taxa de conversão da Figura 4.15.

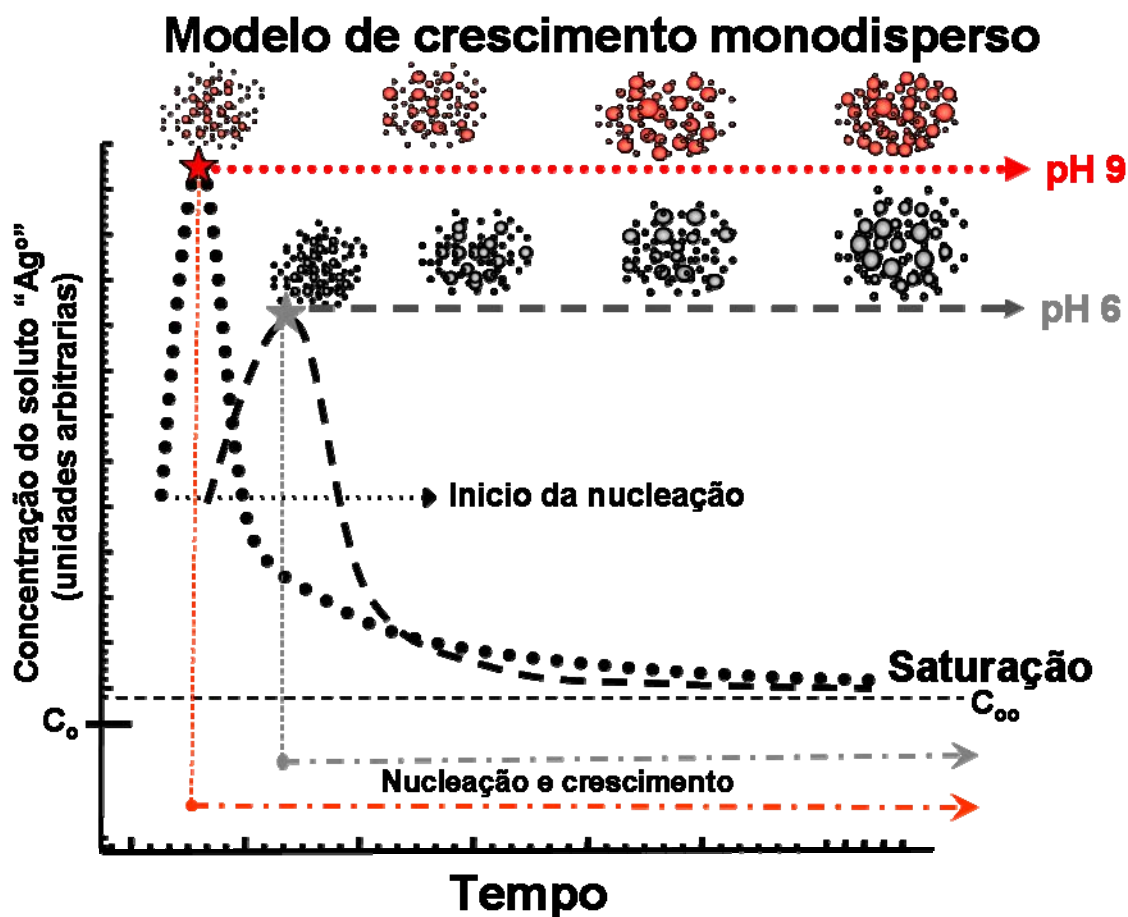
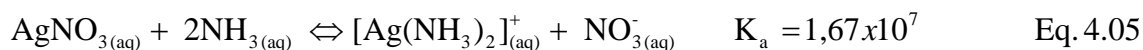


FIGURA 4. 29.:Diagrama esquemático representativo dos estágios de nucleação e crescimento de colóides monodispersos, C_{∞} é a concentração de equilíbrio do soluto e a concentração crítica (supersaturada) situa-se logo acima da linha C_{∞} .

4.1.7. Influência da adição de amônia na estabilidade das Nanopartículas de Prata

Com o objetivo de controlar o tamanho das nanopartículas geradas pelo Método do Citrato, foram adicionados aos colóides 1mL de uma solução aquosa de amônia a 1,4 M a cada 100 mL de colóide de prata com a concentração inicial de 1mmol L^{-1} de AgNO_3 e $3,0\text{mmol L}^{-1}$ de citrato, ainda sob aquecimento e instantes após o aparecimento de uma tonalidade amarelo claro. Este procedimento teve como base a característica da amônia em coordenar

fortemente com os íons de prata (Eq.4.05). Essa coordenação impede que o íon seja reduzido pela espécie Cit^{-3} da molécula do citrato impedindo o processo de supersaturação. O efeito da amônia na formação das partículas foi chamado de “Efeito moderador de crescimento de nanopartículas de prata”.



Para entender melhor esse efeito moderador foram preparadas duas reações chamadas de Reação A e Reação B. Na reação B foi adicionado uma concentração de amônia instantes após o aparecimento da coloração amarelo claro na reação. As reações de formação do colóide foram monitoradas *in situ* por espectroscopia de absorção no UV-vis. O colóide foi caracterizado pela banda *plasmon* característica em 420 nm e também a coloração amarelo âmbar. A **reação A** é a mesma reação mostrada no item 4.1.6. Devido a taxa de conversão estar abaixo de 100% para maioria das alíquotas os fenômenos de nucleação e crescimento ocorrem também a temperatura ambiente, que é confirmado pela alteração da tonalidade que transmuta do amarelo/âmbar a marrom escuro para as amostras no tempo 12, 13, 15 e 17 minutos depois de armazenadas por duas semanas. O valor da intensidade de absorção da banda *plasmon* de absorção dessas amostras aumentam gradativamente com o tempo.

Na dispersão coloidal da **reação B** foi adicionado 1mL de amônia a 1,4 M em 100 mL de colóide no tempo de reação 17 minutos. O acréscimo ocorreu após a confirmação da formação das nanopartículas de prata, que é caracterizada pelo aparecimento de coloração amarelada e pelo aparecimento da *banda plasmon* em 425 nm quando analisadas por espectroscopia de absorção UV-vis. A temperatura da solução foi mantida constante, e as alíquotas foram retiradas durante o tempo. É possível observar pela Figura 4.30 e 4.31 que depois da adição da amônia a cor do colóide não se alterou significativamente. Pelo gráfico da figura 4.30 foi possível observar uma pequena mudança na intensidade de

absorção da banda *plasmon* nos intervalos de 17 a 34 minutos, completando 28 minutos sob aquecimento.

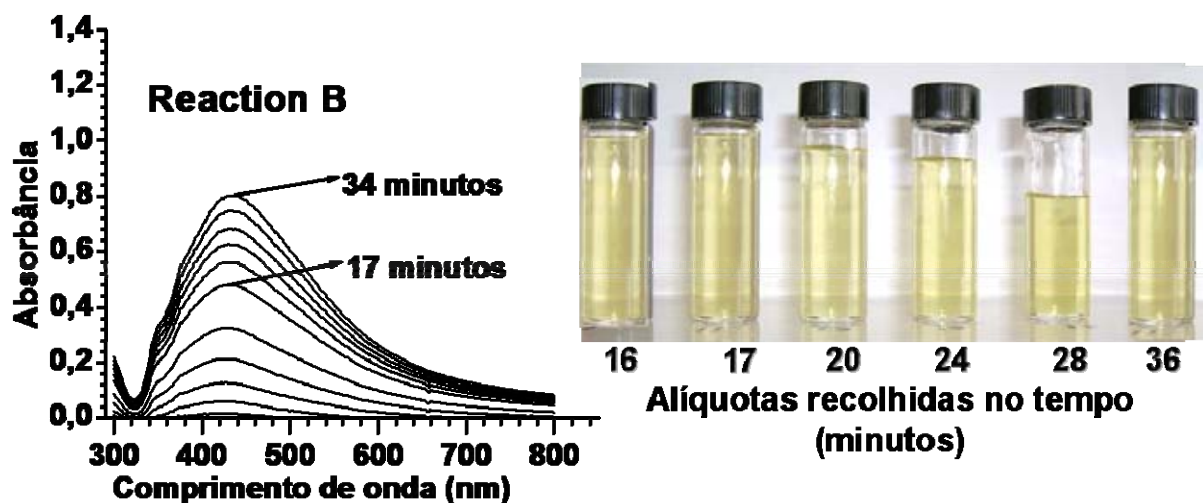


FIGURA 4. 30.: Espectro de UV-Vis *in situ* apresentando a *banda plasmon* característico das nanopartículas de prata da reação B. b) Imagens das alíquotas removidas nos tempos 16,17,20,24,28 e 36,

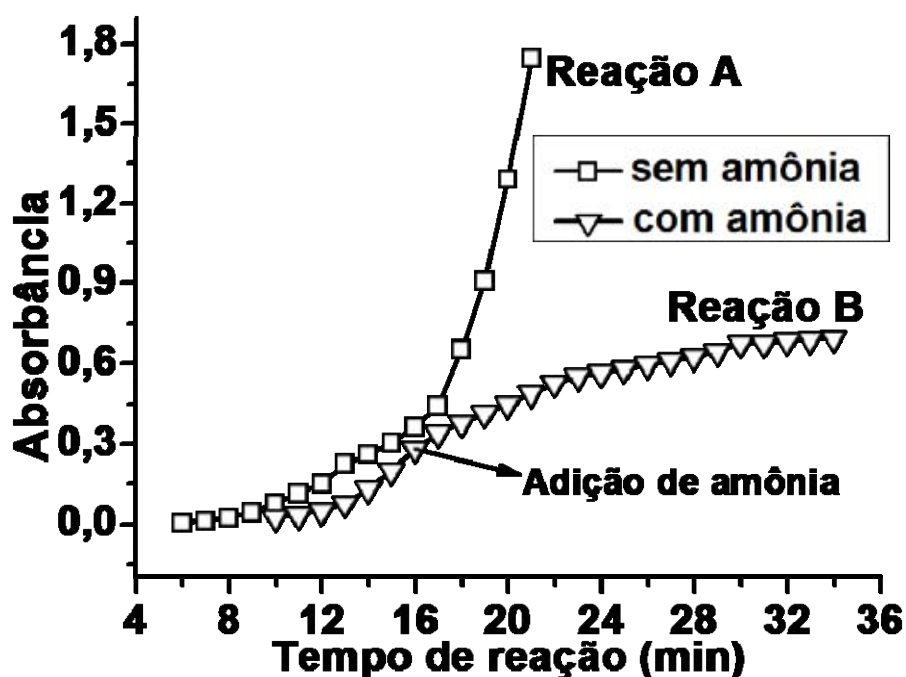


FIGURA 4. 31.:Gráfico de acompanhamento on-line da intensidade do Maximo de absorção a 425 nm por espectroscopia de absorção UV-vis no tempo do colóide preparado pelo método citrato. Ilustrando a reação A sem adição de amônia e a Reação B com amônia.

Este efeito é muito importante, pois a reação processado nas mesmas condições, mas sem adição de amônia perderia estabilidade em 4 minutos depois do aparecimento do amarelo âmbar. A estabilidade observada durante o aquecimento nas alíquotas retiradas de 17 a 28 minutos também foram observadas durante os 15 meses que se seguiram. Essas alíquotas foram armazenadas em temperatura ambiente protegido da luz. As alíquotas 17, 20, 24 e 28 minutos estão armazenadas por mais de dois anos sem alterar a cor ou a banda *plasmon*, as dispersão coloidal apresentam nanopartículas de prata com tamanho entre 1,6 e 2,2 nm com baixo desvio padrão (Fig. 4.32). A alíquota de 36 minutos perdeu a estabilidade um mês após a reação, porque a reação foi processada em um sistema aberto e durante o aquecimento perdeu parte da amônia por evaporação. Sabe-se que a concentração da amônia é determinante na estabilidade das nanopartículas. A alíquota no tempo 16 minutos perdeu a estabilidade uma semana após a reação, porque nela não continha amônia.

A presença da amônia permitiu que o sistema permanecesse mais tempo sob aquecimento, mas sem que ocorresse um crescimento significativo das partículas no decorrer dos tempos 17 a 28 minutos (Fig. 4.32)

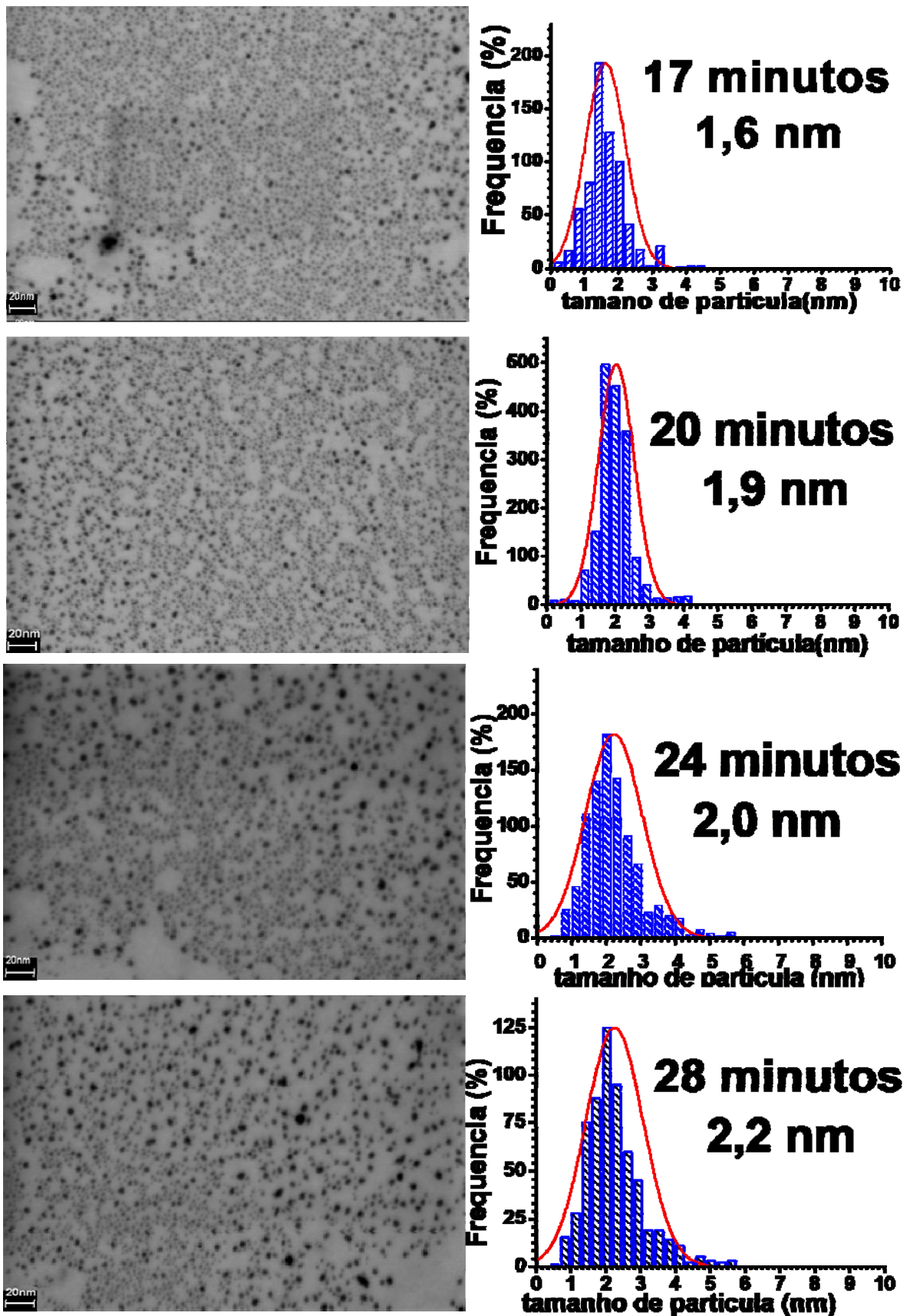


FIGURA 4. 32.Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata das alíquotas 17,20,24 e 28 minutos com tamanhos 1.6, 1.9, 2.0 e 2.2 nm respectivamente mostrados pelo resultado do Historiograma.

