

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO POR PRECIPITAÇÃO

ALFREDO DOS SANTOS WEBER

São Carlos – SP

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO POR PRECIPITAÇÃO

ALFREDO DOS SANTOS WEBER

Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti

Co-Orientadora: Prof. Dra. Caliane Bastos Borba Costa

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito
à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química
da Universidade Federal de São Carlos

São Carlos – SP

2012

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

W373sn

Weber, Alfredo dos Santos.

Síntese de nanopartículas de ouro por precipitação /
Alfredo dos Santos Weber. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
60p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Cristalização. 2. Microscopia eletrônica. 3. Ressonância
plasmon. 4. Método dos momentos. 5. Colóide. I. Título.

CDD: 660.284298 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidato: Alfredo dos Santos Weber

Aos 26/04/2012, às 10:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Síntese de nanopartículas de ouro por precipitação, apresentado pelo candidato Alfredo dos Santos Weber. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Table with 4 columns: Participantes da Banca, Função, Instituição, Resultado. Rows include Prof. Dr. Marco Giulietti (Presidente, UFSCar, Aprovado), Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler (Titular, USP, Aprovado), Profa. Dra. Caliane Bastos Borba Costa (Titular, UFSCar, Aprovado), and Prof. Dr. Andre Bernardo (Titular, UFSCar, Aprovado).

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora*:

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Raquel Ferreira Marinho dos Santos, representante do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Signatures of Prof. Dr. Marco Giulietti, Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler, Profa. Dra. Caliane Bastos Borba Costa, Prof. Dr. Andre Bernardo, and Representante do PPG: Raquel Ferreira Marinho dos Santos.

() Houve () Não houve alteração no título da dissertação. O novo título passa a ser:

Blank lines for title change information.

*Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório. Para gozar dos direitos do título de Mestre em Engenharia Química, o candidato ainda precisa ter sua dissertação homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.

AGREDECIMENTOS

Aos meus orientadores Marquito e Caliane, pela oportunidade, pela constante sabedoria e paciência com que me guiaram pelos estudos e trabalho. Ao professor André Bernardo que sempre auxiliou-me no entendimento e no levantamento de diversas questões com curiosidade e precisão.

Aos Mestres Freire, Demerval, Antônio José Gonçalves e Roberto Giordano pelo esclarecimento durante as disciplinas do programa e me servirem de exemplo para um profundo entendimento das duras ciências da engenharia química.

À todos companheiros do DEQ-PPGEQ, pelas diversas ocasiões de descontração e frutíferas discussões ao longo dos estudos. Agradeço aos amigos Cadu Crestani, Gabriel H. Justi, Vinícius Vescovi.

Aos meus pais, Eduardo e Oscarlina por sempre me fornecerem exemplos de caráter, de amor e compaixão. Aos meus irmãos, Emerson e Renan, pelo companheirismo com que sempre me presentearam durante a vida.

À todos amigos que mesmo à distância sempre me incentivaram, e especialmente ao Eduardo Gonçalves, pelas dicas de estatística e boas músicas. À Náyady Oliveira e família pelo carinho e suporte.

Ao PPGEQ pela oportunidade de desenvolver o trabalho, e ao CNPQ pelo suporte financeiro durante esses dois anos.

“This is the lesson: never give in, never give in, never, never, never, never—in nothing, great or small, large or petty — never give in except to convictions of honour and good sense. Never yield to force; never yield to the apparently overwhelming might of the enemy”

-Winston Churchill

RESUMO

As nanopartículas de ouro possuem propriedades que permitem aplicações com grande interesse em biomedicina, catálise, óptica e eletrônica. O presente estudo objetivou produzir nanopartículas de ouro monodispersas, estáveis e com tamanho homogêneo, por meio da técnica da redução de íons metálicos com sais. O componente orgânico age como estabilizador e suas interações com a superfície metálica define as características finais da partícula. O componente escolhido foi o citrato de sódio testado como agente redutor. Foram estudados os efeitos de parâmetros operacionais, como acidez, temperatura, relação estequiométrica do sistema na nucleação, crescimento e tamanho médio das partículas. Na caracterização das partículas foram utilizadas técnicas de espectrofotometria de UV-visível, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. Conclui-se que aumentando a temperatura, o tamanho e o desvio-padrão das partículas produzidas decrescem e levam a maior uniformidade de formato. A nucleação é favorecida para maiores temperaturas, menor acidez da solução do agente redutor e maior concentração da solução de citrato de sódio. As partículas são formadas por *clusters* que se aglomeram e nanofios que se incorporam à estrutura cristalina cúbica de face centrada. A partir da espectroscopia por UV-visível observou a predominância de partículas isotrópicas com caráter de polarização transversal. Essa técnica se mostrou eficiente como avaliador qualitativo da evolução reacional e de crescimento das partículas. As condições de 80°C pH 8 e 10 e relação molar 5, produziram partículas com distribuição mais estreita e de tamanho em torno de 17 nm.

Palavras-chaves: nanopartículas, cristalização, ouro, nanotecnologia, precipitação, colóide;

ABSTRACT

Gold nanoparticles have properties with great interest in applications in biomedicine, catalysis, optics and electronics. This study seeks to produce stable, size-homogeneous and well-dispersed particles. The chosen method is the reduction of metallic ions by organic salts in aqueous medium. The organic compounds act as stabilizers and their interactions with the metallic surface defines the particles' final characteristics. Sodium citrate was tested as reducing agent. The influence of operational parameters such as temperature, acidity, stoichiometric relations in the nucleation, growth process and size particle was tested. Spectroscopy of UV-visible, scanning and transmission electron microscopy were used as characterization technics. It was concluded that increasing the temperature the particle size and the standard deviation decrease and the produced particles are more uniform in morfology. The nucleation is favored for higher temperatures of reaction, for lower acidity and higher concentration of sodium citrate solution. The particles are formed by clusters which agglomerate and nanowires that incorporate into the face centered cubic crystal structure. UV spectroscopy was efficient in evaluating qualitatively the reaction development and the growth of particles. And with that technique it was observed that transverse polarization of the particles was predominant. The reaction conditions temperature of 80°C, initial pH of the citrate sodium solution in 8 and 10 e molar relations about 5 produced particles with narrow size distribution and 17 nm of median diameter.

Keywords: nanoparticles, crystallization, gold, nanotechnology, precipitation, colloid

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Taça de Lycurgo.....	5
Figura 2 – Efeito da temperatura na reação entre ácido cloroaúrico e citrato de sódio....	8
Figura 3 – Influência de relação molar entre os reagentes.	8
Figura 4 – Efeito do pH da solução de citrato de sódio no diâmetro das partículas.....	9
Figura 5 – Diagrama de solubilidade de Ostwald.	12
Figura 6 – Energia livre em função do raio do cluster.	15
Figura 7 – Gráfico de potencial-zeta ponto isoelétrico de um colóide.....	23
Figura 8 – Esquema de potenciais elétricos na camada difusiva.....	24
Figura 9 - Ilustração da oscilação dos dipolos gerados pela interação da banda de condução com radiação incidente.....	27
Figura 10 - Valores dos índices de refração (a) e coeficiente de absorção (b) de nanopartículas de ouro em função do comprimento de onda	29
Figura 11 – Espectro de extinção típica de nanopartículas: a) isotrópicas. b) anisótropicas.	31
Figura 12 – Influência da distância inter-particular na banda plasmon de superfície. ...	32
Figura 13 – Sistema laboratorial de ensaios	36
Figura 14 - Amostras do ensaio 1. Da esquerda para direita: 2, 5, 30 e 60 minutos.	41
Figura 15 – Evolução da banda plasmon ao longo do tempo.....	41
Figura 16 – Imagens de MET de Ensaio 1: 2 e 5 minutos.....	43
Figura 17 – Imagens de MET de Ensaio 1: 30 e 60 minutos.....	44
Figura 18 – Evolução da dispersão de tamanho das partículas no Ensaio 1.	45
Figura 19 - Evolução do diâmetro médio das partículas e o comprimento de máxima absorção ao longo do tempo.	47
Figura 20 – Influência da temperatura, pH e relação molar no diâmetro médio das partículas. Círculos ensaios à 60°C e os quadrados aos ensaio realizadas à 80°C, as barras são os respectivos desvio-padrões, em diferentes relações molares e pHs iniciais de citrato de sódio.....	51
Figura 21 - Imagens 2 minutos do Ensaio 1	67
Figura 22 - Imagens aos 5 minutos do Ensaio 1.....	68
Figura 23 – Imagens aos 30 minutos do Ensaio 1.	69
Figura 24 – Imagens aos 60 minutos do Ensaio 1.	70
Figura 25 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 2-4.....	71
Figura 26 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 5-7.....	72