. Foram realizadas análises de difração de Raios X das amostras. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, e todos os picos de difração coincidiram com a ficha JCPDS 04-0783 (Fig 4.33). Assim pode-se afirmar que os picos analisados estão relacionados com reflexões da prata metálica com estrutura cristalina tipo cúbico de face centrada. Assim, pode-se inferir que as partículas formadas não alteram sua estrutura cristalina na presença da amônia.

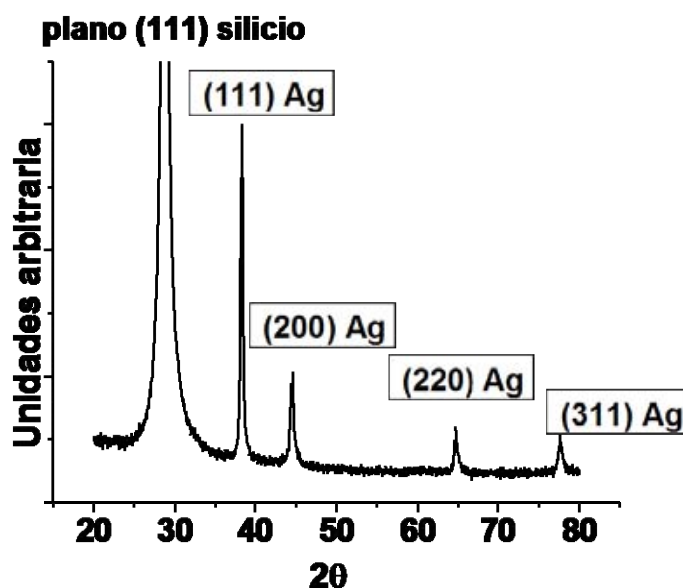


FIGURA 4. 33. Difratograma de raios X das nanopartículas de prata depositadas em substrato de silício

4.1.7.1. Modelo para estabilidade das nanopartículas

Para a compreensão mais detalhada dos processos que envolvem o efeito moderador da amônia na cinética de reação das nanopartículas de prata, foi construído outro modelo que se assemelha com o modelo proposto por LaMer e Dinegar. A vantagem do modelo utilizado neste trabalho foi a de proporcionar um melhor entendimento do efeito da amônia sobre a extinção da supersaturação, que representa a etapa inicial do processo de formação e crescimento das partículas. Na figura 4.34 está ilustrado a primeira fase da transformação de fase, que é idêntica ao modelo LaMer e Dinegar. Para o modelo de LaMer e Dinegar os núcleos crescem de modo uniforme através da difusão de solutos da solução para a sua superfície, até que as condições de

equilíbrio sejam atingida. No modelo proposto, construído com base nos resultados da síntese de nanopartículas de prata e estabilização com amônia, observa-se que a condição de equilíbrio é atingida abruptamente. Isso ocorre devido a adição de amônia no colóide, essa amônia coordena com os íons em solução impedindo que eles sejam reduzidos e assim impedindo a formação da saturação. Isso impede os processos de nucleação e crescimento, permitindo que o colóide seja armazenado sem que haja alteração no número de partículas ou tamanho de partícula.

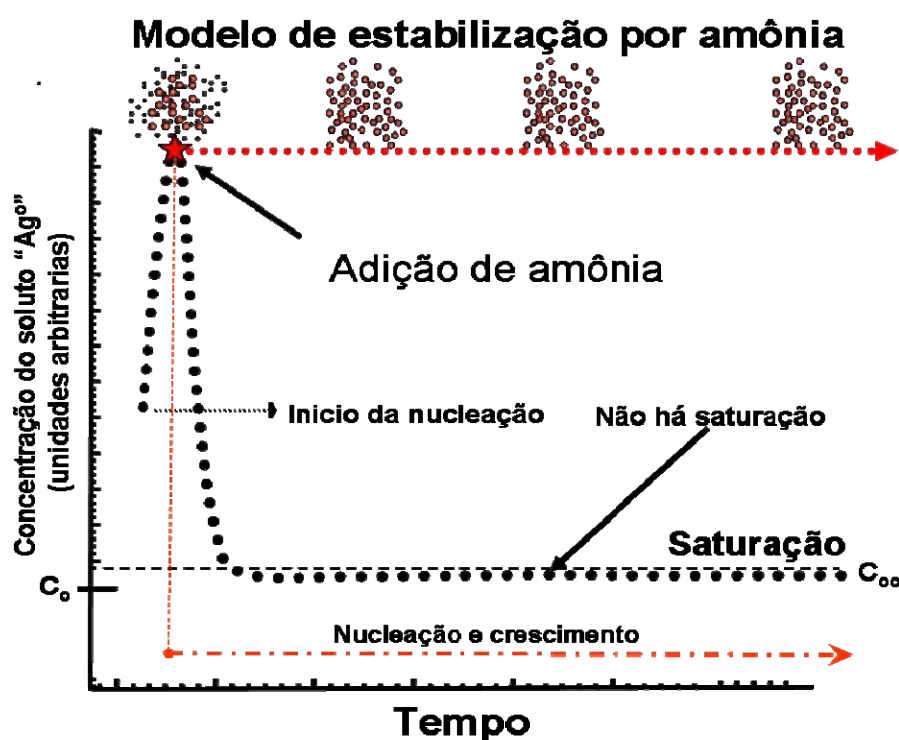


FIGURA 4. 34. Imagem representa o modelo proposto no trabalho, o modelo é semelhante proposto por LaMer e Dinegar para crescimento de partículas monodisperso

A adição de amônia na reação, logo após a fase de nucleação, mostrou-se uma alternativa para estabilizar colóide de prata. A amônia tem um efeito moderador sobre a cinética de crescimento e aglomeração das nanopartículas. A amônia substitui os íons citrato na superfície das nanopartículas criando um ponto não reativo para o crescimento das partículas por coalescência. Esse efeito pode ser comprovado pelas imagens de MET da figura 4.32, que mostram as imagens de quatro amostras que mesmo depois de dois anos estocadas ainda

mantêm seu tamanho original. Este efeito é muito importante para a obtenção de colóides estáveis durante o aquecimento e também durante um longo período de armazenamento sem que ocorra a coalescência e formação de corpo no fundo.

4.2. Síntese e funcionalização de nanopartículas de ouro.

A maior reatividade do sal de ouro utilizando o método do citrato, é importante fator na transição de fase no processo de redução em que são formadas as nanopartículas. Esta maior reatividade dos sais de ouro, comparado com os sais de prata, influencia diretamente nos processos de nucleação e crescimento de partículas que por sua vez dependem da geração de supersaturação, ou seja, número de átomos reduzidos na solução (Au^0). Por meio de uma revisão bibliográfica pode-se constatar que a síntese de partículas de ouro a partir do método do citrato gera nanopartículas em suspensões coloidais mais estáveis e com estreita distribuição de tamanho, além disso, há uma maior facilidade no controle do tamanho em função das variáveis de síntese, quando comparados às nanopartículas de prata.

Além do maior controle da síntese, as nanopartículas de ouro também são mais fáceis de funcionalizar que as nanopartículas de prata. Os colóides de ouro passivados com organocalcogenetos dispensam purificações que são comuns em colóides de prata funcionalizados¹³¹. A purificação não trata somente de remover o excesso de organocalcogenetos, e sim, a retirada dos sais de prata que complexa com o agente funcionalizante. Torna-se necessário a purificação das nanopartículas de prata funcionalizadas, pois os sais de prata complexados com organocalcogenetos formam uma emulsão insolúvel tanto em solventes polares quanto apolares, comprometendo a caracterização e a aplicação do material. Assim, os colóides de ouro foram escolhidos para o estudo da funcionalização com moléculas de organocalcogenetos, pela facilidade de se trabalhar no que diz respeito à síntese, estabilização e funcionalização.

4.2.1. Síntese de nanopartículas de ouro

A coloração da dispersão coloidal de ouro também foi utilizada para evidenciar a formação das nanopartículas de ouro e avaliar a taxa de conversão na redução dos íons de ouro. Inicialmente, a solução contendo o sal de ouro (HAuCl_4) apresenta uma coloração amarelo claro translúcido, e logo nos primeiros instantes após adição do agente redutor (citrato) ocorre a perda total da tonalidade e a solução fica translúcida. Para as condições da reação da Au90pH3 coloração do colóide é alterada um minuto após a adição do agente redutor, decorrido este tempo a solução torna-se azul clara, e a medida que o tempo de reação aumenta a tonalidade vai se intensificando de uma tonalidade azul escuro (dois a quatro minutos), azul/avermelhado (quatro a nove minutos) até atingir um tom vermelho nos tempos de reação superiores a 9 minutos (Fig 4.35).

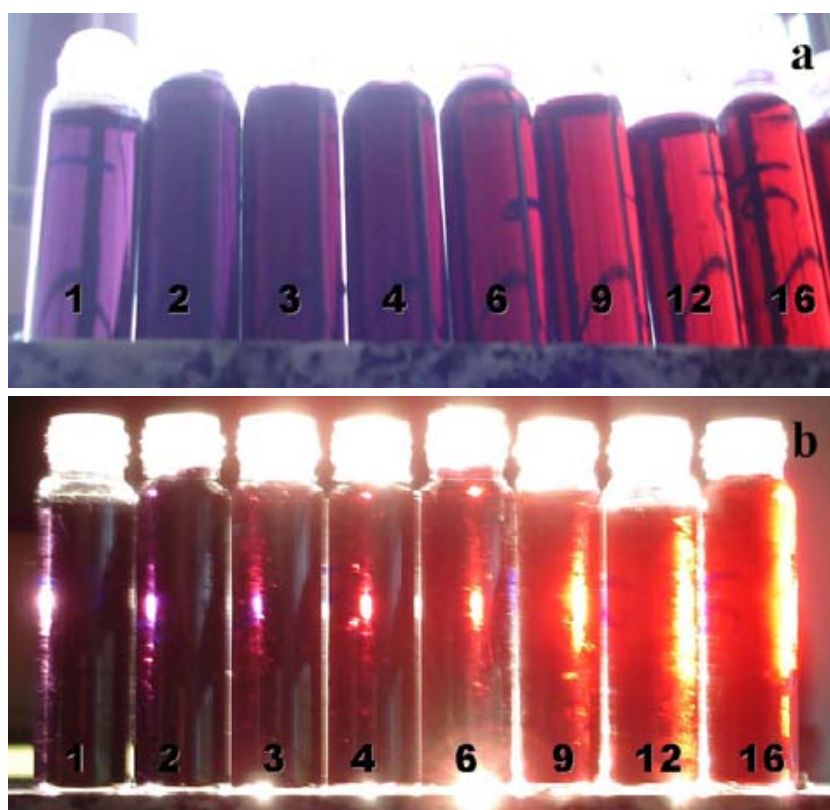


FIGURA 4. 35.:Foto de colóides de ouro sob duas condições de iluminação, que mostram a alteração na tonalidade e coloração das amostra recolhidas em diferentes tempos de reação, o número sob o frasco indica o tempo de reação no qual a amostra foi recolhida, ou seja, o tempo que o colóide permaneceu sob aquecimento. a) contra a luz do sol; b) contra uma luz artificial.

A velocidade da mudança de coloração é dependente das condições de síntese como: temperatura, pH, relação estequiométrica agente redutor/sal metálico e da concentração dos reagentes. A formação dos colóides de ouro foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do UV-visível, onde foi observado que a intensidade da banda *plasmon* de absorção situada em torno de 520 nm aumenta gradativamente de uma alíquota para outra, seguindo a tendência do aumento da intensidade de absorção no transcorrer do tempo de reação (Fig.4.36).

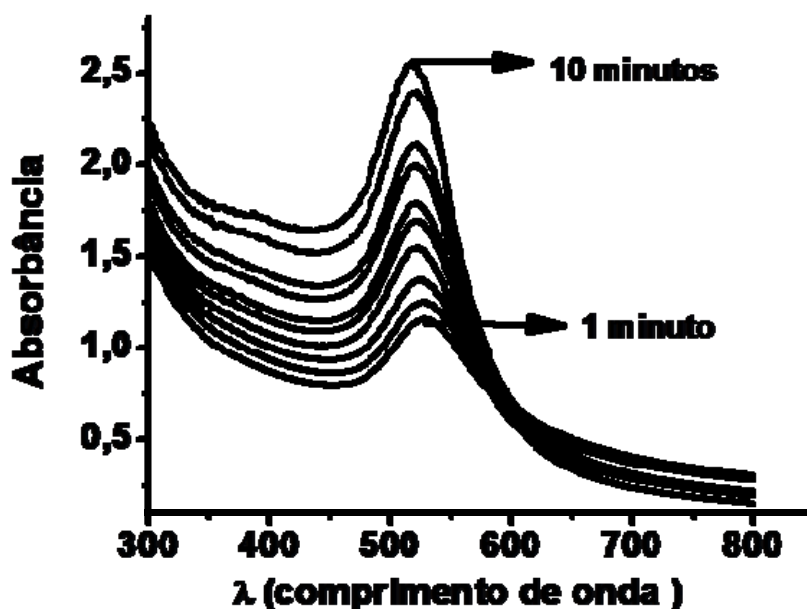


FIGURA 4. 36.:Espectroscopia UV-Vis das alíquotas de colóides de ouro nos tempos de 1 a 10 minutos de aquecimento, os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. A intensidade de absorção aumenta com o tempo com que a alíquota do colóide permaneceu sob aquecimento.

Esse comportamento já havia sido observado nos colóides de prata, e tanto no caso da prata quanto no caso do ouro os resultados foram similares. A taxa de conversão de íons de ouro a ouro metálico aumenta com o tempo de exposição ao aquecimento e o colóide de ouro obedece a mesma relação linear entre intensidade de absorção e densidade de núcleos visto na seção 4.1.4.1. Na Figura 4.37 estão as imagens de microscopia de transmissão das alíquotas recolhidas após 1 e 6 minutos da reação da amostra Au80pH3. No tempo de um minuto de

aquecimento houve a formação de nanopartículas com tamanho médio de 5 nm e no tempo de seis minutos formaram-se nanopartículas com tamanho médio de 14 nm, o que confirma o observado nas espectroscopia UV-Vis em que há um aumento da intensidade banda *plasmon* de absorção a medida que o tempo de reação aumenta, deslocamento este ocasionado pelo aumento no número e no tamanho das nanopartículas.

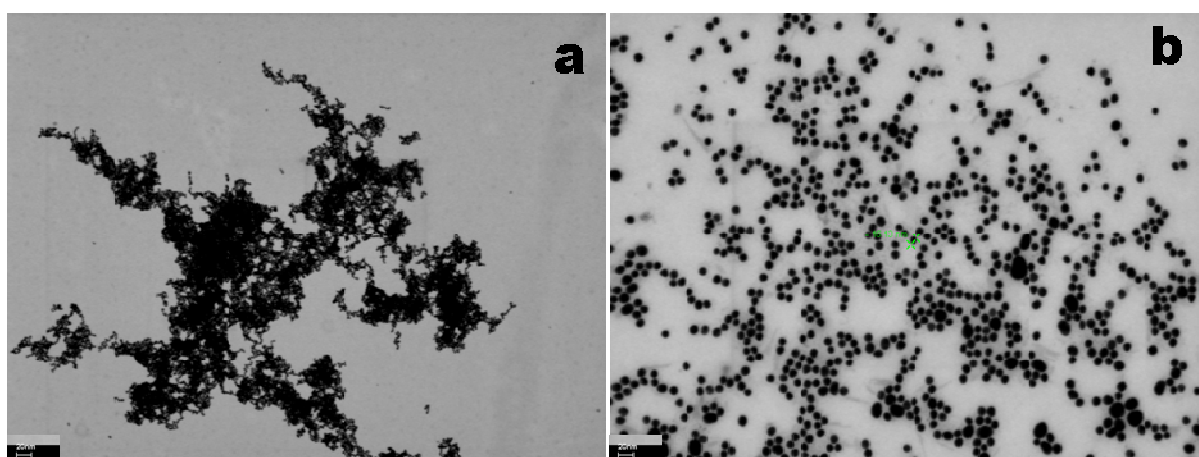


FIGURA 4. 37.:Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro; a) alíquota do tempo de reação 1 minuto com partículas de tamanho médio de 5 nm , b) alíquota do tempo de reação 6 minutos com partículas de 14 nm

A “intensidade de absorção da banda plasmon *versus* tempo de reação” das dispersões coloidais de ouro possui comportamentos similares aos das dispersões de prata. Assim é observado que a taxa de conversão de íons de ouro à ouro metálico aumenta a medida que o tempo de reação avança, até se manter constante a partir do tempo de 15 minutos.

A coloração de algumas alíquotas foi alterada depois de três dias armazenadas, todas as alíquotas apresentaram uma coloração vermelho forte, semelhante à coloração da alíquota recolhida em catorze minutos. A intensidade de absorção das alíquotas entre um e trinta minutos aumentaram depois de três dias, indicando que houve a formação de nanopartículas em temperatura ambiente.

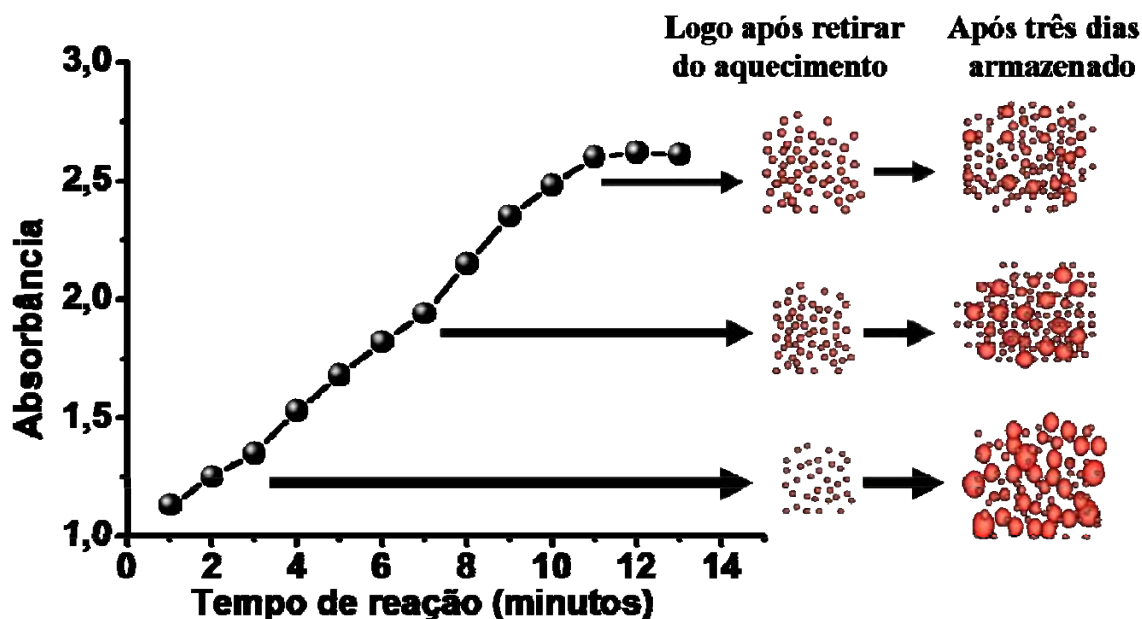


FIGURA 4. 38.:Gráfico da “intensidade de absorção versus o tempo de reação” da banda plasmon de absorção em 520 nm da reação Au90pH3. Ilustração do crescimento das partículas no tempo de reação e crescimento no tempo de armazenagem.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmaram o crescimento das nanopartículas armazenadas em temperatura ambiente, ocorridos em três dias de envelhecimento do colóide, e este crescimento foi diferente em cada alíquota. Depois de três dias a alíquota recolhida após um minuto de reação apresentou partículas de 40 nm e após catorze minutos, partículas de 26 nm (Fig. 4.39). Esse comportamento tem explicação nas diferentes taxas de conversão de cada alíquota. Para uma alíquota recolhida no tempo de um minuto a taxa de conversão é baixa, ou seja, existem muitos íons na dispersão coloidal e o consumo destes íons gera grandes partículas na fase de envelhecimento do colóide. Para uma alíquota recolhida no tempo de catorze minutos, a concentração de íons não reagidos é pequena, resultando no pequeno crescimento das partículas na fase de envelhecimento do colóide.

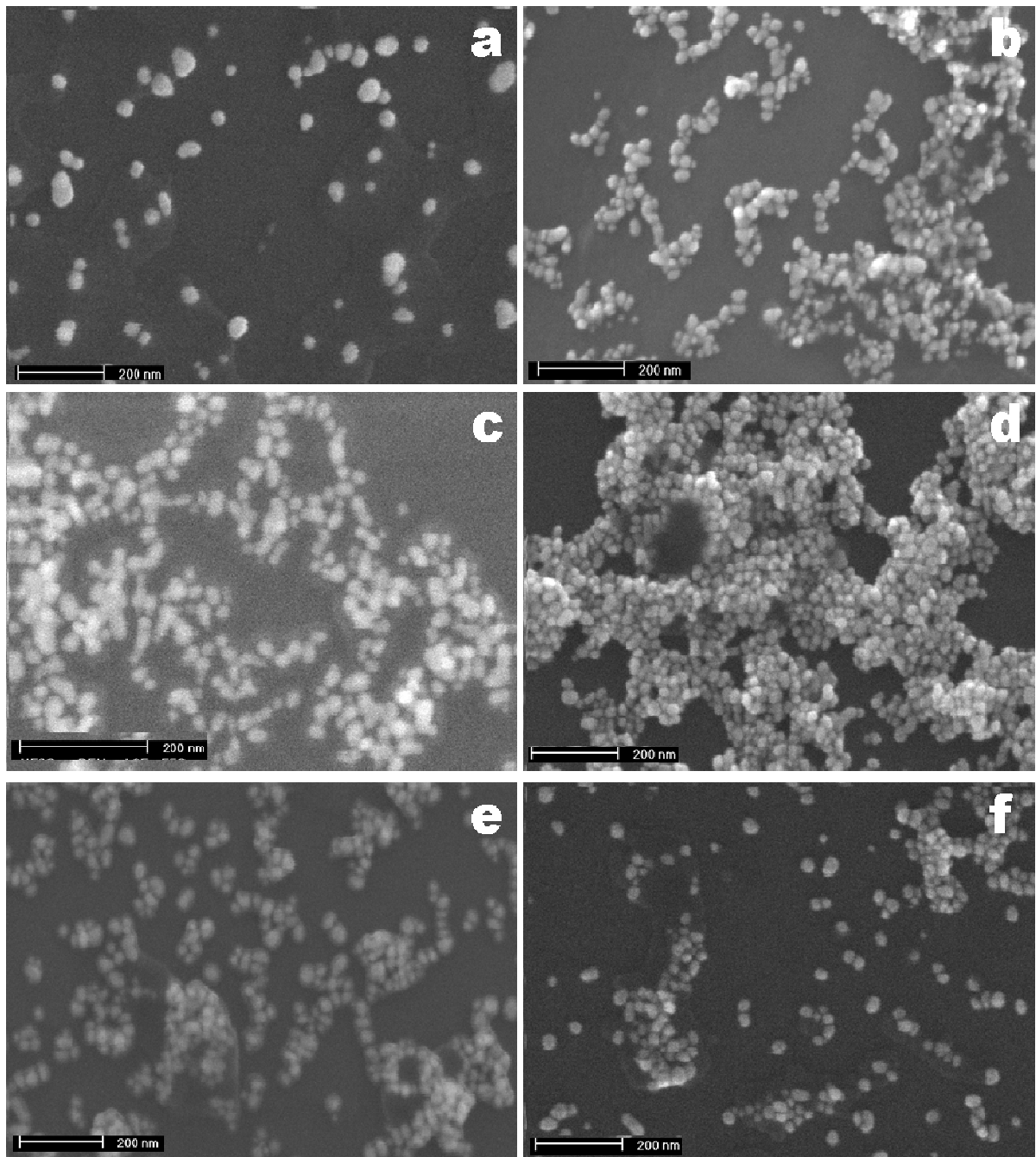


FIGURA 4. 39:: imagens de MEV das dispersões coloidais de ouro armazenadas por três dias nos tempos de reação e tamanhos ; a) 1 minuto partículas de 40 nm , b) 3 minutos partículas de 36 nm, c) 6 minutos partículas de 33 nm, d) 9 minutos partículas de 30 nm, e) 12 minutos partículas de 28 nm e f) 14 minutos partículas de 26 nm

Algumas amostras previamente selecionadas que correspondem aos tempos 2, 5 e 15 min de reação, foram depositadas em uma placa de silício e analisadas por difração de raios X. (Fig.4.39). Os padrões de difração apresentaram o mesmo padrão correspondente ao ouro metálico com estrutura cúbica de face centrada (JCPDS 04-0784).

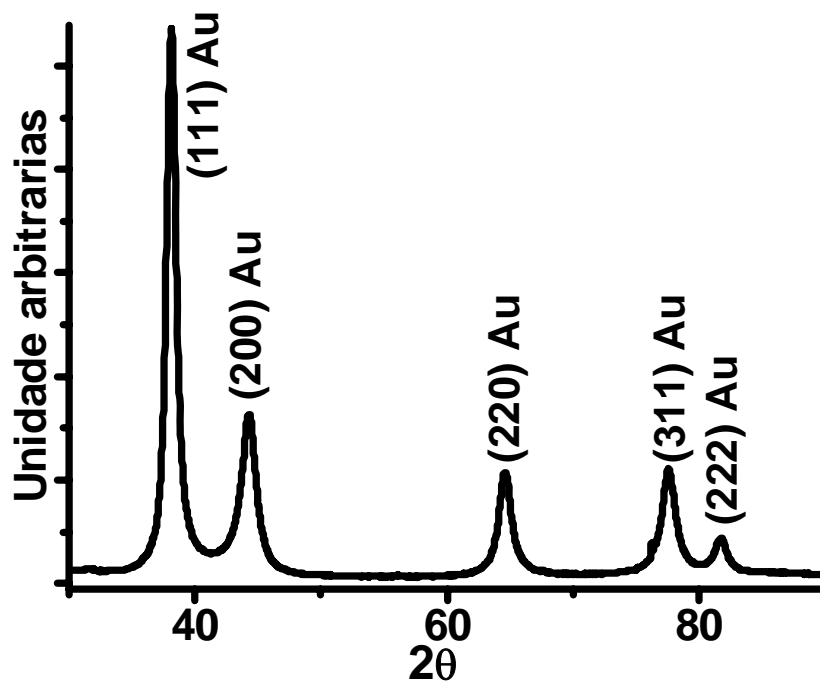


FIGURA 4. 40.: Difratoograma de raios X das nanopartículas de ouro da reação T80pH3 da amostra recolhida no tempo seis minutos depositada em substrato de silício.

4.2.2. Funcionalização da nanopartículas de ouro

Os procedimentos de funcionalizações das nanopartículas por extração, ou comumente chamado de funcionalização em duas fases, possuem algumas variáveis críticas que afetam diretamente o tamanho, a forma e a estabilidade das partículas obtidas. Dentre as variáveis, pode-se destacar concentração do funcionalizante, temperatura, agitação e as solubilidades da molécula do funcionalizante na fase orgânica e aquosa. De acordo com a literatura, as variáveis críticas mais importantes são a concentração do funcionalizante e a agitação durante o processo de funcionalização. Com intuito de padronizar as funcionalizações foi escolhida a relação de 5:1 de agente funcionalizante e concentração inicial de íons no colóide, respectivamente. Essa relação estequiométrica é aparente, pois não representa a relação estequiométrica entre sítios ativo e agente funcionalizante. São necessárias algumas considerações para se determinar a relação estequiométrica mais próxima, são elas:

- i) Todos os átomos da superfície são sítios ativos para a ligação das moléculas de organocalcogenetos;
- ii) O colóide possui nanopartículas com mesmo número de átomos, ou seja, homogeneidade de tamanho;
- iii) Os efeitos de impedimento estérico da molécula de organocalcogenetos na superfície foram desprezados, cada molécula orgânica pode se ligar com dois sítios ativos.

Para uma partícula com diâmetro de 25 nm o número de sites ativos ou átomos na superfície representam aproximadamente 7% dos átomos da partícula. Realizando os cálculos, constata-se que para esse caso há um excesso do agente funcionalizante, exibindo uma relação estequiométrica de agente funcionalizante e sítios ativos de 143:1. Para verificar a influência da agitação durante o processo de funcionalização foi preparado um colóide de ouro utilizando o Método do Citrato. O colóide apresentou nanopartículas com diâmetro médio de 25 nm, e desta solução foram preparadas seis amostras com duas metodologias de funcionalização com o intuito de melhor entender a variável “agitação da solução na funcionalização” no tamanho final das partículas funcionalizadas. A primeira metodologia consistiu na adição de uma solução do agente funcionalizante dissolvido em clorofórmio sobre a superfície da solução coloidal de ouro, formando assim um sistema com duas fases. A funcionalização ocorreu sem que se houvesse agitação, apenas pela difusão da molécula de dibutil-dicalcogeneto na fase aquosa que continha as partículas de ouro. A segunda metodologia consistiu também na adição de uma solução de agente funcionalizante dissolvido em clorofórmio, mas que foi fortemente agitada com auxílio do equipamento vortex.