Figura 27 – Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 8-10.....	73
Figura 28 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 11 & 12.....	74
Figura 29 - Imagens de MEV-MET e histogramas dos Ensaios 13 & 14.....	75
Figura 30 – Banda de absorvancia 80°C e pH 8.....	76
Figura 31 – Banda de absorbância 80°C e pH 6.....	77
Figura 32 – Banda de absorção plasmon 80°C e pH 10.....	78
Figura 33 – Banda de absorbância de ensaios em 60°C.....	79

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Propriedades físicas de ouro metálico	4
Tabela 2 – Dados físico-químicos de citrato de trisódio.	34
Tabela 3 - Concentrações de citrato de sódio para cada relação molar	35
Tabela 4 - Lista de ensaios realizados	39
Tabela 5 – Momentos de precipitação do ensaio 1.....	46
Tabela 6 – Parâmetros óticos para determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção.	48
Tabela 7 – Resultados referentes a leituras de espectrofotometria e do índice de refração e do coeficiente de absorção do Ensaio 1.	49
Tabela 8 – Diâmetros médios calculados pela equação de Mie em diferentes concentrações de partículas.	49
Tabela 9 – Inflência da temperatura, pH e relação molar no tempo de indução.	52
Tabela 10 – Distribuição granulométrica por imagens aos 2 minutos.	63
Tabela 11 – Distribuição granulométrica por imagens aos 5 minutos.	63
Tabela 12 – Distribuição granulométrica por imagens aos 30 minutos.	63
Tabela 13 – Distribuição granulométrica por imagens aos 60 minutos.	64
Tabela 14 – Densidade populacional aos 2 minutos.....	65
Tabela 15 - Densidade populacional aos 5 minutos.	65
Tabela 16 - Densidade populacional aos 30 minutos.	65
Tabela 17 - Densidade populacional aos 60 minutos.	66
Quadro 1 - Classificação de colóides.....	21

NOMENCLATURA

TERMOS LATINOS

A: área de crescimento do sólido;

B: taxa de nucleação ($\#/m^3.s$);

C: concentração de soluto;

C_0 : concentração inicial de Au^{+3} (mol/L);

C_i : concentração de soluto na interface cristal-solução;

C_{eq} : concentração de soluto no equilíbrio;

d: caminho ótico (nm);

e: carga do elétron;

E: campo elétrico;

E_0 : campo elétrico uniforme;

E_i : campo elétrico dentro de uma nanopartícula;

G' : taxa de crescimento de cristal;

g: constante empírica de crescimento;

g: fator modificador de campo elétrico;

I: força iônica;

k_A : coeficiente superficial cinético de cristalização;

k_V : coeficiente volumétrico cinético de cristalização;

k_B : constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ J/g);

K_d : coeficiente de transferência de massa;

K_g : coeficiente empírico de crescimento;

L: comprimento característico do sólido;

M_{Au} : massa de ouro convertida;

m: massa de sólido durante etapa de crescimento;

m_e : massa de um elétron;

N: concentração de partículas ($\#/nm^3$);

N_A : número de Avogrado;

N_e : densidade de elétrons em partícula metálica;

p : dipolo elétrico na partícula;

r : raio do cluster;

Re : número de Reynolds;

S : razão de supersaturação;

Sc : número de Schmidt;

Sh : número de Sherwood;

T : temperatura absoluta;

V : volume de partícula;

V_R : energia repulsiva;

V_{reator} : volume do reator;

V_T : energia total de estabilidade;

V_{vdw} : energia atrativa de van der Waals;

ΔC : supersaturação de um soluto, é a diferença entre a concentração real e a concentração em equilíbrio numa dada temperatura;

ΔG : energia livre de Gibbs;

ΔG_S : energia livre superficial;

ΔG_V : energia livre volumétrica;

ΔG_v : energia livre volumétrica de um átomo ou molécula;

TERMOS GREGOS

α : polarizabilidade;

γ : energia superficial

γ_a : frequência de amortecimento

ϵ_0 : constante dielétrica do colóide;

ϵ : constante dielétrica da partícula;

ϵ_m : constante dielétrica do meio;

ϵ_1 : índice de refração;

ϵ_2 : coeficiente de absorção;

ϵ_∞ : constante dielétrica de alta frequência;

κ : fator de Debye;

λ : comprimento de onda;

μ_i : i-ésimo momento relativo à distribuição granulométrica;

ρ : densidade de cristal;

σ : supersaturação relativa;

σ_{ext} : seção de extinção;

σ_{abs} : seção de absorção;

σ_{esp} : seção de espalhamento;

τ : tempo de colisão

v : volume de átomo/molécula

ψ_I : potencial elétrico interno de Helmholtz;

ψ_E : potencial elétrico externo de Helmholtz;

ψ_0 : potencial elétrico de superfície da partícula;

ω : frequência da luz num dado comprimento de onda;

ω_p : frequência de plasma;

SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
NOMENCLATURA	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Características de nanopartículas de ouro	3
2.2 Métodos de síntese de nanopartículas de ouro	5
2.2.1 Método de redução por citrato.....	6
2.3 Cristalização	11
2.3.1 Nucleação	13
2.3.2 Crescimento.....	17
2.3.3 Cristalização em batelada.....	19
2.4 Colóides e Estabilidade	21
2.4.1 Estabilização eletrostática.	22
2.4.2 Estabilização por passivação	26
2.5 Efeitos e propriedades óticas de nanopartículas.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Metodologia	34
3.2.1 Síntese das nanopartículas.....	34
3.2.2 Análise de absorção de banda plasmônica.	36
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.....	37
3.2.4 Análise de Distribuição Granulométrica de Cristais	37
3.2.5 Condições experimentais analisadas	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Cinética de cristalização.....	40
4.2 Avaliação de parâmetros de reação.....	50
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	55
5.1 Conclusões	55
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	56
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXO I - Imagens de microfotografia e os histogramas de distribuição granulométrica.....	71
ANEXO II – BANDAS DE ABSORBÂNCIA PLASMON.....	76

1. INTRODUÇÃO

Desde que o desafio de Richard Feynman, em 1959, de escrever os vinte e quatro volumes da *Enciclopédia Britânica* na cabeça de um alfinete foi lançado, o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia tem passado por sensíveis avanços, com o invento de técnicas de microscopia e análise como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia RAMAN (SERS) e de espalhamento de raios X (XPS) e a difração de raios X (RDX), além da microscopia de força atômica (MFA).

Em anos recentes novas rotas de síntese estabeleceram diretrizes da pesquisa de materiais em escala nanométrica que tornaram indistinguíveis a linha entre a física, a química, a engenharia e a biologia. A nanociência aperfeiçoou os princípios físicos, que regulam a matéria ao nível nanométrico, auxiliando a previsão do comportamento de diversas propriedades estruturais.

Devido ao caráter único das estruturas muito pequenas, a montagem de materiais molécula por molécula, ou íon por íon, é uma abordagem com grandes vantagens, conhecida como *bottom-up*. Essa abordagem permite criar sólidos únicos combinando componentes orgânicos com inorgânicos de modo a gerar materiais com características mistas, talvez inéditas, das partes individuais puras.

Partículas nanométricas metálicas estão em uso para diversos fins, com grande feito em medicina (tratamento de células tumorais), ótica (linear e não-linear), catálise, cerâmica, cosméticos, sensores, energia e engenharia de materiais. Os métodos reacionais de obtenção de nanopartículas mais comuns são a partir da redução de sais ou na decomposição de compostos organometálicos. O método de Turkevich para produzir ouro coloidal, pela reação entre um sal orgânico (que também age como estabilizante) e ácido cloroáurico envolve o primeiro tipo (TURKEVICH *et al.*, 1951). Variações do método são reportadas, com base na substituição dos ligantes modificando a interação estabilizante-solvente, para alterar a estabilidade, a morfologia e o tamanho das partículas.

Devido às propriedades óticas (bandas plasmons localizadas de superfície), as nanopartículas de ouro são empregadas para identificar proteínas e DNA, para destruição de células tumorais em ratos por radiação de calor, como pontos quânticos

(*quantum-dot*) ao serem expostas à radiação eletromagnética e a construção de sensores (ASTRUC & DANIEL, 2004).