4.2.2.1. Funcionalização sem agitação

O comportamento de funcionalização para as três amostras, contendo dibutil-ditiol, dibutil-diselenol e dibutil-ditelurol, foi semelhante. Ao adicionar o agente funcionalizante ao colóide de ouro percebeu-se visualmente que formou duas fases distintas, uma de água e outra do dibutil-dicalcogeneto dissolvido em clorofórmio. Com o passar de 5 minutos, observou-se que a coloração vermelha escura do colóide passou para um vermelho azulado e posteriormente um azulado que foi perdendo a tonalidade simultaneamente com a formação de um precipitado preto azulado. Por meio da espectroscopia de UV-vis (Figura 4.40) foi possível observar a diminuição da banda *plasmon* e da linha de base para a amostra contendo o organotelúrio. O primeiro indício de que houve a funcionalização das partículas foi constatado pela alteração da coloração do colóide. O colóide do ouro pode apresentar diferentes tonalidades que são o resultado de inúmeros fatores, entre eles o tamanho das partículas, forma e características do meio onde se encontram essas partículas. A mudança na tonalidade do colóide tem como causa a modificação da interface superfície/solvente, devido o ancoramento das moléculas orgânicas de dibutil-dicalcogenetos à superfície da nanopartícula. Pelo fato da funcionalização ocorrer sem agitação a alteração da tonalidade foi gradual, possibilitando o acompanhamento por espectroscopia de absorção no UV-Vis *in situ*.

Todos os espectros apresentaram uma diminuição gradativa da banda *plasmon* de absorção das NPs de ouro, situada a 520 nm, e um aumento da banda 800nm. De acordo com a literatura o comportamento da banda *plasmon* na região de 800nm é devido à formação de nanobastões ou placas de ouro. Vale a pena ressaltar que esta banda cresce durante um curto espaço de tempo, e depois decresce gradativamente até seu desaparecimento. Este decréscimo na banda *plasmon* em 520nm é decorrente da diminuição do número de nanopartículas esféricas devido a formação de placas. Já o decréscimo da banda em 800nm é creditado a precipitação das partículas devido a desestabilização das partículas

em forma de placas em meio aquoso. A partícula com sua superfície recoberta por moléculas de dibutil-dicalcogenetos perde o contato com a solução e a estabilidade destas nanopartículas em suspensão passa a ser determinada pelas características físicas e químicas das moléculas aderidas em sua superfície. A molécula de funcionalizante possui baixa solubilidade em meio aquoso, assim o conjunto nanopartícula mais funcionalizante passa ter baixa solubilidade em solvente polar.

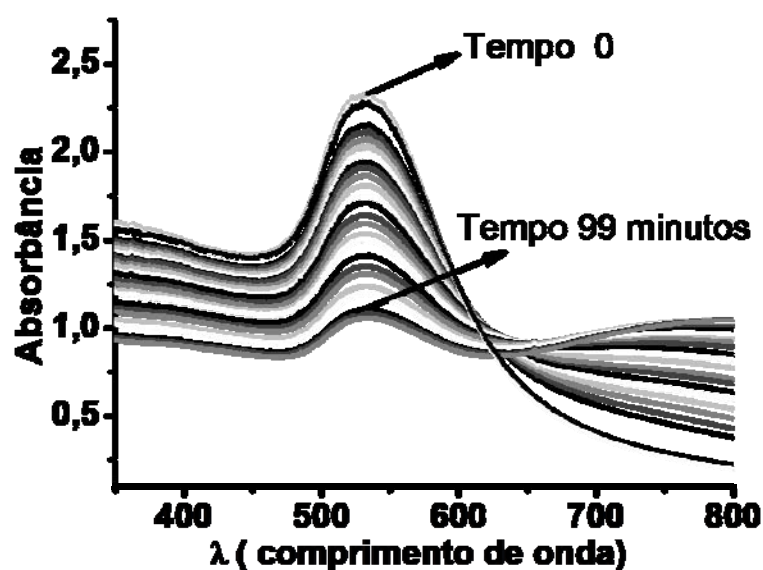


FIGURA 4. 41.:a) gráfico de “absorbância versus comprimento de onda “ de 5 mL de colóide de ouro com adição de telurol.

As nanopartículas funcionalizadas foram purificadas por sucessivas lavagens com clorofórmio para a eliminação do excesso de agente funcionalizante e as amostras recém purificadas foram caracterizadas por MEV (figuras 40 e 41). Para a funcionalização foram utilizadas nanopartículas de ouro com tamanho médio de 25 nm, e após o processo de funcionalização, foram obtidas placas com distribuição de tamanho e forma heterogênea, como pode ser observado nas imagens de MET. Foram encontradas nanopartículas de 25nm de diâmetro, mas também muitas nanopartículas coalescidas formando placas (Fig.4.42). Para as três amostras foi observada uma tendência em formar placas com distintas larguras e espessuras. É bastante claro que as a formação das

placas resultam do crescimento por blocos das nanopartículas coloidais iniciais de tamanho 20-25 nm, com orientação preferencial pelo efeito da migração das partículas para a interface entre as fases constituídas por solvente aquoso e orgânico.

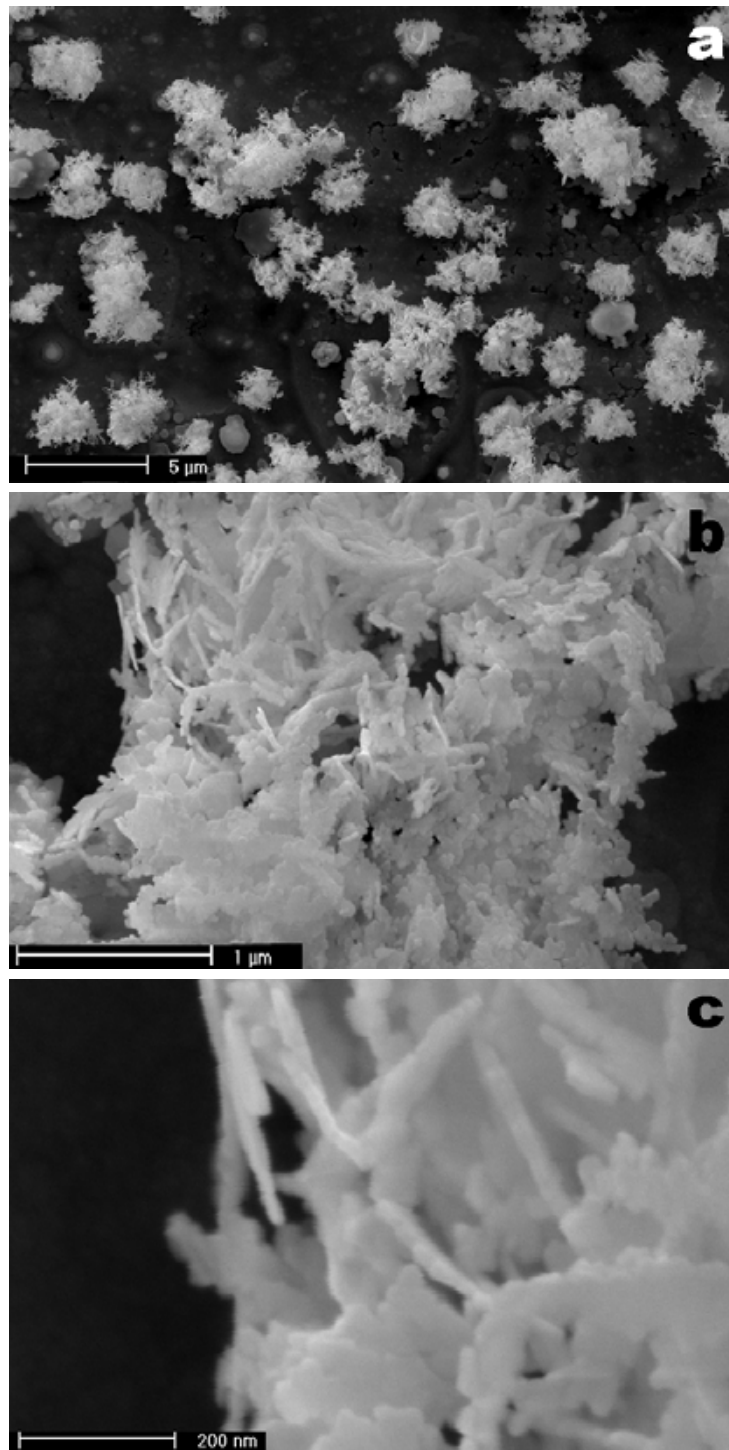


FIGURA 4. 42.:Imagens de microscopia de varredura das amostras de partículas funcionalizadas, evidenciando partículas com forma e placas de tamanho e espessura variadas a) aumento de 4 K x b) 32K x c) 128K x

4.2.2.2. Resultados Funcionalização com agitação

O comportamento de funcionalização para as três amostras no sistema com agitação também foi semelhante. A única diferença para esse sistema foi o tempo no qual as partículas foram funcionalizadas. Ao adicionar o agente funcionalizante ao colóide de ouro percebeu-se visualmente a formação de duas fases distintas. Com o passar do tempo observou-se a coloração vermelho escura do colóide passou pra um vermelho azulado e posteriormente um azulado que foi perdendo a tonalidade. O intervalo de tempo entre a adição do agente funcionalizante e a perda total da tonalidade na fase aquosa foi de dez minutos para o organoenxofre, seis para o organoselênio e treze organotelúrio (Fig. 4.43). Não foi possível fazer a espectroscopia de absorção no UV-vis, pois as partículas funcionalizadas não solubilizaram na fase orgânica. As partículas formaram um filme que envolve a fase orgânica. Este comportamento era esperado, pois as partículas funcionalizadas com moléculas que possuem cadeia alquílica têm sua solubilidade reduzida em solvente orgânico com a diminuição do número de carbono da cadeia. A cadeia alquil da molécula de dibutil-dicalcogenetos possuem apenas cinco carbonos.

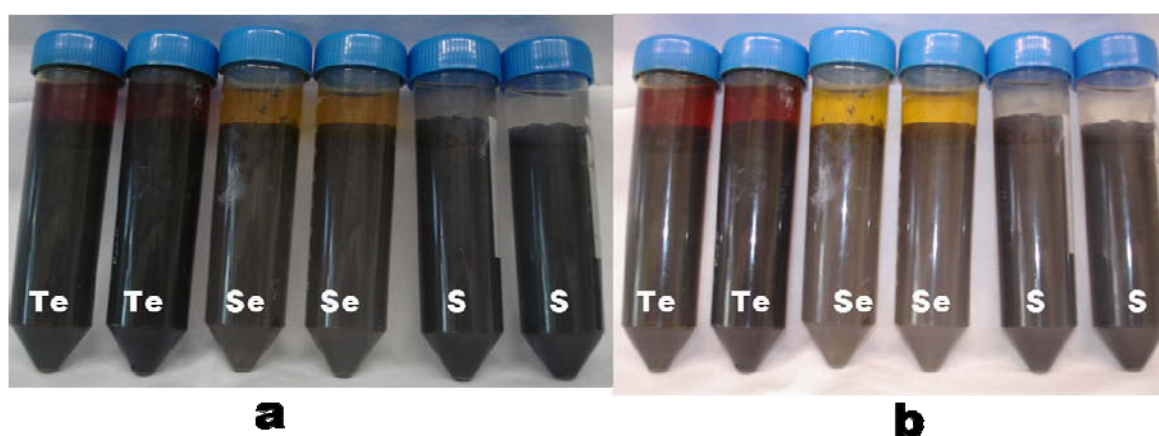


FIGURA 4. 43.: Foto de colóides de ouro no processo de funcionalização em dois tempos de funcionalização. Cada frasco está indicado pela letra inicial do calcogênio que compõem o dibutil-dicalcogeneto organocalcogenetos, a) logo após a adição do agente funcionalizante; b) depois de passados seis minutos após a adição do agente funcionalizante.

Pode-se observar na Figura 4.44 que as partículas, mesmo sedimentadas, mantêm sua individualidade sem coalescer com as partículas a sua volta, esse comportamento é uma evidência da funcionalização.

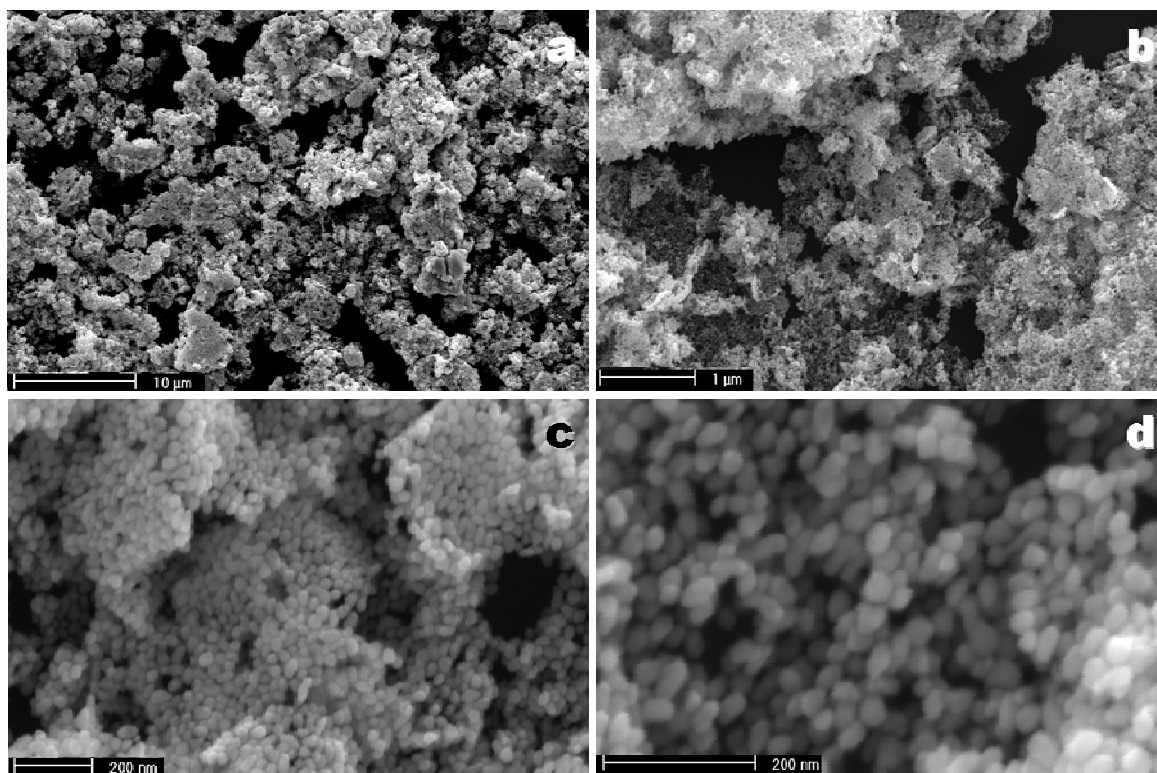


FIGURA 4. 44.:Imagens de MEV das partículas funcionalizadas de ouro em seqüência crescente de magnificação, onde é possível visualizar certa homogeneidade na forma e tamanho das partículas nos itens a) 2, 5mil vezes , b) 20 mil vezes, c) 80 mil vezes e d) 160 mil vezes

A análise de microscopia eletrônica de varredura evidenciou a funcionalização de partículas com tamanho 25 nm. O tamanho médio das partículas não foi alterado depois da funcionalização com agitação. A maior velocidade ocorreu devido à solução ser vigorosamente agitada, favorecendo a formação de bolhas e aumentando a superfície de contato entre as duas fases, e por isso, diminuindo o tempo de funcionalização. O efeito de formação de placas somente se manifesta quando a velocidade de reação é baixa, como se pode constatar comparando os resultados da funcionalização com e sem agitação, ou seja, uma velocidade de funcionalização rápida e lenta, respectivamente.