As nanopartículas têm sido produzidas com diversos métodos químicos a partir da abordagem *bottom-up*. A formação de partículas uniformes na síntese coloidal consiste na precipitação em batelada dessas partículas, e pela ação de agentes estabilizantes impede-se que se formem sólidos macroscópicos. A aglomeração é influenciada por condições físico-químicas no sistema, tal como temperatura, agitação, pH e força iônica. Essas condições afetam a estabilidade do colóide pois modifica o potencial elétrico aproximando-o do ponto isoelétrico, isto é, a anulação das cargas elétrica repulsivas que permitem a dispersão dessas partículas na suspensão (PRIVMAN *et al.* 1999).

A produção de colóides de ouro, na visão da química fina (físico-química e química analítica) é bem reportada na literatura, sem abordar os aspectos da engenharia de processos. Isto posto, o objetivo deste trabalho foi avaliar quais parâmetros reacionais influenciam o tamanho da partícula de ouro. Como objetivos específicos este trabalho tinha como metas: (1) desenvolver um processo de obtenção por precipitação de nanopartículas de ouro em reator batelada pelo método de redução de íons metálicos por íons citrato, avaliando parâmetros do processo de cristalização pelo controle da temperatura, acidez, relação estequiométrica; (2) caracterizar e analisar a solução e o precipitado obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características de nanopartículas de ouro

O ouro é um elemento químico com o símbolo Au (do latim *aurum*) e número atômico 79. Com distribuição eletrônica $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^1$, é um metal macio, amarelo, com maior ductilidade e maleabilidade do que qualquer outro elemento. A luz transmitida aparece em azul esverdeado, porque o ouro reflete fortemente as cores amarela e vermelha. Ouro pode formar ligas com muitos outros metais e estas ligas podem ser produzidas para aumentar a dureza ou para criar cores exóticas. Ouro bruto geralmente contém de oito a dez por cento de prata, em alguns casos teores maiores de prata; ligas com teor de prata acima de 20% são chamados *electrum*. Ouro é um bom condutor de calor e eletricidade, não é afetado pela oxidação atmosférica e nem pela maioria dos reagentes. Porém o metal reage prontamente com halogênios ou água régia, que o dissolve e forma o íon tetracloroaurato. Algumas dessas propriedades estão dispostas na Tabela 1.

Na natureza a alta resistência corrosiva e a alta densidade facilitou a concentração de veios e pepitas e pó em rios, enquanto a cor amarela e a maleabilidade o fizeram muito útil para a produção de jóias e artefatos religiosos. Alguns poucos elementos metálicos como prata, cobre ou platina possuem as mesmas características, porém não todas elas quatro juntas e na mesma intensidade. Isso torna o ouro único é a configuração eletrônica especial, que controla as propriedades óticas, reatividade química e a estrutura cristalina. O alto número atômico torna o ouro relativamente opaco a raios-X e permite que interaja fortemente com elétrons em microscopia eletrônica tanto de varredura como de transmissão.

A produção de ouro atual gira em torno de 2475 toneladas por ano, sendo responsável por 11,5% a China, seguida da África do Sul com 11% e Estados Unidos e Austrália com 9,8% cada (CORTI & HOLLIDAY, 2010).

Tabela 1 - Propriedades físicas de ouro metálico

Estrutura	Cúbica face centrada
Raio atômico	1,44 Å
Rede	4,07 Å
Ponto de Fusão	1064 °C
Módulo de Young	79 GPa
Calor específico	0,1288 J/g.K
Condutividade térmica	314,4 W/m.K
Resistividade elétrica	$2,05 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$

Fonte: Corti & Holliday (2010)

Supõe-se que a extração do ouro iniciou-se no quinto milênio antes de Cristo na antiga Bulgária. É provável que a partir do quinto ou quarto século A.C. na China já se utilizasse soluções de ouro com propósito decorativo e estético. O mais notável feito com essas soluções era o de colorir vidro e cerâmica. Um exemplo é da Taça de Lycurgo manufaturada no século IV d.C. (Figura 1): se exposta à luz natural reflete tom verde, e se exposta à luz branca a partir de dentro do copo transmite a cor vermelho rubi. Até a Idade Média a solução de ouro era famosa pelos seus aspectos curativos, sendo utilizada para problemas venéreos, desintéria, epilepsia e tumores, como para diagnóstico de sífilis. Em 1618 o médico e filósofo Francisci Antonii escreveu o primeiro livro detalhando o uso de ouro coloidal e abordando esses detalhes (ASTRUC & DANIEL, 2004).

Quando ouro sólido, em tamanhos muito diminutos (por volta de um bilionésio do metro), estão dispersos em meio líquido, são chamados de nanopartículas de ouro ou ouro coloidal (AuNPs). Estes materiais são estáveis e apresentam aspectos interessantes, como de propriedades magnéticas, óticas e eletrônicas todas relacionadas com seu formato e tamanho e afinidade com cadeias carbônicas ligadas a diferentes radicais. A sua aplicação na biomedicina e catálise também são marcantes (GALVAGNO e PARRAVANO, 1978; HARUTA, 1997; FREUND & SPIRO, 1985; KANG *et al.* 2010 e O'NEAL *et al.*, 2004).

Faraday em 1857 descreve a formação de uma solução vermelho escuro de ouro coloidal a partir da redução de ácido tetracloroáurico com fósforo, usando dissulfeto de carbono como solvente (um sistema bifásico). Ele reportou as propriedades óticas de

finos filmes secos a partir destas soluções e observou a reversível mudança de coloração sobre compressão mecânica (ASTRUC & DANIEL, 2004). Atualmente, vários métodos podem ser utilizados, variando principalmente o agente redutor e o meio, seus respectivos cristais produzidos possuem tamanhos e colorações únicas. Os métodos mais usados são de Turkevich e colaboradores reportado em 1951, e Brust-Schiffrin *et alii* em 1994.

Figura 1 – Taça de Lycurgo.



Fonte: Adaptado de Toma (2004).

2.2 Métodos de síntese de nanopartículas de ouro

Há vários métodos de produção de nanopartículas de ouro. Reportam-se métodos por ablação por laser de femtosegundos (YANG, 2007 & ASHFOLD *et al.* 2004), condensação de vapor de ouro (MAGNUSSON, *et al.* 1999), redução eletroquímica (WANG *et al.*, 1997), síntese por redução em solução com agitação por ultrassom (OKISTSU *et al.*, 2005). Há uma grande variedade de métodos e suas variações para sintetizar AuNPs, porém os mais baratos e simples são por redução química, seguida ou não da transferência de fase aquosa das partículas para uma fase orgânica (BRUST *et al.*, 1994). A seguir será detalhado o método de redução de ouro por citrato e método por estabilização de Brust-Schiffrin.

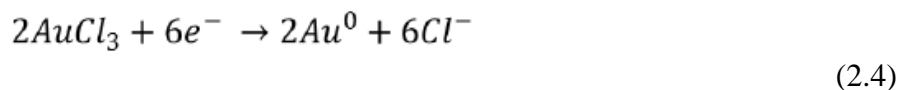
2.2.1 Método de redução por citrato

Dentre os métodos convencionais de síntese, o mais popular é de redução de íons de $(\text{AuCl}_4)^{-1}$ por sais de citrato em solução aquosa pela rota *bottom-up*, desenvolvida por Turkevich *et al.* (1951). No trabalho original obtiveram-se nanopartículas de 20nm de diâmetro, com grande estabilidade, em solução de ácido cloroáurico em reação com citrato de sódio a 100°C. Eles observaram a influência da temperatura de reação, diluição do ácido cloroáurico e concentração dos reagentes nos processos de nucleação, crescimento e aglomeração das partículas (TURKEVICH *et al.*, 1951).

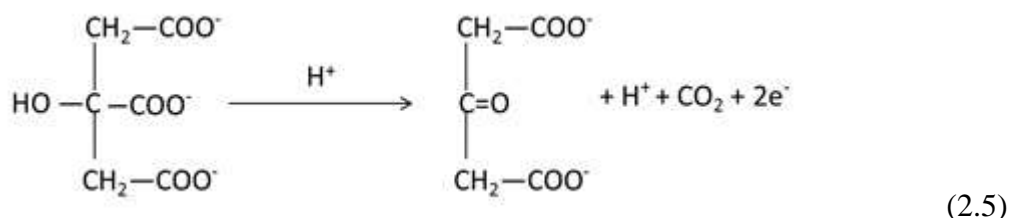
De acordo com o autores, HAuCl_4 se dissocia em AuCl_3 e H^+ e Cl^- .



Ao sofrer redução com a absorção de 2 elétrons passa a AuCl , que por sua vez é dismutado imediatamente em Au^0 e AuCl_3 . A soma destas etapas resulta na equação 2.4.

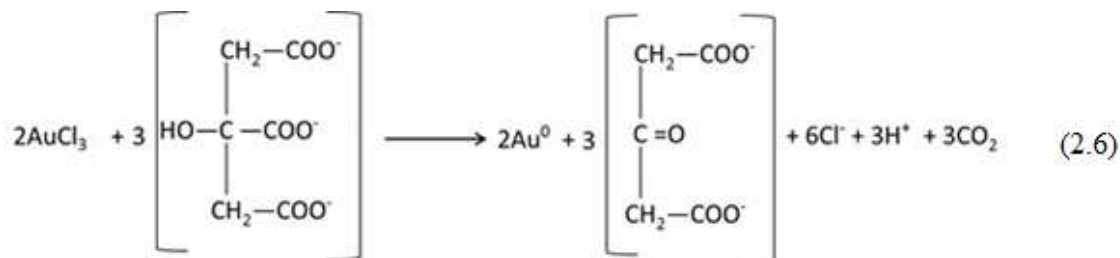


Segundo Turkevich *et al.* (1951), o citrato age com um agente de complexação de íons Au^+ , criando uma macromolécula de caráter polimérico. Paralelamente o citrato de sódio se oxida em dicarboxil-acetona, produzindo CO_2 , H^+ e liberando $2e^-$ (equação 2.5) e íons Au^+ reduzem-se a Au^0 .



Assim não só o citrato é reagente, como ele atua organizando a nucleação ao facilitar o choque randômico entre átomos de ouro. Tão logo esses átomos se unem numa cadeia curta, a proximidade do citrato e da dicarboxil-acetona atraem mais íons

Au^+ e Au^{+3} pela interação dos radicais carboxila com os íons. A relação geral de reação é descrita na equação 2.6 (TURKEVICH *et al.* 1951 & KUMAR *et al.* 2007):



Turkevich *et al* (1951) descrevem como de primeira ordem a reação de HAuCl_4 e dicarboxil-acetona. Chow & Zukoski (1994) obtiveram a cinética da reação em diferentes temperaturas, cujo resultado está ilustrado na Figura 2, que descreve a variação da concentração do íon Au^{+3} pelo tempo. A redução em 10°C do aquecimento da reação é capaz de dobrar o tempo para que ela se complete. A energia de ativação foi determinada em 70 kJ/mol . Takiyama (1958) sugere que a velocidade de reação para o consumo de Au^{+3} determinada por titulação iodométrica é dada pela equação 2.7, em que k' é a constante de velocidade de reação, C é a concentração de Au^{+3} e C_0 é a concentração inicial do íon.

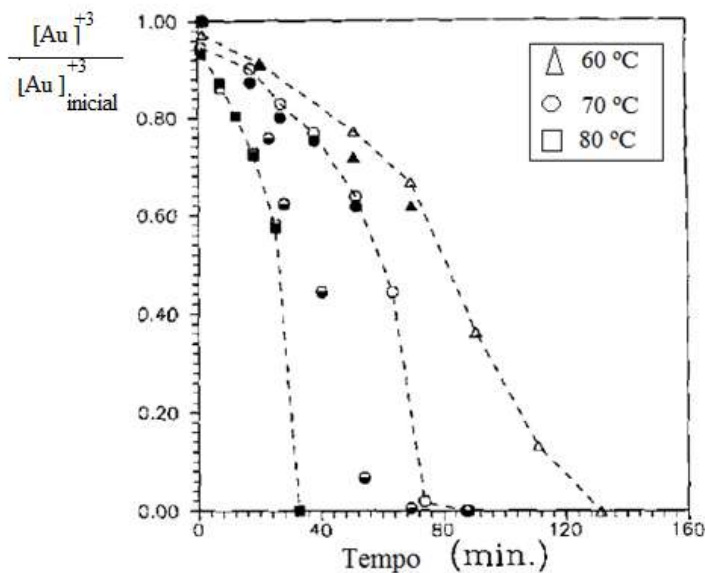
$$\frac{dC}{dt} = -k'(C_0 - C)^{2/3}C \quad (2.7)$$

Como em qualquer reação, a velocidade é aumentada quando incrementa-se a temperatura reacional. Num processo precipitativo, além da taxa de conversão de reagentes, ocorre o fenômeno da nucleação, em larga medida o principal responsável pela redução da supersaturação do soluto formado, o crescimento e aglomeração das partículas estáveis. Em todos esses mecanismos, a temperatura influencia fortemente a taxa de transferência de massa, seja pelo incremento na agitação molecular, pelo aumento da solubilidade, ou mesmo pelo movimento browniano das partículas estabilizadas (BIRD *et al.*, 2002).

Gorup (2010) e Chow & Zukoski (1994) observaram que em reações em maiores temperaturas as partículas formadas eram menores e mais homogêneas em tamanho, e menores temperaturas de reação tendem a formar nanopartículas maiores e com distribuição de tamanhos mais larga. Privman *et al.*(1999) substituíram o citrato por ácido ascórbico como agente redutor a 25°C e obtiveram partículas esféricas de 2

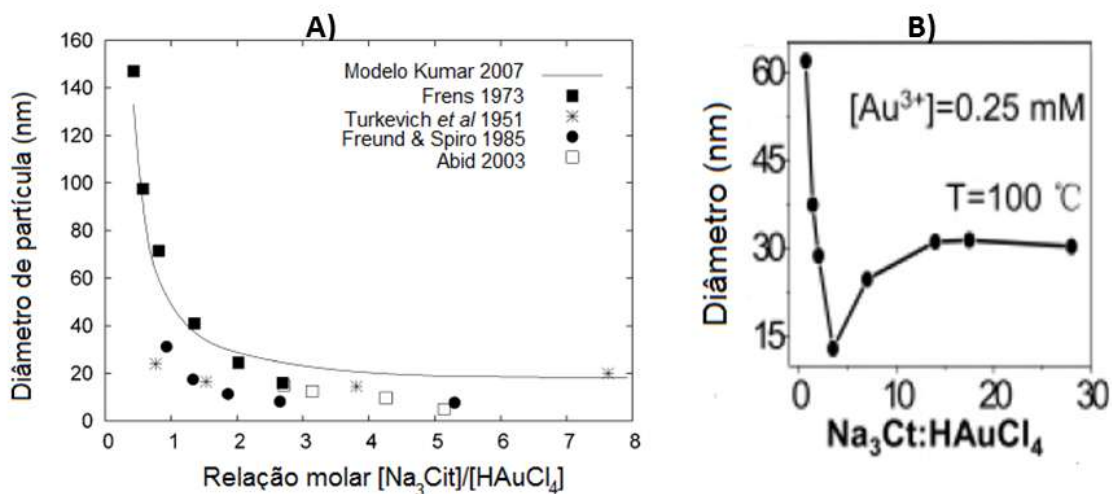
μm , demonstrando o efeito que a temperatura tem na nucleação e na velocidade de formação dos cristais.

Figura 2 – Efeito da temperatura na reação entre ácido cloroaúrico e citrato de sódio



Fonte: aptado de Chow & Zukoski (1994)

Figura 3 – Influência de relação molar entre os reagentes.

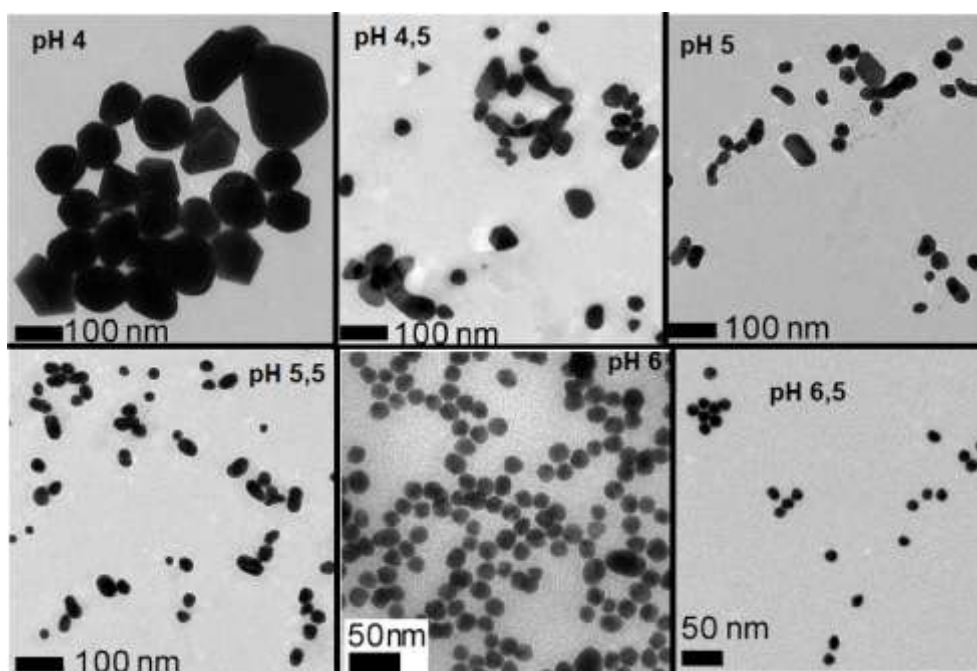


Fonte: A) Kumar *et al.*(2007). B) Ji *et al.* (2007).