4.2.2.3. Caracterização por XPS.

As tabelas 4.02 e 4.03 apresentam os valores das energias de ligação dos principais picos fotoelétricos (Tab. 4.02) e os resultados semi-quantitativos (Tabela 4.3). As percentagens em parênteses na Tabela 4.02 referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico. A imprecisão na análise semi-quantitativa (Tabela 4.03) é de 15 %, portanto não faz sentido usar dois algarismos após a vírgula; os valores foram escritos assim apenas para indicar a tendência.

TABELA 4. 2.:Valores das energias de ligação (em eV) para as três amostras. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

	Energia de Ligação (eV)		
	Te-Au	Se-Au	S-Au
C 1s	284,8	284,8 (77 %) 286,7 (18 %) 288,8 (5 %)	284,8 (71 %) 286,1 (23 %) 288,0 (6 %)
O 1s	530,3 (83 %) 532,1 (17 %)	531,5 (40 %) 533,1 (60 %)	532,1 (37 %) 533,1 (63 %)
Au 4f _{7/2}	84,0 (93 %) 85,8 (7 %)	84,2 (90 %) 85,9 (10 %)	84,2 (93 %) 85,9 (7 %)
Te 3d _{5/2}	572,9 (18 %) 575,9 (82 %)	—	—
Se 3d _{5/2}	—	55,0 (94 %) 57,8 (6 %)	—
S 2p _{3/2}	—	—	162,1 (42 %) 166,3 (23 %) 169,2 (35 %)

TABELA 4. 3.: Composições (% atômica) para as três amostras.

	Composição (eV)		
	Te-Au	Se-Au	S-Au
C	43,54	60,29	56,80
O	19,36	11,02	20,69
Au	25,39	11,39	16,15
Te	11,71	—	—
Se	—	17,31	—
S	—	—	6,35

A análise de XPS da amostra constituída de nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-ditelurol mostraram a presença dos picos de Au, C, O e do Te (Figuras 4.45 e 4.46). Os dados revelam que a presença de apenas um componente para o pico C 1s, a 284,8 eV, que corresponde a C-C e/ou C-H. (Fig.4.46 item b) O pico O1s foi decomposto em dois componentes, sendo o principal a 530,3 eV, que corresponde a um óxido metálico (Te=O), e outro a 532,1 eV, que está associado a C-O da carboxila da molécula de citrato ainda adsorvidas a superfície das nanopartículas (Fig. 4.46 item d.). O espectro Au4f foi ajustado com dois dubletos, com componentes Au 4f_{7/2} a 84,0 e 85,8 eV, correspondendo a ouro metálico (93 %) e Au₂O₃ (7 %). O espectro Te3d foi ajustado com dois dubletos 576.52 eV (3d_{5/2}) e 586.85 eV (3d_{3/2}) (Fig. 4.46 item c). O par de dubletos indica a existência de duas espécies de telúrio. O pico 3d_{5/2} apresenta dois componentes em 572,9 e 575,9 eV com a diferença de energia de 3,0 eV. O componente de menor energia com 572,9 eV apresenta um pico de menor intensidade, este pico está associado ao telúrio no estado de oxidação zero, ou seja, a espécie dibutil-ditelurol (But₂Te₂) que esta fixada à superfície das nanopartículas por meio de ligação covalente entre os átomos telúrio e de ouro. O componente de maior energia com 575,9 eV apresenta um pico de maior intensidade e está associado a espécie oxidada do telúrio. A diferença entre os picos indica a presença de Te (IV), isto é afiançado pela presença do pico O1s em de 530,3 eV, que indica a formação da espécies Te=O. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. O pico 3d_{5/2} apresenta um deslocamento nos picos de 572,9 para 575,9 eV quando a espécie é oxidada. O tipo de ligação e o número de elétrons na camada de valência do átomo de telúrio têm influências diretas na energia de ligação dos elétrons das camadas internas do átomo. Pois quando um elétron é removido ou é compartilhado por uma espécie eletronegativa a carga efetiva

sentida pelo elétron interno é aumentada, resultando, assim, em um aumento na energia de ligação que deslocado o pico para região de maior energia

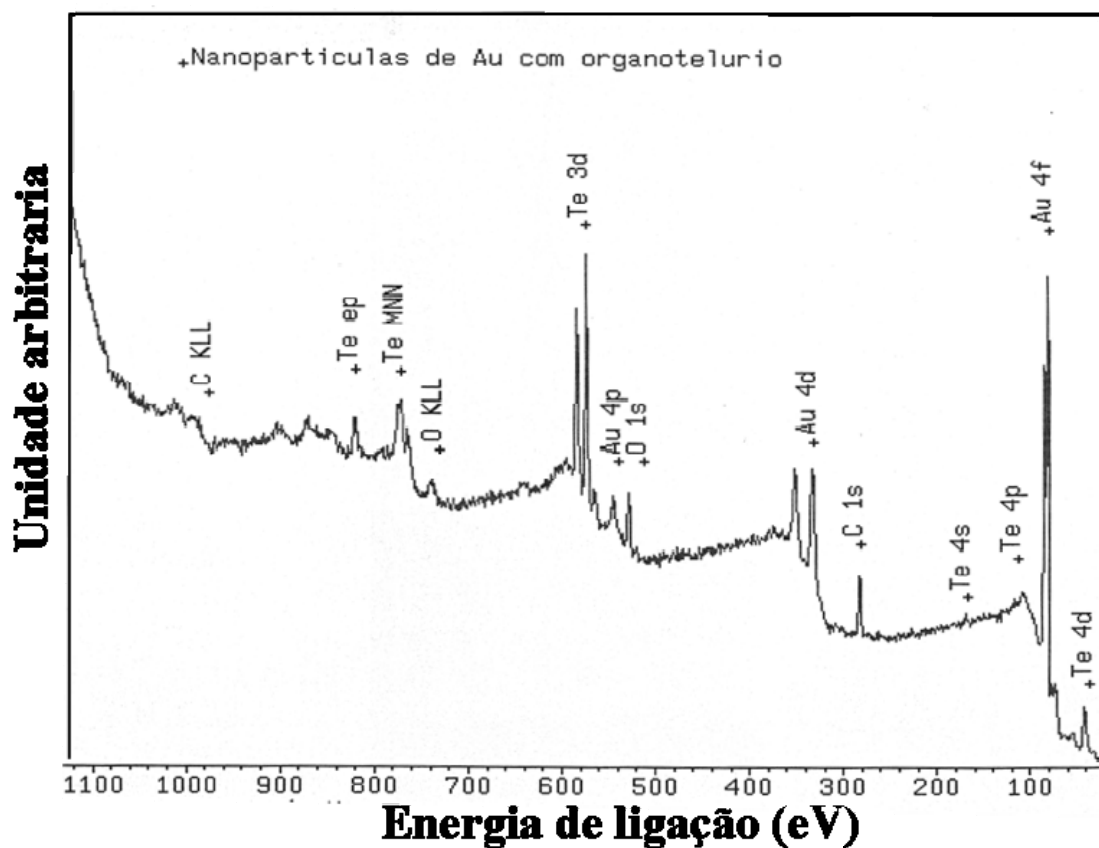


FIGURA 4. 45.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-diteluroil.

TABELA 4. 4.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-diteluroil

Pico	Posição BE/eV	FWHM /eV	Área total	Fator de sensibilidade	Massa atômica	Conc. Atômica %	Conc. Massa %
XPS Sp C 1s 1	284.800	1.640	340	0.250	12.000	43.54	7.1
XPS Sp O 1s 1	530.299	1.709	333	0.660	16.000	16.13	3.5
XPS Sp O 1s 2	532.144	1.709	67	0.660	16.000	3.23	0.7
XPS Sp Au 4f 1	84.026	1.091	2081	4.950	197.000	13.44	36.1
XPS Sp Au 4f 2	85.804	1.091	165	4.950	197.000	1.07	2.8
XPS Sp Au 4f 3	87.696	1.091	1560	4.950	197.000	10.08	27.0
XPS Sp Au 4f 4	89.474	1.091	124	4.950	197.000	0.80	2.1
XPS Sp Te 3d 1	572.865	1.700	353	9.000	128.000	1.25	2.1
XPS Sp Te 3d 2	575.918	1.700	1570	9.000	128.000	5.58	9.7
XPS Sp Te 3d 3	583.255	1.700	236	9.000	128.000	0.84	1.4
XPS Sp Te 3d 4	586.308	1.700	1047	9.000	128.000	3.72	6.4
XPS Sp Te 3d 5	578.242	1.776	91	9.000	128.000	0.32	0.5

.Relatos da literatura indicam que a espécie oxidada é o dibutil-diteluroxido (ButTeO), esta espécie também esta ligada a superfície da nanopartícula pela ligação telúrio ouro ¹¹. Assim, os dados de XPS indicam que cerca de 82% das moléculas de dibutil-ditelurol sofreram oxidação. Essa oxidação é conhecida e relatada na literatura¹³² e tem como conseqüência a maior reatividade do telúrio a oxidação, entre as moléculas de dibutil-dicacogenetos

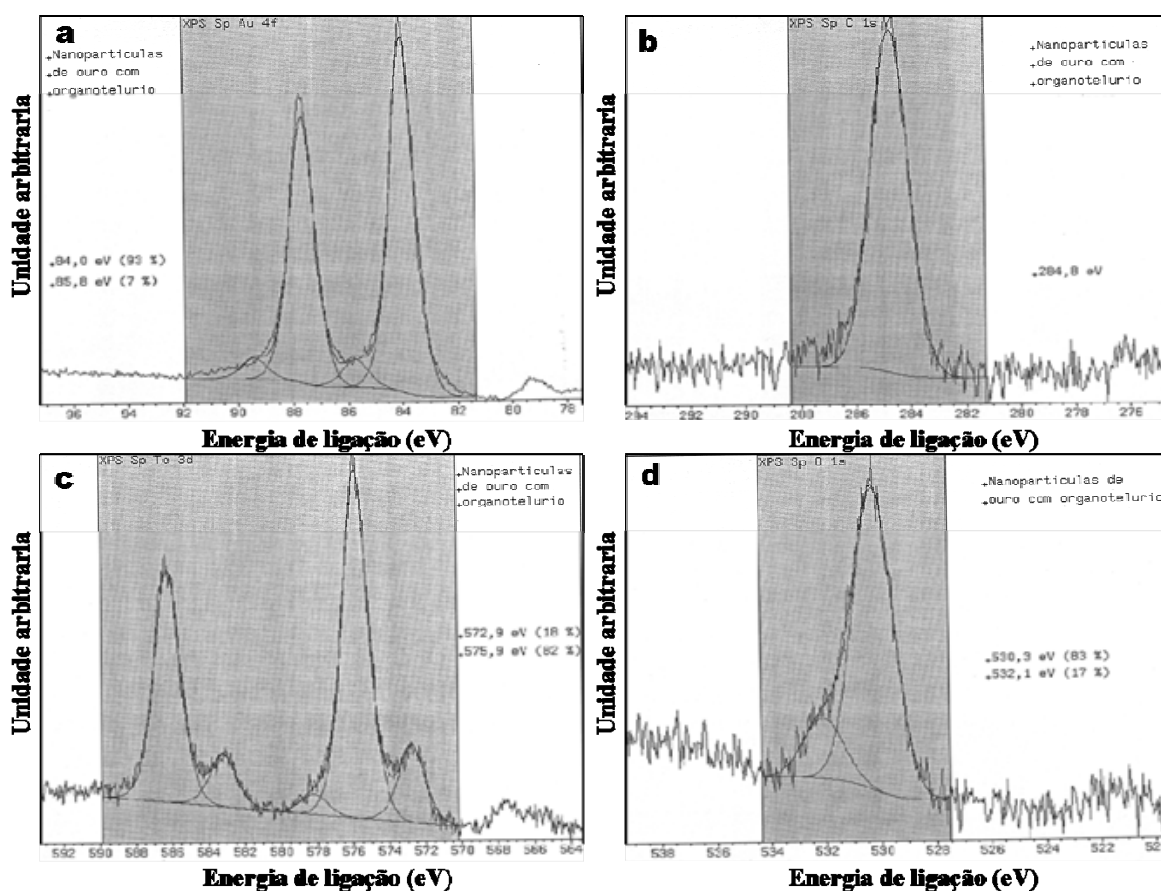


FIGURA 4. 46.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditelurol: (a) Au 4f ; (b) C 1s ; (c) Te 3d ; (d) O 1s

A análise de XPS da amostra constituída de nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-diselenol revelaram a presença dos picos Au, C, O e Se (Fig.4.47 e 4.48). O pico C1s foi ajustado com três componentes a 284,8; 286,7 e 288,8 eV. O pico em 284,8 que corresponde a C-C e/ou C-H da cadeia alifática da molécula do dibutildiselenol e C-C e/ou C-H da molécula de citrato ainda aderida a superfície das partículas (Fig. 4.48 item c). Os picos atestam a

presença da molécula de citrato na superfície, pois os picos em 286,7 e 288,8 eV estão associados ao C-O e C=O, respectivamente. O pico O1s foi decomposto em dois componentes, um em 531,5 e outro em 533,1 eV. O componente com maior energia de ligação pode estar associado a um óxido metálico (Se=O) e/ou ao C=O, enquanto que o componente com menor energia de ligação, está associado ao C-O (Fig. 4.48 item d). Os componentes 531,5 e 533,1 eV do pico O1s são mais um indicativo da presença da molécula de citrato na superfície da partícula e/ou a presença de espécies de selênio oxidadas.

O espectro Au4f foi ajustado com dois dubletos, com componentes Au4f_{7/2} a 84,2 e 85,9 eV, correspondendo a ouro metálico (90 %) e Au₂O₃ (10 %). O espectro Se3d foi ajustado com dois dubletos 55,0 eV (3d_{5/2}) e 56,0 eV (3d_{3/2}) (Fig. 4.48 item a). O par de dubletos indica a existência de duas espécies de selênio. O pico 3d_{5/2} apresenta dois componentes 55,0 e 57,8 eV com a diferença de energia de 2,8 eV. O componente de menor energia com 55,0 eV (94 %) apresenta um pico de maior intensidade e pico está associado ao selênio no estado de oxidação zero, ou seja, a espécie dibutil-diselenol (But₂Se₂) que está fixada a superfície das nanopartículas por meio de ligação covalente entre os átomos de selênio e de ouro. O componente de maior energia com 57,8 eV(6,%) apresenta um pico de menor intensidade e está associado a espécie oxidada do selênio, também associada ao pico Au5p_{3/2}, que tem uma energia de ligação aproximadamente igual a 59 eV.

Uma análise mais detalhada da Figura 4.47 permite afirmar que a componente de maior energia com 57,8 eV esta associada ao selênio no estado de oxidação quatro, pois o dois dubletos 55,0 eV (3d_{5/2}) e 56,0 eV (3d_{3/2}) possuem grande simetria. O conjunto de dados de XPS da amostra de nanopartículas funcionalizada com organoselênio possui uma maior estabilidade a oxidação que organotelúrio, pois somente seis por cento dos átomos de selênio sofrem oxidação.

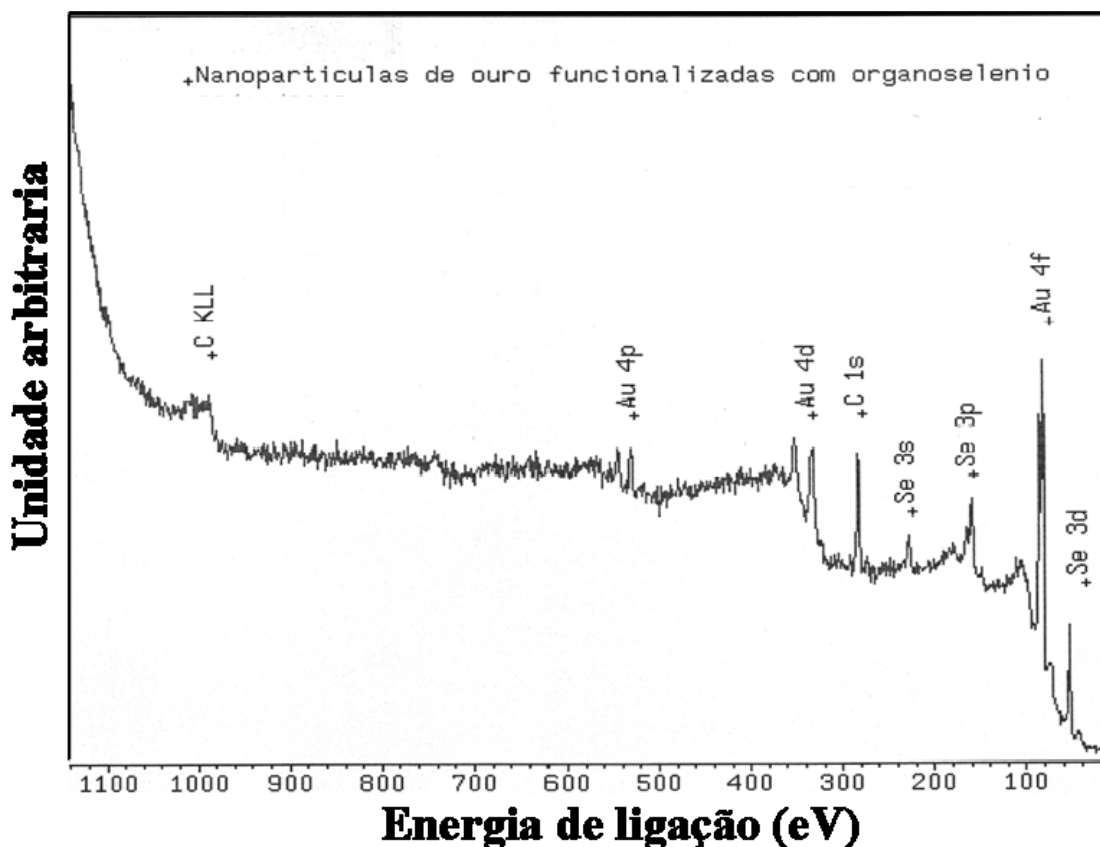


FIGURA 4. 47.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-diselenol.

TABELA 4. 5.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-diselenol.

Pico	Posição BE/eV	FWHM /eV	Área total	Fator de sensibilidade	Massa atômica	Conc. Atômica %	Conc. Massa %
XPS Sp C 1s 1	284.800	1.637	224	0.250	12.000	46.41	12.3
XPS Sp C 1s 2	286.679	1.637	51	0.250	12.000	10.62	2.8
XPS Sp C 1s 3	288.823	1.637	16	0.250	12.000	3.26	0.8
XPS Sp O 1s 1	531.520	2.227	56	0.660	16.000	4.39	1.5
XPS Sp O 1s 2	533.103	2.227	85	0.660	16.000	6.63	2.3
XPS Sp Au 4f 1	84.187	1.124	560	4.950	197.000	5.86	25.5
XPS Sp Au 4f 2	85.866	1.124	62	4.950	197.000	0.65	2.8
XPS Sp Au 4f 3	87.857	1.124	420	4.950	197.000	4.39	19.1
XPS Sp Au 4f 4	89.536	1.124	47	4.950	197.000	0.49	2.1
XPS Sp Se 3d 1	55.026	1.419	126	0.670	79.000	9.73	17.0
XPS Sp Se 3d 2	55.886	1.419	84	0.670	79.000	6.49	11.3
XPS Sp Se 3d 3	57.759	1.419	8	0.670	79.000	0.65	1.1
XPS Sp Se 3d 4	58.619	1.419	6	0.670	79.000	0.44	0.7

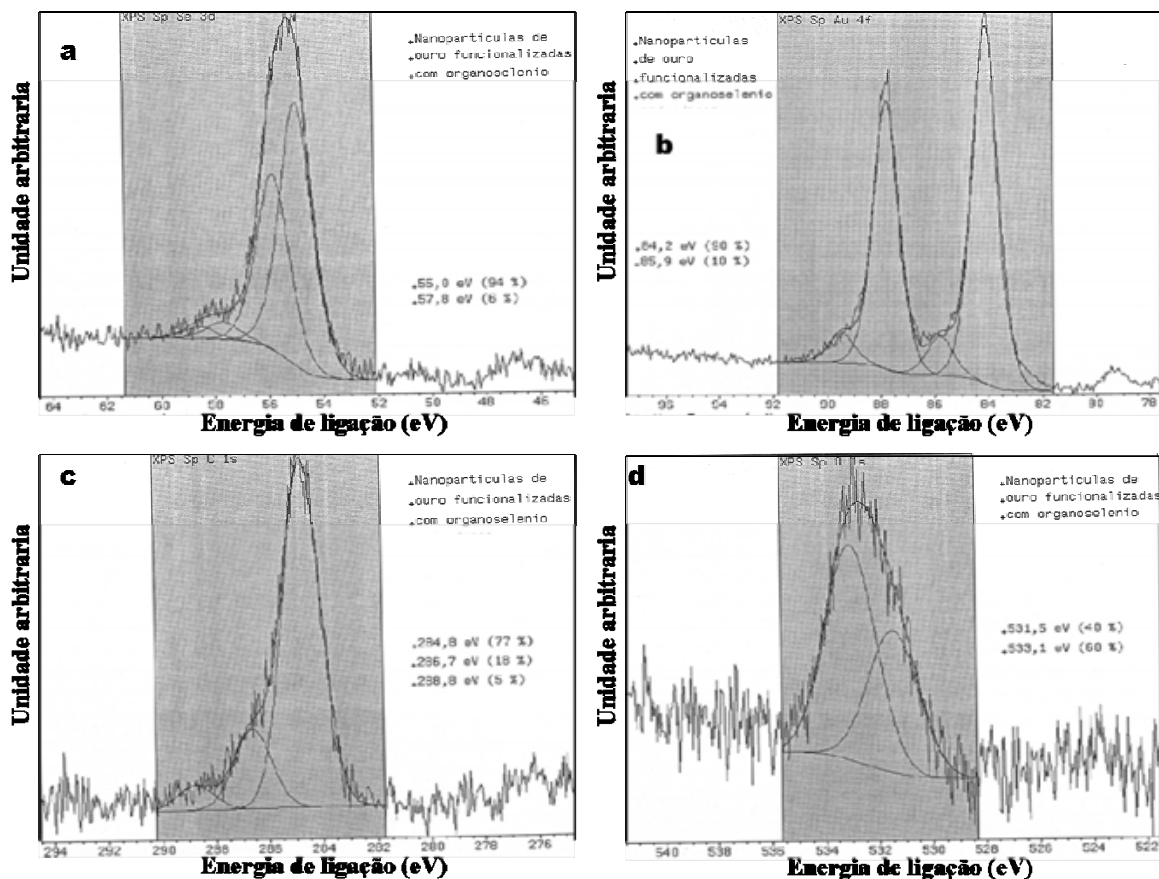


FIGURA 4. 48.: Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-diselenol: (a) Se 3d; (b) Au 4f ; (c) C 1s ; (d) O 1s

A amostra contendo as nanopartículas de ouro funcionalizadas com organoselenio apresentaram picos de Au, C, O e de S (Fig.4.49 e 4.50). O pico C1s foi ajustado com três componentes a 284,8; 286,1 e 288,0 eV, com atribuições semelhantes à da amostra com organoselênio (Fig. 4.50 item c). O pico O1s foi decomposto em dois componentes a 531,5 e 533,1 eV, sendo que o componente com maior energia de ligação pode estar associado a um óxido metálico (S=O) e/ou a C=O, enquanto que o componente com menor energia de ligação a C-O^{112, 133,134, 135}. O espectro Au4f foi ajustado com dois dubletos, com componentes Au 4f_{7/2} a 84,2 e 85,9 eV, correspondendo a ouro metálico (93 %) e Au₂O₃ (7 %). O espectro S2d foi ajustado com três picos com componentes 2p_{3/2} a 162,1; 166,3 e 169,2 eV (Fig. 4.50 item a). Os três picos indicam a existência de três espécies de organoselenio. O componente S2p_{3/2} de menor energia com 162,1 eV (42 %) apresenta um pico maior intensidade, este pico

está associado ao selênio no estado de oxidação zero, ou seja, a espécie dibutil-ditiol (But_2S_2) que esta fixada a superfície das nanopartículas por meio de ligação covalente entre enxofre e ouro^{113, 136}. O componente $\text{S}2p_{3/2}$ de energia intermediária com 166,3 eV (23,%) apresenta um pico associado a presença de tiol não ligada¹³⁷. O componente $\text{S} 2p_{3/2}$ de maior energia com 169,2 eV (34%) apresenta um pico associado a espécie oxidada do enxofre ($\text{S}=\text{O}$ sulfona)¹³⁸.

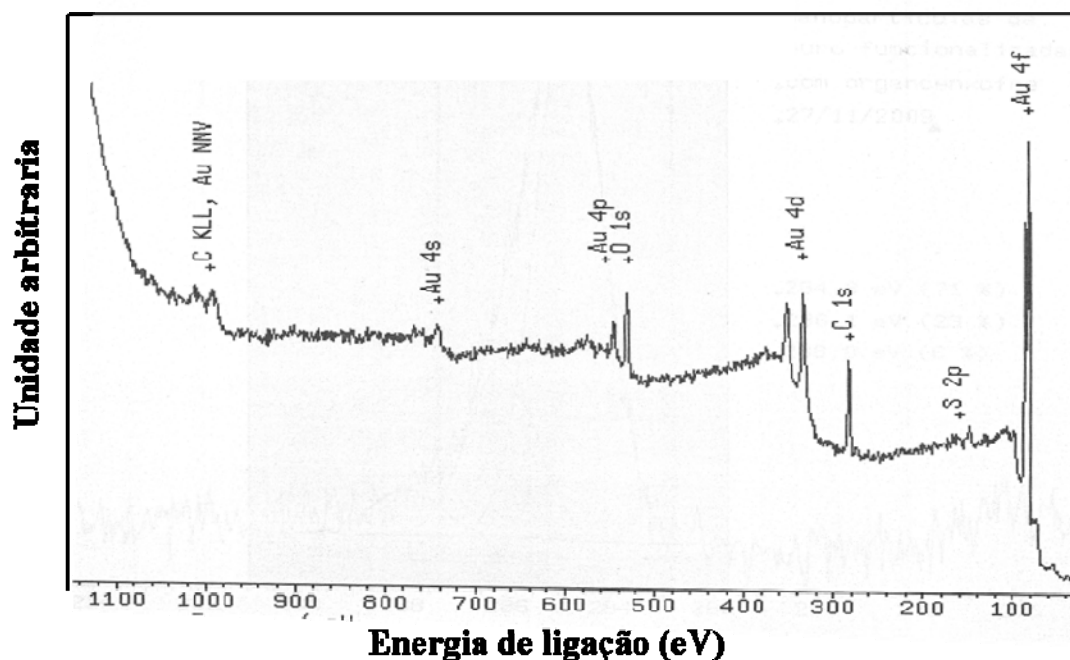


FIGURA 4. 49.:Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditiol.

TABELA 4. 6.:Valores referentes a cada pico do gráfico de XPS das nanopartículas de ouro funcionalizadas com dibutil-ditiol

Pico	Posição BE/eV	FWHM /eV	Área total	Fator de sensibilidade	Massa atômica	Conc. Atômica %	Conc. Massa %
XPS Sp C 1s 1	284.800	1.563	327	0.250	12.000	40.51	11.0
XPS Sp C 1s 2	286.125	1.563	104	0.250	12.000	12.91	3.5
XPS Sp C 1s 3	287.990	1.563	27	0.250	12.000	3.38	0.9
XPS Sp O 1s 1	532.078	1.906	162	0.660	16.000	7.50	2.7
XPS Sp O 1s 2	533.135	1.906	279	0.660	16.000	13.09	4.7
XPS Sp Au 4f 1	84.199	1.084	1372	4.950	197.000	8.59	38.4
XPS Sp Au 4f 2	85.946	1.084	102	4.950	197.000	0.64	2.8
XPS Sp Au 4f 3	87.869	1.084	1029	4.950	197.000	6.44	28.8
XPS Sp Au 4f 4	89.616	1.084	76	4.950	197.000	0.48	2.1
XPS Sp S 2p 1	162.071	3.296	31	0.540	32.100	1.77	1.2
XPS Sp S 2p 2	163.251	3.296	16	0.540	32.100	0.92	0.6
XPS Sp S 2p 3	166.303	3.296	17	0.540	32.100	0.99	0.7
XPS Sp S 2p 4	167.483	3.296	9	0.540	32.100	0.50	0.3
XPS Sp S 2p 5	169.244	3.296	25	0.540	32.100	1.45	1.0
XPS Sp S 2p 6	170.244	3.296	13	0.540	32.100	0.72	0.5

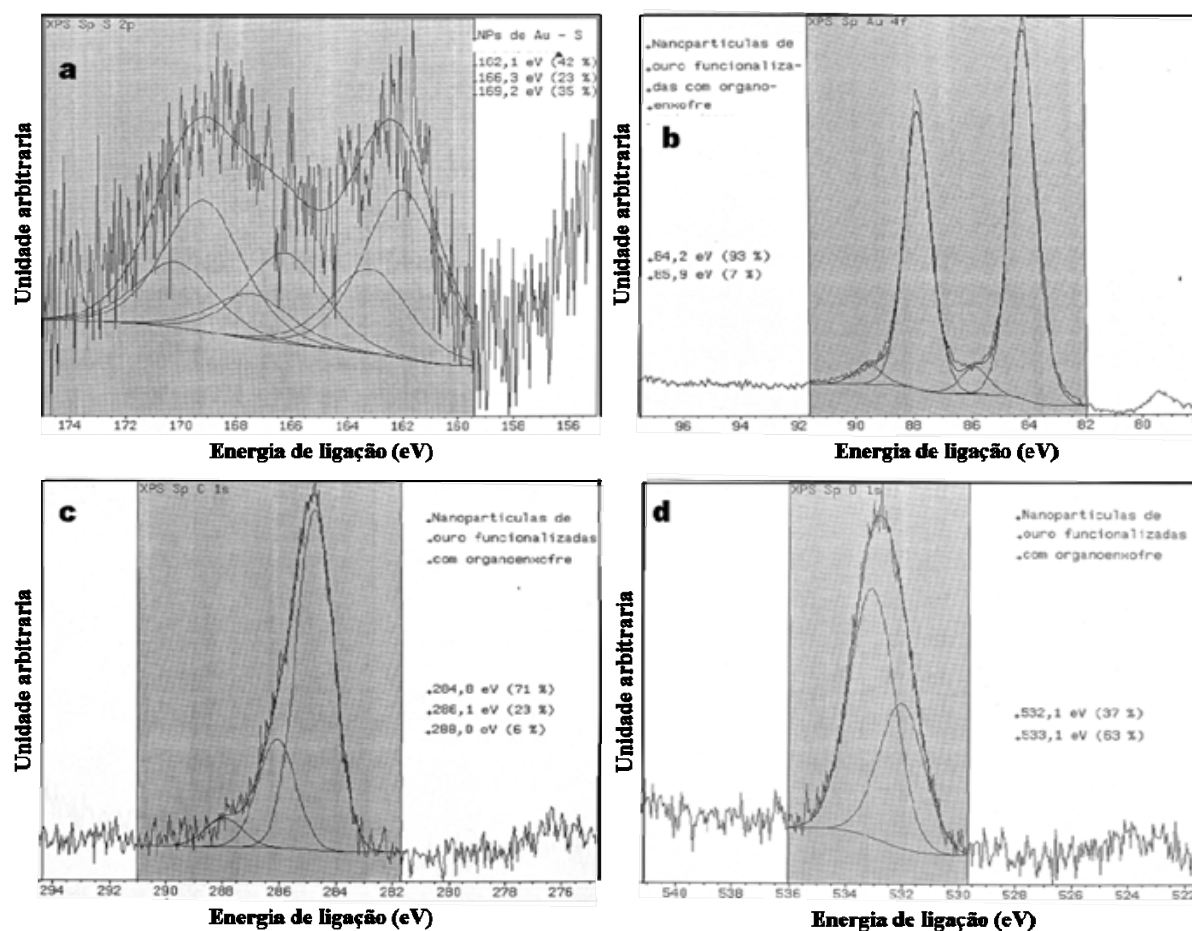


FIGURA 4. 50.: Espectro de XPS das partículas de ouro passivadas com dibutil-ditiol: (a) S 2p; (b) Au 4f ; (c) C 1s ; (d) O 1s

A análise XPS permitiu uma compreensão mais detalhada acerca da modificação da superfície das nanopartículas de ouro através do ancoramento de moléculas orgânicas da família dos organocalcogenetos. Esse forte ancoramento foi estabelecido pela formação de ligações covalentes entre os átomos de ouro da superfície da nanopartícula e os átomos de calcogênio das moléculas orgânicas. Entre as moléculas de dibutil-dicalcogenetos a mais estável aos processos de oxidação foi o dibutil-diselenol.