Frens (1973) estudou a relação estequiométrica entre agente redutor e a solução de ouro, e observou a relação inversa entre quantidade de citrato no sistema e o tamanho

médio das partículas, obtendo partículas de 140 e 20 nm para relação molar inicial de citrato de sódio e ácido cloroáurico 0,5 e 2,7 respectivamente. Kumar *et al.* (2007) elaboraram (Figura 3A) um levantamento de experimentos feitos por vários autores e desenvolveram um modelo prevendo a coagulação das partículas. Na Figura 3B Ji *et al.* (2007) observaram que o tamanho médio diminuía com o acréscimo da relação molar inicial, porém para valores maiores que 7 indícios de aglomeração estão presentes e há tendência de aumento com estabilização em 30 nm, fato que se deve ao achatamento da dupla camada elétrica, e a diminuição da proteção eletrostática que daí provem. Pei *et al.* (2004) obteve nanofios de ouro ao reduzir ácido tetracloroáurico em baixíssimas quantias de citrato no sistema.

Figura 4 – Efeito do pH da solução de citrato de sódio no diâmetro das partículas.



Fonte: Patungwasa & Hodak (2008)

O pH influi significativamente na reação entre o citrato e o ácido cloroáurico, devido ao equilíbrio químico do citrato e de suas estruturas ionizadas; ocorre o decréscimo de seu grau de ionização com a diminuição de pH. Foi reportada a obtenção de partículas de 100 nm ao submeter uma reação a pH 4 de solução de citrato de sódio, com predominância de poliedros e prismas. Observando a Figura 4, à medida que se aumenta o pH da solução de citrato de sódio, e aumenta a ionização do íon citrato, as partículas formadas são menores e mais esféricas (PATUNGWASA & HODAK, 2008).

Porém quando se manipula o pH da solução de HAuCl_4 , o efeito é reverso: a reatividade é favorecida em pH ácido, assim AuCl_4^- é a espécie majoritária, e em pH 12,9 o íon $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ se encontra em maior quantidade, diminuindo a taxa de reação (JI *et al.*, 2007).

A natureza do agente redutor também altera características das partículas como formato e tamanho. Kimling *et al.* (2006) usaram ácido ascórbico como agente redutor e obtiveram melhor homogeneidade morfológica, com predominância de esferas, e tamanho de partícula similares aos estudos de Turkevich e colaboradores (1951). Aminoácidos também são uma alternativa, Tan *et al.* (2008) realizaram experimentos com ácido aspártico variando a relação estequiométrica, e observaram intensa mudança na morfologia formada, de nanodiscos, fios e esferas em tamanho médio inferior a 40 nm. Rinaldi *et al.* (2007) obtiveram “nanocages” reduzindo ouro com ácido fórmico e pela adição de aminoácido metionina à solução, e em todos os casos o pH alterou drasticamente as estruturas.

Pode-se utilizar as nanopartículas como sementes para produzir partículas maiores e com maior controle. Bastús *et al.* (2011) produziu primeiramente partículas com ácido ascórbico de até 10 nm e em seguida as utilizou em sucessivas reações para criar estruturas de até 200 nm, com formato entre esferoidal e hexagonal.

Para criar estruturas anisotrópicas e de tamanhos variados, outras substâncias tais como surfactantes (ácido mercaptodecanóico), polímeros como polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilálcool (PVA) podem ser adicionadas para funcionalizar as partículas (CASANOVA, 2010 e MARANGONI *et al.* 2007).

A agitação também influencia a formação de partículas num sistema padrão de ácido cloroáurico e citrato de sódio. Tabrizi e colaboradores (2009) relataram a relação inversa entre a velocidade de rotação e o diâmetro médio das partículas. Com rotações de 300 e 800 RPM produziu-se partículas de $42 \pm 4,2$ e $3,2 \pm 0,3$ nm, respectivamente.

2.2.2 Método de Brust-Schiffrin

A estabilização de nanopartículas de ouro com alcanotóis foi pela primeira vez realizada por Mulvaney e Giersig (1993), que demonstraram a possibilidade de

preparação de AuNPs envoltas em tióis com diferentes cadeias. Logo em seguida Brust e Schiffrin e colaboradores (1994) desenvolveram um método de síntese de AuNPs com grande estabilidade térmica e de tamanhos de partículas bem controlados entre 1,5 e 5,2 nm.

De fato, estas nanopartículas podem ser repetidamente isoladas e redissolvidas em solventes orgânicos comuns sem decomposição e agregação irreversíveis. A técnica de síntese é baseada no sistema bifásico de Faraday (ASTRUC & DANIEL, 2009). A síntese consiste na transferência de fase aquosa para tolueno (fase orgânica) dos íons AuCl_4^- com $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_4\text{NBr}$ (brometo de tetraoctilamônio) e em seguida são reduzidos com NaBH_4 na presença de algum alcanotiol (dodecanotiol no trabalho original). A fase orgânica muda de cor laranja para marrom escuro em poucos segundos devido à presença do NaBH_4 (BRUST & SCHIFFRIN, 1994).

Fotografias de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os diâmetros variaram de 1-3 nm. Estruturas preponderantes formadas foram cuboctaedral e icosaedral. Foi observado que o diâmetro médio das partículas é inversamente proporcional à razão entre as concentrações molares de tiol e ouro. A adição rápida do agente redutor e seguida por um rápido resfriamento também produz partículas menores que 2nm. A substituição de dodecanotiol por outro ligante mais ramificado leva a produzir menores partículas.

2.3 Cristalização

Cristalização é uma técnica de separação e purificação empregada para produzir uma grande variedade de materiais. É um método prático para obter uma substância química concentrada na forma pura, conveniente para manuseio e transporte. Pode ser definida como uma mudança de fase na qual um componente passa de uma solução (fundido ou dissolvido) para uma fase sólida. A mudança de fase ocorre quando é atingida a supersaturação ΔC , que é a força-motriz da transferência de massa de uma fase a outra, na qual a concentração real do sistema se torna maior que a concentração de saturação (ou solubilidade) numa dada temperatura (MYERSON, 2002). A equação 2.8 descreve esta relação:

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad (2.8)$$

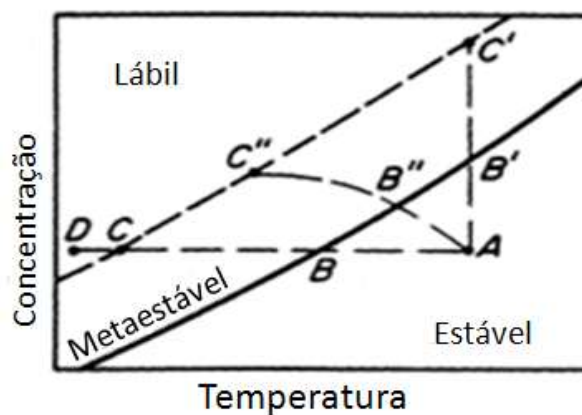
em que C_{eq} é denominada como solubilidade, isto é, a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em uma quantidade de solvente numa dada temperatura, formando uma solução saturada em equilíbrio (MULLIN, 2001). A supersaturação também pode ser designada por outros termos como a supersaturação relativa, σ , e a razão de supersaturação, S , definidas pelas equações 2.9 e 2.10.

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{eq}} \quad (2.9)$$

$$S = \frac{C}{C_{eq}} = \sigma + 1 \quad (2.10)$$

Para atingir a supersaturação pode-se utilizar variados processos dependendo da relação da solubilidade do composto com a temperatura, da viscosidade da solução, da estabilidade térmica e química. Um diagrama comum para trabalhar a solubilidade e assim mensurar a cristalização é o de Ostwald (Figura 5), no qual é definida a zona metaestável entre a curva de solubilidade (linha cheia) e a curva metaestável (linha tracejada) e zona lábil, região acima da curva metaestável.

Figura 5 – Diagrama de solubilidade de Ostwald.



Fonte: adaptado de Mullin (2001)

Na zona estável (abaixo da curva cheia) a solução está insaturada e é impossível ocorrer formação de sólidos. Na zona metaestável, localizada acima da curva de saturação, a probabilidade de cristalização espontânea é remota se não houver a presença ou adição de sementes, e pode levar dias até formar qualquer sólido. E além da

curva metaestável está a zona lábil cuja probabilidade de geração de cristais é alta e espontânea.

Na Figura 5, o ponto A representa a situação de total solubilização e descrevem-se vários processos de cristalização, em função das zonas entre as curvas onde. Assim os processos possíveis são:

- a) Se o processo é de resfriamento direto, o sistema se desloca para B e posteriormente para C. Neste ponto a cristalização pode não ocorrer e há necessidade de induzir o processo por agitação, adição de sementes ou choque mecânico. Para alguns compostos é necessário o resfriamento até o ponto D, para total formação dos sólidos. Esse método é apropriado para substâncias com solubilidade altamente dependente da temperatura.
- b) se ocorre evaporação isotérmica ou precipitação por reação química o sistema se desloca para B' e posteriormente C' e os cristais se formam e crescem. Técnica utilizada largamente para substâncias com solubilidade pouco dependente da temperatura.
- c) O processo de deslocamento de A para B'' e C'' ocorre em resfriamento adiabático (evaporação a vácuo).

Para sistemas em que o soluto é muito solúvel é usual adicionar um outro solvente ou soluto que diminua a solubilidade do soluto alvo e assim favorecendo a cristalização. Esta técnica é conhecida como “salting-out” ou por adição de anti-solvente.

2.3.1 Nucleação

A nucleação é a etapa em que o surgem os primeiros cristais a partir de uma solução supersaturada. O efeito da supersaturação é distinto nos processos de nucleação e crescimento, de forma que está justificado tratar as duas etapas separadamente.

Os mecanismos da nucleação podem ser classificados como:

1. Primária, que pode ser homogênea ou heterogênea;
2. Secundária do tipo semeada, por contato e camada intermediária.

Nucleação Homogênea.

O estudo da formação de nanopartículas pela estratégia *Bottom-up*, baseia-se nas clássicas teorias de cristalização, cuja abordagem termodinâmica é análoga da condensação de um vapor em um líquido (MULLIN, 2001).

Se no sistema em estudo não houver partículas ou o crescimento de cristais não for induzido por sementeira, é possível descrever o comportamento como nucleação primária de um sistema homogêneo. Um esquema adequado da formação de um *cluster* é adição bimolecular de n íons ou moléculas de um componente A , Equação 2.10. O número n corresponde a um “número crítico” de átomos necessários a se formar um *cluster* (SCHMID, 2004).



Inicialmente formam-se núcleos de baixa estabilidade, que tendem a se dissolver. A construção destes *clusters* só ocorre em regiões do sistema em alta supersaturação, que se agregam em cadeias curtas para resultar eventualmente em camadas finas de uma rede cristalina. *Clusters* se tornam estáveis quando atingem o tamanho correspondente ao raio crítico r_c . Se *clusters* se formam, mas não atingem esse tamanho eles tendem a se redissolver.

De acordo com a termodinâmica de soluções a energia livre em excesso ΔG entre partículas de raio r e a solução é a soma da energia livre superficial ΔG_s , positiva e proporcional a r^2 , e a energia livre volumétrica ΔG_v , negativa e proporcional a r^3 .

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v \quad (2.11)$$

em que ΔG_v é a energia volumétrica por átomo, definida pela equação 2.12, para S como supersaturação, v é o volume do átomo, e γ é a tensão superficial entre a superfície cristalina em desenvolvimento e a solução saturada e k_B é a constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ J/K). A tensão superficial é definida pela derivada parcial da energia livre de Gibbs em excesso pela área superficial sob temperatura e número de moles do sistema constante (Equação 2.13). Somando estas equações chega-se na Equação 2.14:

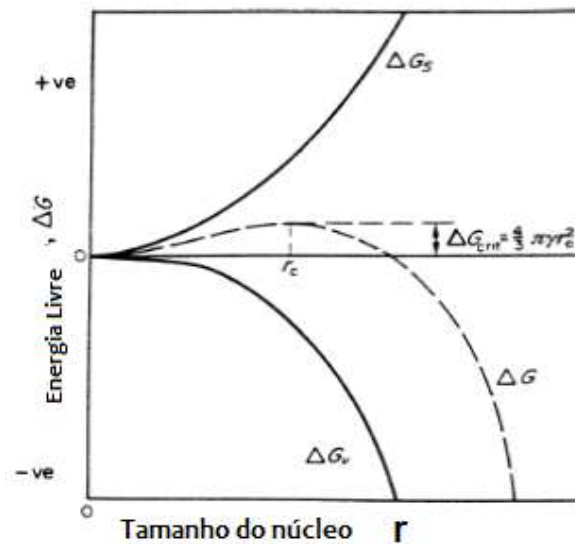
$$\Delta G_v = - \frac{k_B T \ln S}{v} \quad (2.12)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,n} \quad (2.13)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3v} k_B T \ln S \quad (2.14)$$

Ao obter um raio crítico a energia livre do sistema atinge um máximo. Ou seja, a derivada $d(\Delta G)/dr$ é nula, e corresponde a energia livre no sistema necessária para o surgimento de um núcleo. A Figura 6 mostra a tendência termodinâmica para gerar núcleos assim que atingido o raio crítico que é definido pela Equação 2.15

Figura 6 – Energia livre em função do raio do cluster.



Fonte: adaptado de Mullin (2001).

$$r_c = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad (2.15)$$

A taxa de nucleação B , é o número de núcleos formados por unidade de tempo por volume ou massa de solução, é expressa como uma lei de reação de Arrhenius, em que A é um fator pré-exponencial. A energia livre no raio crítico pode ser descrito pela Equação 2.17:

$$B = A e^{(-\Delta G/k_B T)} \quad (2.16)$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T \ln S)^2} \quad (2.17)$$

substituindo a equação (2.17) em (2.16), resulta-se em:

$$B = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (2.18)$$

Esta equação indica as três principais variáveis que governam a taxa de nucleação: é favorecida pela temperatura e grau de supersaturação e decresce se aumentada a tensão superficial.

Nucleação heterogênea

Apesar de ser uma interessante abordagem teórica, a nucleação homogênea é de difícil ocorrência na realidade. A presença de partículas estranhas em cristalizadores mesmo em quantidade desprezível é suficiente para indução da nucleação heterogênea. Isto ocorre quando *clusters* ainda em metaestabilidade se chocam com tais corpos estranhos. O resultado é a diminuição da energia livre necessária em comparação com a nucleação homogênea, para que tal *cluster* se torne estável e atinja o raio crítico. Os corpos estranhos podem ser a parede do cristalizador, a pá e a haste do agitador e material suspenso na atmosfera de trabalho (MULLIN,2001).

Nucleação secundária

Em sistemas em equilíbrio sólido-líquido quando há acréscimo de cristais ou sólidos que são da mesma composição do soluto, a nucleação decorrente é chamada de secundária. A principal característica deste fenômeno em relação com a nucleação primária heterogênea é a inferior supersaturação necessária para a formação dos sólidos desejados.

A nucleação secundária ocorre usualmente em uma suspensão cristalina em cristalizadores. A nucleação primária, em contrapartida, é majoritária em soluções com alta supersaturação, comumente em precipitação e em soluções muito puras. Os tipos mais comuns de nucleação secundária são: por semente, por contato e pela camada intermediária, que podem ocorrer simultaneamente (NÝVLT *et al.*, 2001).

A nucleação secundária por semente ocorre mediante a presença de microcristais ou subcristais de dimensões superiores a *clusters* ligados eletrostaticamente a semente. Esses microcristais se soltam na solução e se desenvolvem como núcleos estáveis. Outro mecanismo, para iniciar a formação de

núcleos, é pela desintegração de policritais fracamente estruturados que agem como *clusters*, porém é pouco importante em cristalização em escala indústria (NÝVLT *et al.*, 2001).

O mecanismo de nucleação por contato consiste na ação cisalhante do fluido da suspensão na superfície do cristal que, por macroatrito ou por microabrasão, pode desprender pequenas quantidades do cristal de tamanho semelhante ao raio crítico, assim gerando núcleos. O contato do cristal com a superfície do impelidor é o principal agente de indução de nucleação; o tipo de material do impelidor e a rotação operacional são parâmetros que favorecem o contato cristal-impelidor (MULLIN, 2001).