5. CONCLUSÕES

- i) Nanopartículas esféricas de ouro e de prata foram sintetizadas empregando o Método do Citrato.
- ii) A variação nos parâmetros da síntese das nanopartículas de prata e de ouro, como temperatura, pH e tempo de reação alteram a estabilidade, a taxa de conversão, o tamanho médio e a distribuição de tamanho das amostras obtidas, indicando ser possível se obter amostras com tamanho desejado.
- iii) O valor de pH é capaz de determinar a concentração das espécies redutoras (identificadas como Cit^{-3}) dentro da solução, influenciando conseqüentemente nos processos de saturação, nucleação e crescimento das partículas. Foi observado que quanto maior o pH da reação menor o tamanho das partículas e menor o desvio padrão, foram obtidas partículas de tamanho médio de 19 nm com desvio padrão de 6 na reação processada em pH 9 e partículas de 33 nm com desvio padrão de 18 em pH 5.
- iv) O tamanho médio das partículas e a taxa de conversão podem ser alterados com a evolução do tempo de reação. Foi observado que quanto maior o tempo de reação maior o tamanho médio das partículas e taxa de conversão. Foram obtidas partículas de prata com tamanho de 20 e 84 nm nos tempos de 12 e 60 minutos, respectivamente.
- v) Após o estágio de nucleação, foi notado que a adição de amônia pode ser uma rota alternativa para estabilizar os colóides de prata, resultando em partículas com tamanho médio da ordem de 1,6 a 2,2 nm.
- vi) A reação de passivação das nanopartículas de ouro com moléculas de dibutil-dicalcogenetos processada sem agitação gera placas de muitos tamanhos e espessuras, esse fenômeno é creditado a coalescência das partículas menores.

- vii) Os resultados da passivação das nanopartículas de ouro com agitação revelaram que as moléculas de dibutil-diselenol foram as mais estáveis nos processos de oxidação do que as de dibutil-ditelurol e dibutil-ditiol, pois as porcentagens de moléculas oxidadas foram de 6%, 92% e 34%, respectivamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPAL, M. "Application of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 35, 3559.
- ² JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. "Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações", *Química Nova*, **2005**, 28, 2, 281.
- ³ SANCHEZ, C.; ARRIBART, H.; GUILLE, M. M. G. "Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems", *Nature materials*, **2005**, 4, 4, 277
- ⁴ GOMEZ-ROMERO, P. "Hybrid organic-inorganic materials- In search of synergic activity", *Advanced Materials*, **2001**, 13, 3, 163
- ⁵ MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROZES, L.; Sanchez, C. "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials", *Journal of Materials Science & Engineering R-Reports*, **2000**, 28, 1, 1.
- ⁶ SILBERZAN, P.; LEGER, L.; AUSSERRE, D.; BENATTAR, J. J. "Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers", *Langmuir*, **1991**, 7, 1647.
- ⁷ WEIDNER, T.; SHAPORENKO, A.; MULLER, J.; HOLTIG, M. "Self-Assembled Monolayers of Aromatic Tellurides on (111)-Oriented Gold and Silver Substrates", *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 11627
- ⁸ NAKAMURA, T.; MIYAMAE, T.; YOSHIMURA, D.; KOBAYASHI, N.; NOZOYE, H.; MATSUMOTO, M. "Alkyl Chain Conformation and the Electronic Structure of Octyl Heavy Chalcogenolate Monolayers Adsorbed on Au(111)", *Langmuir*, **2005**, 21, 5026.
- ⁹ NAKAMURA, T.; YASUDA, S.; MIYAMAE, T. "Effective Insulating Properties of Autooxidized Monolayers Using Organic Ditellurides", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12642–12643
- ¹⁰ NAKAMURA, T.; MIYAMAE, T.; NAKAI, I. "Adsorption States of Dialkyl Ditelluride Autooxidized Monolayers on Au(111)", *Langmuir*, **2005**, 21, 3344.
- ¹¹ MONNELL, J. D.; STAPLETON, J. J.; JACKIW, J. J.; DUNBAR, T.; REINERTH, W. A. "Ordered Local Domain Structures of Decaneselenolate and Dodecane-selenolate Monolayers on Au(111)", *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 9834–9841.
- ¹² YOKOTA, K.; TANIGUCHI, M.; KAWAI, T. "Control of the Electrode–Molecule Interface for Molecular Devices", *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5818.
- ¹³ CASADO, J.; OLIVA, M. M.; DELGADO, M. C. R. "Hybrid Organic Semiconductors Including Chalcogen Atoms in π -Conjugated Skeletons. Tuning of Optical, Redox, and Vibrational Properties by Heavy Atom Conjugation", *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 7422.
- ¹⁴ SAMANT, M. G.; BROWN, C. A.; GORDON, J. G. "An epitaxial organic film. The self-assembled monolayer of docosanoic acid on silver(111)", *Langmuir*, **1992**, 8, 1615.

-
- ¹⁵ DISHNER, M. H.; HEMMINGER, J. C.; FEHER, F. J., "Scanning Tunneling Microscopy Characterization of Organoselenium Monolayers on Au(111)", *Langmuir*, **1997**, 13, 4788.
- ¹⁶ VOLMER, M.; CZODROWSKI, B.; STRATMANN, M.; BUNSENGES, B." Electrodesorption Potentials of Self-Assembled Alkanethiolate Monolayers on Copper Electrodes. An Experimental and Theoretical Study", *Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1335.
- ¹⁷ FRITZ, M. C.; HÄHNER, G.; SPENCER, N.D.; BÜRLI, R. "Self-Assembled Hexasaccharides: Surface Characterization of Thiol-Terminated Sugars Adsorbed on a Gold Surface", *Langmuir*, **1996**, 12, 25, 6074.
- ¹⁸ BRENNAN, N. K.; HALL, J. P.; DAVIES, S. R. "In Vitro Photodynamic Properties of Chalcogenopyrylium Analogues of the Thiopyrylium Antitumor Agent AA1", *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 5123
- ¹⁹ ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; GAO, M.; EYCHMÜLLER, A.; WELLE, H. "Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 16, 3065.
- ²⁰ GAO, M.; RICHTER, B.; KIRSTEIN, S.; MÖHWALD, H. "Electroluminescence Studies on Self-Assembled Films of PPV and CdSe Nanoparticles", *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 21, 4096.
- ²¹ KAMBE, S.; FUJI, M.; KAWAI, T.; KAWAI, S.; NAKAHARA, S. "Photocatalytic hydrogen production was reported using particles containing Se alloy and its derivatives", *F. Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 109, 105.
- ²² WOHLTJEN, H.; SNOW, A. W. "Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor Sensor", *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2856
- ²³ MIRKIN, C. A. "Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks", *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 11, 2258.
- ²⁴ WANG, S.; HUANG, X.; SHAN, X.; et al "Electrochemical Surface Plasmon Resonance: Basic Formalism and Experimental Validation", *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 3, 935.
- ²⁵ ANDYOPADHYAY, K.; VIJAYAMOHANAN, K.; VENKATARAMANAN, M.; PRADEEP, T. "Self-Assembled Monolayers of Small Aromatic Disulfide and Diselenide Molecules on Polycrystalline Gold Films: A Comparative Study of the Geometrical Constraint Using Temperature-Dependent Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Electrochemistry", *Langmuir*, **1999**, 15, 16, 5314.
- ²⁶ VENKATARAMANAN, M.; MURTY, K. V. G. K.; PRADEEP, T.; DEEPALI, W.; VIJAYAMOHANAN, K. "Metal Ion Reactivity with 1,4-Benzenedimethanethiol Monolayers on Gold", *Langmuir*, **2000**, 16, 20, 7673.
- ²⁷ JUNG, Y.; LEE, J. M.; JUNG, H.; CHUNG, B. H. "Self-Directed and Self-Oriented Immobilization of Antibody by Protein G-DNA Conjugate", *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 17, 6534.

-
- ²⁸ LU, X.; RYCENGA, M.; SKRABALAK, S. E.; WILEY B.; XIA Y.” Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2009**, 60,167.
- ²⁹ZHOU, J.; YANG, J.; SUN, Y.; ZHANG, D.; SHEN, J.”Effect of silver nanoparticles on photo-induced reorientation of azo groups in polymer films”, *Thin Solid Films*, **2007**,515, 7242.
- ³⁰ LIU,P.; ZHAO,M. “Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP)”, *Applied Surface Science*, **2009**, 255,3989
- ³¹ ZHOU, Q.; QIAN, G.; LI, Y.; ZHAO, G.; CHAO, Y. “Two-dimensional assembly of silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitroaniline, *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 953.
- ³²WINKLEMAN, A.; PEREZ-CASTILLEJOS, R.; GUDIENSEN, K. L; et all ”Density-Based Diamagnetic Separation: Devices for Detecting Binding Events and for Collecting Unlabeled Diamagnetic Particles in Paramagnetic Solutions”, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 17,6542.
- ³³MIRANDA, M.M.; PERGOLESE, B.; BIGOTTO, A.; GIUSTI, A. “Stable and efficient silver substrates for SERS spectroscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science* ,**2007**, 314, 540
- ³⁴ KIM, J. S.; KUK, E. ”Antimicrobial effects of silver nanoparticles”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2007**, 3, 95.
- ³⁵ SONDI, I.; SONDI, B. S. “Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 275, 177.
- ³⁶ PAL, S.; TAK,Y.K.; SONG,J.M. ”Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*”,*Applied And Environmental Microbiology*, **2007**, 3, 1712.
- ³⁷BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New-York, Wiley, **1983**.
- ³⁸MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMIREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. “The bactericidal effect of silver Nanoparticles” , *Nanotechnology*, **2005**, 16, 2346.
- ³⁹AHMADI, T. S.; LOGUNOV, S. L.; EL-SAYED, M. A. ”Size-Dependent Electron Dynamics of Gold Nanoparticles”, *Nanostructured Materials*, **1997**, 10, 125-140.
- ⁴⁰SAINSBURY, T.; IKUNO, T.; OKAWA, D.; PACILÉ, D.; FRÉCHET, J. M. J.; ZETTL, A. “Self-Assembly of Gold Nanoparticles at the Surface of Amine- and Thiol-Functionalized Boron Nitride Nanotubes”, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 35, 12992–12999.
- ⁴¹ISAACS, S. R.; CUTLER, E. C.; PARK, J. S.; LEE, T. R.; SHON, Y. S. “Synthesis of Tetraoctylammonium-Protected Gold Nanoparticles with Improved Stability”, *Langmuir*, **2005**, 21, 13, 5689.

-
- ⁴²DREXLER, E. *Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology*, 1ª Edição, Anchor Books, New York, **1986**.
- ⁴³DAY, P. "Room at the bottom", *Chemistry in Britain*, **1996**, 32, 7, 29.
- ⁴⁴ WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B., *Transmission Electron Microscopy*, Publisher: Perseus Publishing, 1996.
- ⁴⁵ DREXLER, E.; PETERSON, C., *Unbounding the Future: the Nanotechnology Revolution*, William Morrow and Company, Inc., New York, **1991**.
- ⁴⁶ EIGLER, M.; SCHWEIZER, E. K. "Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope", *Nature*, **1990**, 344, 524 – 526.
- ⁴⁷ BRANDL, D.W.; MIRIN, N. A.; NORDLANDER, P. "Plasmon Modes of Nanosphere Trimers and Quadrumers", *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 25, 12302–12310
- ⁴⁸MARZÁN, M. L. "Nanometals: formation and color", *Materials Today*, **2004**, 26,32-41
- ⁴⁹ LINK, S., EL-SAYED, M. A., "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods", *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8410
- ⁵⁰ PODLIPENSKY, A.; ABDOLVAND, A.; SEIFERT, G.; GRAENER, H. "Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles", *Appl. Phys. A*, **2005**, 80, 1647.
- ⁵¹ ZHANG, J. Z." Ultrafast Studies of Electron Dynamics in Semicon-ductor and Metal Colloidal Nanoparticles: Effects of Size and Surface". *Acc.Chem. Res.***1997**, 30, 423-429
- ⁵² THANH, N. T. K.; ROSENZWEIG, Z. "Development of an aggregation-based immunoassay for antiprotein A using gold nanoparticles", *Anal. Chem*, **2002**, 74, 1624.
- ⁵³BROCKMAN, J. M.; NELSON, B. P.; CORN, R. M. "Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2000**, 51, 41–63.
- ⁵⁴SUN Y.; XIA Y. "Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes", *Anal. Chem.* **2002**,74, 5297.
- ⁵⁵HAYNES, C. L.; MCFARLAND, A. D.; VAN DUYNE, R.P. "Surface-enhanced Raman spectroscopy", *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 4338.
- ⁵⁶JEANMAIRE, D. L.; VAN DUYNE, R. P. "Surface Raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode", *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **1977**, 84, 1, 20.
- ⁵⁷LIDE ZHANG XIAOSHENG FANG CHANGHUI YE "Controlled growth of nanomaterials Copyright © 2007 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

⁵⁸ HATZOR, A.; WEISS, P. S.; “Molecular Rulers for Scaling Down Nanostructures”, *Science*, **2001**, 1019, 291

⁵⁹ CAO, GUOZHONG ”Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications”, Copyright © 2004 by Imperial College Press

⁶⁰ SUNAGAWA, I. ”Growth Histories of Mineral Crystals as Seen from Their Morphological Features”, *Yamanashi Institute of Gemology and Jewelry Arts*, **1955**, 400, 0808.