2.3.2 Crescimento

Outro mecanismo da cristalização é o crescimento dos núcleos pela adição de moléculas dissolvidas na solução supersaturada. O entendimento teórico dos mecanismos de crescimento é de suma importância para o desenvolvimento de processos industriais de cristalização. De acordo com Giulietti *et al.* (2001), define-se G' como a taxa de crescimento linear, e L como a dimensão característica do cristal formado, como descrito na Equação 2.19.

$$G' = \frac{dL}{dt} \quad (2.19)$$

E pode-se definir que taxa de variação de massa de um cristal como:

$$\frac{dm}{dt} = 3 \frac{k_v}{k_a} \rho A G' \quad (2.20)$$

onde A é a área de seção transversal de crescimento, k_v é o coeficiente cinético volumétrico de cristalização, k_a é coeficiente superficial cinético de cristalização, ρ é a densidade do cristal (NÝVLT *et al.*, 2001).

O crescimento cristalino envolve o transporte de unidades de construção (moléculas ou íons de solução) do seio da solução até a camada difusiva, dali até superfície do cristal e sua incorporação na rede cristalina. E por último ocorre transferência de calor à solução devido à diminuição da entropia. Para o crescimento controlado por difusão (por exemplo, alguns casos de compostos de alta solubilidade,

cristalização estática e cristalização de soluções viscosas), a taxa de crescimento torna-se:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (2.21)$$

C é a concentração real da solução, C_i é a concentração de soluto na interface entre cristal-solução. O coeficiente de transferência de massa, $k_d = D/\delta$ em que δ é a espessura da camada difusiva dependente da temperatura e grau de agitação, pode ser derivada de várias correlações do número de Sherwood, como por exemplo:

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (2.22)$$

no qual Re é o número de Reynolds e Sc é o número de Schmidt, com correlações próprias para cada sistema. Para crescimento controlado por integração superficial, três mecanismos podem ser descritos (GIULIETTI *et al.*, 2001).

Crescimento em espiral

Para baixas supersaturações, unidades de crescimento são incorporadas apenas nas quinas da superfície do sólido: primeiro um defeito deve ser gerado na superfície e depois o crescimento procede-se camada após camada sobre a irregularidade até que se formem deslocamentos por espirais.

Crescimento por nucleação bidimensional

Para maiores supersaturações, na superfície cristalina ocorre nucleação bidimensional, desse modo gerando as quinas necessárias para crescimento adicionais. Se a taxa de crescimento lateral do núcleo 2D é alto em comparação com a taxa de nucleação, a superfície se torna lisa. Para altas supersaturações a taxa de nucleação domina o processo e a superfície se torna rugosa (GIULIETTI *et al.* 2001).

Crescimento rugoso

Para supersaturações ainda maiores, as unidades de crescimento se anexam aleatoriamente na rede cristalina (faces, degraus e quinas) de forma que a superfície do cristal ganha um aspecto rugoso. Para compostos orgânicos, a transição entre

acabamento liso e rugoso pode ser efetuado pelo aumento da supersaturação ou da temperatura. O crescimento controlado pela integração superficial pode ser descrita por uma equação empírica geral (MULLIN, 2001):

$$G' = K_g \sigma^g \quad (2.23)$$

Considerações teóricas mostram que o crescimento espiralado em baixas supersaturações resulta em $g = 2$, e $g=1$ para altas diferenças de concentração. Para o mecanismo bidimensional de nucleação $g>2$ e para crescimento rugoso $g=1$. Análises visuais por microscópio em experimentos indicam qual cinética de crescimento prevalece no sistema. O mecanismo mais comum é o crescimento em espirais, e o regime de mecanismo de crescimento rugoso deve ser evitado para que não ocorra nucleação secundária. A constante k_g é proporcional à concentração do soluto, logo compostos solúveis crescem mais rápido que os poucos solúveis.

2.3.3 Cristalização em batelada

Muito utilizada nas indústrias de química fina, farmacêutica e há muito tempo na produção de filmes fotográficos, a cristalização em batelada é definida como um processo em que não há entrada contínua de material, e a retirada do produto é feita apenas ao final, de uma única vez. Define-se processo em semi-batelada quando há a adição de material ao longo do tempo (MYERSON, 2002).

Devido aos equipamentos simples, a cristalização em batelada requer baixa manutenção e é flexível quanto a utilizações com variadas substâncias. Em sistemas laboratoriais, pode ser usado para obter diversos dados experimentais em pouco tempo, adaptando-se mesmo em sistemas que são de difícil operação contínua (MYERSON, 2002).

O controle do crescimento, nucleação e morfologia é facilitado quando a cristalização é realizada em batelada. Se for necessária a produção de cristais monodispersos esses sistemas atendem melhor a tal exigência que cristalizadores contínuos agitados (MYERSON, 2002).

2.3.4 Densidade Populacional e Método dos Momentos

Para completa descrição e caracterização da distribuição de tamanho populacional é necessário quantificar as taxas de nucleação, crescimento e a população de cristais produzidos durante uma cristalização e assim aplicar as leis de conservação de massa, energia e populacional.

A forma usual para esta análise é o balanço populacional, realizado pioneiramente por Randolph e Larsson para determinar a quantidade de partículas num dado intervalo de tamanho L , para um volume ou massa de suspensão (MYERSON, 2002). A densidade populacional é definida pela equação 2.24, sendo N o número cumulativo de cristais até o tamanho L , e ΔN o número diferencial de partículas entre a faixa ΔL .

$$n = \frac{\Delta N}{\Delta L} \quad (2.24)$$

Em cristalização em batelada a densidade populacional apresenta dependência pelo tempo de processo (t) e pelo tamanho médio de cristais (L). Utiliza-se a densidade populacional para calcular propriedades da cristalização, a partir do método dos momentos. A partir da Equação 2.25-2.29 determina-se o número N_T , o comprimento L_T , área A_T e massa M_T total de cristais.

$$\mu_i = \int_0^{\infty} n(L)L^i dL \quad (2.25)$$

$$N_T = \mu_0 \quad (2.26)$$

$$L_t = \mu_1 \quad (2.27)$$

$$A_t = k_A \mu_2 \quad (2.28)$$

$$M_T = \rho k_v \mu_3 \quad (2.29)$$

Sendo k_A , forma de área e k_v forma de volume, ρ a densidade do cristal. Pode-se verificar igualmente o comprimento médio e o coeficiente de variância pelas equações 2.30 e 2.31. As equações 2.32 e 2.33 determinam a taxa de nucleação B , e de crescimento linear G' :

$$L_{4,3} = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (2.30)$$

$$CV = \sqrt{\left(\frac{\mu_5\mu_3}{\mu_4^2}\right) - 1} \quad (2.31)$$

$$B = \frac{\mu_0}{t_r} \quad (2.32)$$

$$G' = \frac{L_{4,3}}{t_r} \quad (2.33)$$

2.4 Colóides e estabilidade

Colóide é uma substância microscopicamente dispersa em outra substância. Um sistema coloidal consiste em uma fase dispersa ou fase interna e a fase contínua ou meio de dispersão. Um sistema coloidal pode ser sólido, líquido ou gasoso. Nanopartículas de ouro, quando dispersas em solução são consideradas um colóide, classificado como sol, de acordo com o Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação de colóides.

FASES		
Dispersa	Contínua	Nome do sistema
Líquida	Gás	Aerosol, spray
Líquida	Líquida	Emulsão
Líquida	Sólida	Gel
Gás	Líquida	Espuma, filmes finos,
Gás	Sólida	Espuma sólida
Sólida	Líquida	Sol
Sólida	Gás	Aerosol sólido
Sólida	Sólida	Sol sólido

Fonte: adaptado de Birdi (2009).

Os colóides representam um sistema com estado de energia mais elevada do que a correspondente à materiais macroscópicos. Assim, há uma tendência no sistema para mover para um estado de menor energia, a menos que haja barreiras energéticas para superar. Sob tais condições, o sistema pode estar em um estado metaestável e

permanecer nesse estado indefinidamente. A estabilidade coloidal é determinada pela energia livre do sistema. O principal parâmetro de interesse é a grande área de superfície entre a fase dispersa e a fase contínua. Dado que as partículas coloidais movem constantemente, a sua dispersão de energia é determinada pelo movimento Browniano (BIRDI, 2009). A estabilidade coloidal é determinada pela energia transmitida por colisões com as moléculas vizinhas e as energia associadas às forças intermoleculares (MERSMANN, 2001).

A estabilidade de nanopartículas depende das características físicas obtidas a partir das etapas de nucleação e crescimento, que são fortemente dependentes das condições operacionais da formação dos colóides. Basicamente durante a preparação dos colóides as variáveis de operação são: temperatura, pH, concentração dos agentes estabilizantes, agitação, a presença ou não de sementes, e a natureza da polaridade dos estabilizantes.