⁶¹ ZANCHET, D.; MORENO, M. S.; UGARTE, D. “Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals”, *Physical Review. Letters*, **1999**, 82, 26, 5277.

⁶² PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. ”What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method?”, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 945-951.

⁶³ RONGCHAO, J.; CAO, Y. C.; HAO, E.; ME´ TRAU, G. S.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A.; “Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation”, *Nature*, **2003**, 425, 2, 487

⁶⁴ BRUST, M.; KIELY, C. J. “Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, 202, 2, 175.

⁶⁵ ZANCHET, D.; HALL, B. D.; UGARTE, D.; “Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles”, *Journal of Physics Chemistry B*, **2000**, 104, 47, 11013.

⁶⁶ YIN, Y.; ALIVISATOS. A. P. “Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface”, *Nature*, **2005**, 437, 664.

⁶⁷ MURRAY, C. B.; SUN, S.; GASCHLER, W.; DOYLE, H.; BETLEY, T. A.; KAGAN, C. R. “Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices”, *IBM J. RES. & DEV.*, **2001**, 45, 1, 47

⁶⁸ TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLER, S. “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold“, *J. Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11, 55.

⁶⁹ KIMLING, J.; MAIER, M.; B. OKENVE, KOTAIDIS, V.; BALLOT, H.; PECH, A. “Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited”, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 15700-15707.

⁷⁰ HENGLEIN, A. “Radiolytic preparation of ultrafine colloidal gold particles in aqueous solution: Optical spectrum, controlled growth, and some chemical reactions”, *Langmuir*, **1999**, 15, 6738-6744.

⁷¹ TURKEVICH, J., Colloidal Gold. Part I. *Gold Bull.* **1985**, 18, (3), 86-91.

⁷² DONG, X.; JI, X.; WU, H.; ZHAO, L.; LI, J.; YANG, W. ”Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction”, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6573–6576.

-
- ⁷³ KUMAR, S.; GANDHI, K. S.; KUMAR, R.; "Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 3128-3136.
- ⁷⁴ CONTADO, C.; ARGAZZI, R.; "Size sorting of citrate reduced gold nanoparticles by sedimentation field-flow fractionation", *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, (52), 98
- ⁷⁵ RIVAS, L.; SANCHEZ-CORTES, S.; GARCÍA-RAMOS, J. V.; MORCILLO G.; "Growth of Silver Colloidal Particles Obtained by Citrate Reduction To Increase the Raman Enhancement Factor", *Langmuir* **2001**, 17, 574-577
- ⁷⁶ FARAH, A. A.; PUEBLA, R. A. A.; FENNIRI, H.; "Chemically stable silver nanoparticle-crosslinked polymer microspheres"; *Journal Of Colloid And Interface Science* ,**2008**, 319, 572.
- ⁷⁷ XIE, Y.; YE, R.; LIU, H.; "Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant"; *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 279, 175.
- ⁷⁸ TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. The Formation of Colloidal Gold. *J. Phys. Chem.* **1953**, 57 (7), 670-673.
- ⁷⁹ PATUNGWASA, W.; HODAK, J.H.; "pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction", *Materials Chemistry and Physics*, **2008**, 108, 45-54
- ⁸⁰ TURKEVICH, J.; GARTON, G.; STEVENSON, P. C.; "The color of colloidal gold", *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 6, 526.
- ⁸¹ GAO, G.; "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications", Copyright by Imperial College Press **2004**
- ⁸² LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H.; Theory, "Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols", *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.
- ⁸³ SUGIMOTO, T.; SHIBA, F.; SEKIGUCHI, T.; ITOH, H.; "Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride"; *Colloids Surf. A* , **2000**, 164, 183.
- ⁸⁴ MANDAL, S.; ARUMUGAM, S.K.; PASRICHA, R.; SASTRY, M.; "Silver nanoparticles of variable morphology synthesized in aqueous foams as novel templates", *Bull. Mater. Sci.*, **2005**, 28, (5), 503-510.
- ⁸⁵ MURUGADOSS, A.; PASRICHA, R.; CHATTOPADHYAY, A.; "Ascorbic acid as a mediator and template for assembling metallic nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 311, 303-310
- ⁸⁶ HOUK, L.R.; CHALLA, S.R.; GRAYSON, B.; FANSON, P.; DATYE, A.K.; "The Definition of "Critical Radius" for a Collection of Nanoparticles Undergoing Ostwald Ripening", *Langmuir*, **2009**, 25 (19), 11225-11227

-
- ⁸⁷ EASTOE, J.; HOLLAMBY, M. J.; HUDSON, L.; “Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 128, 5.
- ⁸⁸ OSKAM, G.; HU, Z.; PENN, R. L.; PESIKA, N.; SEARSON, P. C.; ”Coarsening of metal oxide nanoparticles”, *Physical Review E*, **2002**, 66, 011403.
- ⁸⁹ VIAU, G., TONEGUZZO, P., PIERRARD, A., ARCHER, O., FIEVET-VINCENT, F., FIEVET, F.; “Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols”, *Scripta Materialia*, **2001**, 44, 2263.
- ⁹⁰ LAMER, V. K.;DINEGAR, R. H.; “Theory,Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.
- ⁹¹LAIDLER, K.J. The world of physical chemistry. Oxford: Oxford University Press, **1993**, 292.
- ⁹² SHAW, D.J.,” Introdução à química de colóides e de superfícies”. Trad. De J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, **1975**.
- ⁹³ MORALES, V.; ANTA,J.A.; LAGO,S.,”Integral Equation Prediction of Reversible Coagulation in Charged Colloidal Suspensions” *Langmuir*, **2003**, 19 (2), 475–482
- ⁹⁴BOLT, G.H.,” Surface interaction between the soil solid phase and the soil solution. In:, (ed). Soil chemistry Part A. Basic elements. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1978. cap.3, p.43-53.
- ⁹⁵BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. “Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils”. (ed). **Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils**. Melbourne: CSIRO, 1978. cap.2, p.37-57.
- ⁹⁶ BREWER,S.H.; GLOMM,W.R.; JOHNSON,M.C.; KNAG,M.K.; FRANZEN,S.,” Probing BSA Binding to Citrate-Coated Gold Nanoparticles and Surfaces”, *Langmuir*, **2005**, 21 (20), 9303–9307
- ⁹⁷ PINGALI, K.C.; DENG,S.; ROCKSTRAW, D.A.,” Effect of Ammonium Nitrate on Nanoparticle Size Reduction “,*Research Letters In Nanotechnology*, **2008**,2008, 4.
- ⁹⁸ THOMAS, I.M, J.,” Aerial Oxidation of Tetraethyl Silicate and Effect on Ammonia Catalyzed Hydrolysis ”,*Sol-Gel Sci. Technol.*,**1998**, 13,713.
- ⁹⁹ PARK, S.K., DO KIM, K., KIM, HT.” Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles”, *Colloids Surf., A.*, **2002**, 197,7.
- ¹⁰⁰ARRIAGADA, F.J., OSSEO-ASARE, K.” Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration “, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 210.
- ¹⁰¹BORGNA, A., FRETY, R., PRIMET, M., GUENIM, M.,” Modifications of surface properties of nickel/silica catalysts by nitrogen-containing compounds II. Piperidine, 3,5 dimethyl piperidine and pyridine” *Appl. Catal.*, **1991**,76, 233.

-
- ¹⁰² YOKOYAMA, S., MOMOTA, A., HIRAO, K., KAWAKAMI, M., MURATA, Y., "Preparation of fine particles of tin–M (M: silver, bismuth) alloys with ammonia splashing method", *J. Mater. Process. Technol.*, **2003**, 137, 123.
- ¹⁰³ DUBAS, S.T.; PIMPAN, V., "Green Synthesis of Silver nanoparticles for Ammonia Sensing", *Talanta*, **2008**, 76, 29.
- ¹⁰⁴ SUN, L.; ZHANG, Z.; DANG, H., "A novel method for preparation of silver nanoparticles Materials Letters", **2003**, 57, 3874–3879
- ¹⁰⁵ MEKHALIF, Z.; FONDER, G.; AUGUSTE, D.; LAFFINEUR, F.; DELHALLE, J., "Impact of the anchoring groups X (–SH, –S–S–, –SeH and –Se–Se–) of CF₃(CF₂)₃(CH₂)₁₁X molecules self-assembled on oxidised electroplated copper", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 618, 24–32
- ¹⁰⁶ XU, J.; XIA, H.; LIU, H.; HU, Y., "Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 273, 179–183.
- ¹⁰⁷ ZHAO, Z.; WANG, H.; QIN, X., et al. "Self-assembled film of hydrophobins on gold surfaces and its application to electrochemical biosensing" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2009**, 71, 1, 1, 102–106
- ¹⁰⁸ ARAGONI, M. C.; ARCA, M.; DEVILLANOVA, F. A., et al. "The Nature of the Chemical Bond in Linear Three-Body Systems: From I₃[–] to Mixed Chalcogen/Halogen and Trichalcogen Moieties", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **2007**, 17416, 46.
- ¹⁰⁹ EMSLEY, J. "Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements"; Oxford University Press: New York, **2002**.
- ¹¹⁰ ASHE III A. J.; LUDWIG, JR. E. G., "The Exchange Reaction Of Tetiumethyldipnictogens With Dimethyl Dichalcogenides", *Journal Of Organometallic Chemistry*, **1986**, 308, 289–296.
- ¹¹¹ BHAYER, J.S. Environmental Chemistry of the Heavy Elements: Hydride and Organo Compounds; VCA: New York, **1995**.
- ¹¹² BRUST, M.; STUHR-HANSEN, N.; NRGAAARD, K., "Bjrnholm Langmuir–Blodgett Films of Alkane Chalcogenide (S, Se, Te) Stabilized Gold Nanoparticles", *Nano Letters*, **2001**, 1 (4), 189–191 •
- ¹¹³ MEKHALIF, G. ; FONDER, F.; LAFFINEUR, J. DELHALLE "Comparative assessment of n-dodecanethiol and n-dodecaneselenol monolayers on electroplated copper", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 621, 245–253
- ¹¹⁴ ZJUNGSEOK CHOI, YOON JUNG LEE, HUNGU KANG, JIN WOOK HAN; JAEGEUN N. "Self-Assembled Monolayers of Dioctyl Diselenides on Au(111)", *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 6 1229

-
- ¹¹⁵CHOI, K.S.; PATSCHKE, R.; BILLINGE, S, J. L.; et. al. "Charge Density Wave Caused by Reducing ThSe₃ by One Electron. Superstructure and Short-Range Order in ATh₂Se₆ (A) K, Rb) Studied by X-ray Diffraction, Electron Diffraction, and Diffuse Scattering," *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10706-10714.
- ¹¹⁶BERCHENKO N.N. et al. "Semi-conductive solid solutions and their application". *M.: Voenizdat.* **1982**, 208
- ¹¹⁷GARBERG, P.; ENGMAN, L.; TOLMACHEV, V.; LUNDQVIST, H.; GERDES, R.; COTGREAVE, I.; "Binding of tellurium to hepatocellular selenoproteins during incubation with inorganic tellurite: consequences for the activity of selenium-dependent glutathione peroxidase"; *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **1999**, *31*, 291-301.
- ¹¹⁸NOGUEIRA, C.W.; ZENI, G.; ROCHA, J.T.B., "Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology", *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.
- ¹¹⁹CHASTEEN, T.G. "Volatile Chemical Species of Selenium", In: *Environmental Chemistry of Selenium*; Frankenberger, W.T, Engberg, R.A., Eds.; Marcel Dekker: New York, **1998**, 589-612.
- ¹²⁰ZHANG, L.; CHASTEEN, T.G.; "Amending Cultures of Selenium Resistant Bacteria with Dimethyl Selenone", *Appl. Organometal. Chem.* **1994**, *8*, 501-508.
- ¹²¹ZHANG, Y.; MOORE N.J.; FRANKENBERGER JR, W.T.; "Speciation of soluble selenium in agricultural drainage waters and aqueous soil-sediment extracts using hydride generation atomic absorption spectrometry", *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 1652- 1656.
- ¹²²CHUNHIENG, T.; PÉTRITIS, K.; ELFAKIR, C.; BROCHIER, J.; GOLI, T.; MONTET, D., " Meta-análise do teor de selênio em castanha-do-brasil", *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 4318-4322.
- ¹²³BENTLEY, R.; FRANZEN, J.; CHASTEEN, T.G.; "Oxidation Numbers in the Study of Metabolism"; *Biochem. Molec. Biol. Edu.* **2002**, *30*, 288-292..
- ¹²⁴BRIGGS, D.; SEAH, M.P., "Practical Surface Analysis, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy", John Wiley & Sons, 1990.
- ¹²⁵MOULDER, J.F.; STICKLE, W.F.; SOBOL. P.E.; BOMBEN, K.D., " Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", Eds.: J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, Estados Unidos, 1999
- ¹²⁶NASCENTE, P. A. P., "Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **2005**, *228*, 145-150.
- ¹²⁷FENDLER, J. H., "Self-assembled nanostructured materials", *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1616
- ¹²⁸HE, B.; TAN, J. J.; LIEW, K. Y.; LIU, H., "Synthesis of size controlled Ag nanoparticles", *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2004**, *116*, 6755.

-
- ¹²⁹SONG, Y.; ZHANG, T.; YANG W.; ALBIN, S., “Correlating Plasmon Resonance Spectra with Three-Dimensional Morphology of Single Silver Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, (46), 18286.
- ¹³⁰ORENDORFF, C. J.; SAU, T. K.; MURPHY, C. J., "Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles"; *Small*, **2006**, *2*, 5, 636 – 639.
- ¹³¹OLIVEIRA, MARCELA MOHALLEM; UGARTE, DANIEL; ZANCHET, DANIELA; ZARBIN, A. J. G., “Study of the influence of some chemical synthesis parameters on the size of silver nanoparticles”, Campinas:Activity Report do LNLS, v. 01, p. 345, 2001
- ¹³²LI, Y.; SILVERTON, L.C.; HAASCH, R.; TONG, Y.Y, “Alkanetelluroxide-Protected Gold Nanoparticles”, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7048–7053.
- ¹³³ SUBRAMANIAN, S.; SAMPATH, S., “Enhanced stability of short- and long-chain diselenide self-assembled monolayers on gold probed by electrochemistry, spectroscopy, and microscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science* , **2007**, *312*, 413–424.
- ¹³⁴ WOO HAN, S.; KIM, K., “Self-Assembled Monolayers of Organoselenium Compounds on Gold: Surface-Enhanced Raman Scattering Study”, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *240*, 492–497.
- ¹³⁵ CHOI, J.; JUNG LEE, Y.; KANG, H.; et. Al. “Self-Assembled Monolayers of Dioctyl Diselenides on Au(111)”, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, (6), 1229.
- ¹³⁶WOO HAN, S.; JOON LEE, S.; KIM, K., “Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiol and Selenol on Silver: Comparative Study of Adsorptivity and Stability”, *Langmuir*, **2001**, *17*, (22), 6981-698.
- ¹³⁷ROSEMARY, M. J.; PRADEEP, T., “Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, *268* ,81-84.
- ¹³⁸GUERRINI, L.; GARCIA-RAMOS, J.V.; DOMINGO, C. et. Al.”Functionalization of Ag Nanoparticles with Dithiocarbamate Calixarene: As an Effective Supramolecular Host for the Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Langmuir*, **2006**, *22*, 10924-10926.