Os efeitos que os estabilizantes provocam no sistema são interações na interface partícula-solução. Essas interações podem ser de repulsão eletrostática coulombiana, atração e repulsão pelas forças de van der Waals (dipolo-dipolo induzido, forças de dispersão de London e forças de indução de Debye), repulsão estérica (ou espacial) e de solvatação. Forças hidrodinâmicas também interferem na estabilidade pela difusão e a solubilidade da fase dispersa em solução (GORUP, 2010 e TOMA *et al.*, 2010). A estabilização de nanopartículas é dividida em dois tipos: eletrostática e estérica ou por passivação.

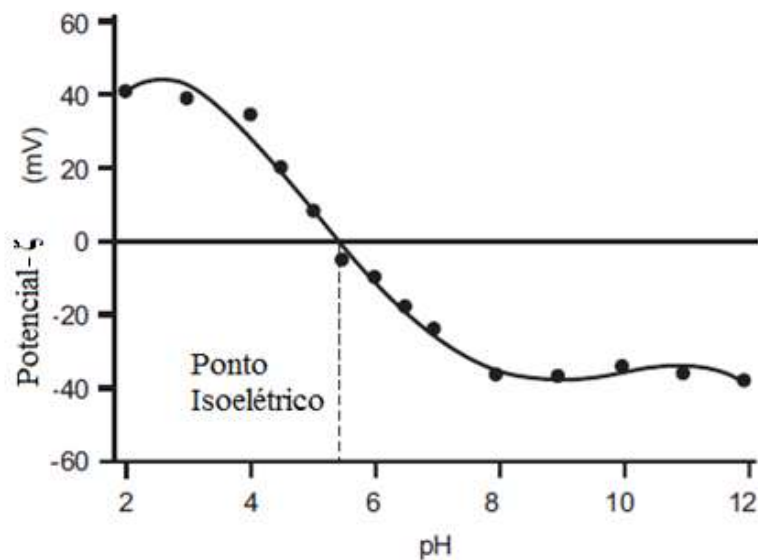
2.4.1 Estabilização eletrostática.

A estabilização eletrostática consiste na adsorção física de íons ou moléculas que estabilizam as partículas na fase contínua. As partículas coloidais que adquirem cargas elétricas na superfície, expostas a solventes polares, atraem íons de carga contrária e criam uma “atmosfera” difusa. Assim forma-se uma dupla camada elétrica (DCE). Essa camada protege as partículas coloidais de agregação, devido à repulsão de cargas de mesma natureza. A dupla camada elétrica tem uma papel importante em diferentes áreas, tais como adesão, auto-montagem, filtração, e os fenômenos electrocinéticos. Há

diversas teorias para a descrição da DCE, entre elas pode se destacar a de Helmholtz e a de Gouy-Chapman (HIEMENZ, 1986).

Helmholtz descreve a DCE como uma camada de íons que se ligam fortemente à superfície das partículas com carga de sinal contrário. Esses íons estão adsorvidos na superfície e a sua carga compensa a carga da superfície. O campo elétrico gerado pela carga superficial está limitada à camada molecular dos íons adsorvidos. Define-se também o plano de cisalhamento como uma superfície na qual o fluido em contato com o sólido está estagnado; nesta região mede-se a estabilidade de um colóide pelo potencial elétrico médio, conhecido como potencial-zeta, ζ (HIEMENZ, 1986). O ponto isoelétrico é o ponto de instabilidade da suspensão, quando o potencial- ζ se aproxima de zero as partículas floculam ou precipitam. O ponto isoelétrico pode ser determinado pela titulação do colóide em diferentes valores de pH com um íon de referência. Comumente para valores próximos ou maiores que $|40 \text{ mV}|$ o colóide é dado como estável e $|5 \text{ mV}|$ como instável. Na Figura 7 há a ilustração de típico gráfico de potencial- ζ em função do pH (DELGADO *et al.* 2005).

Figura 7 – Gráfico de potencial-zeta ponto isoelétrico de um colóide.

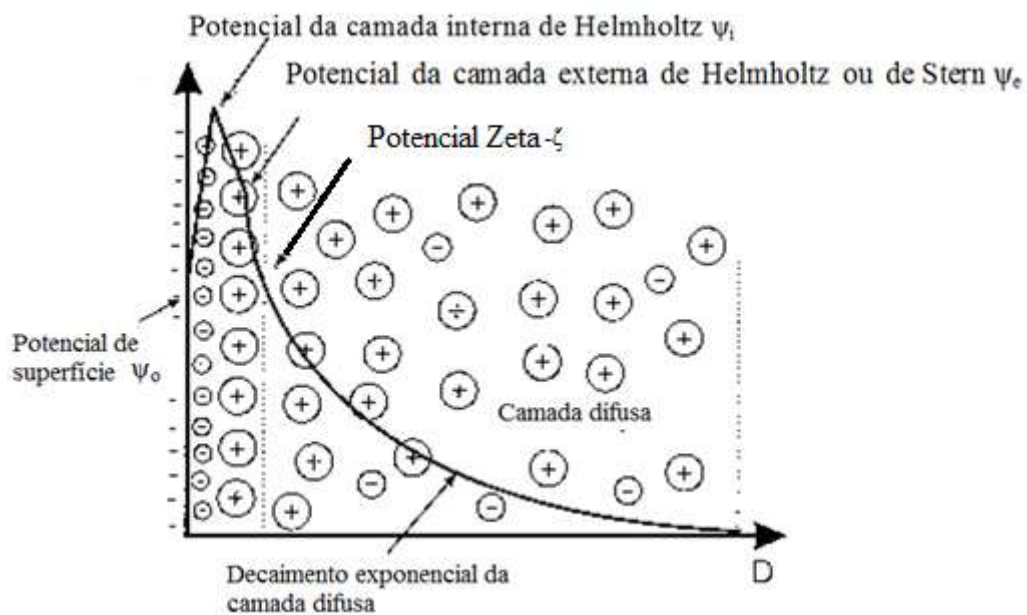


Fonte: adaptado de Zeta Malvern Manual (Cornell University)

Além do potencial- ζ , Gouy and Chapman descrevem uma camada difusiva, na qual há movimento térmico dos íons em volta das partículas, que seria mais larga que a camada molecular de Helmholtz. Mais próximo à superfície, há a camada interna de

Helmholtz: é uma camada de íons não-solvatados de carga contrária à da superfície, e um potencial elétrico associado denominado Potencial Interno de Helmholtz Ψ_i . A primeira camada de íons solvatados foi definida como camada externa de Helmholtz ou camada de Stern, e nela inicia-se a camada difusiva. Os íons, que nela se encontram, geram o Potencial Externo de Helmholtz, Ψ_e . Na Figura 8 há a ilustração do decaimento da potencial elétrico ao se afastar da superfície da partícula.

Figura 8 – Esquema de potenciais elétricos na camada difusiva.



Fonte: adaptado de Mersmann (2001).

As propriedades dos colóides dependem das diferentes interações no sistema. Por exemplo, nas dispersões coloidais aquosas podem ocorrer:

- Interação repulsiva da DCE;
- Atração pelas forças de van der Waals;
- Atração e repulsão estérica das moléculas adsorvidas
- Atração e repulsão eletrostática das moléculas adsorvidas.
- Interação das moléculas de solvente com as moléculas adsorvidas.

O que determina a estabilidade de um sistema é a somatória de todas estas contribuições. Pela Teoria Derjarguin-Laudau-Verwey-Overbeck, DLVO, as dispersões coloidais podem ser descritas em termos de balanços de forças atrativas de van der Waals e forças repulsivas de Coulomb, através do fator de Debye-Hückel (κ) (VERWEY & OVERBEEK, 2000). De acordo com essa teoria, o potencial total de interação entre duas AuNPs (V_T) é dado pela soma da repulsão eletrostática (V_R) e a atração de van der Waals (V_{vdw}):

$$V_T = V_R + V_{vdw} \quad (2.34)$$

Dependendo do tamanho da partícula e da espessura da dupla camada, o potencial de repulsão eletrostático, V_R , entre duas nanopartículas de raios R_1 e R_2 pode ser expresso por:

Se $\kappa R > 5$

$$V_R = 4\pi\epsilon\psi_0^2 \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \ln[1 + \exp(-kx)] \quad (2.35)$$

Ou, se $\kappa R < 5$

$$V_R = 4\pi\epsilon R_1 R_2 Y_1 Y_2 \left(\frac{k_B T}{e}\right)^2 \frac{\exp(-kx)}{(x + R_1 + R_2)} \quad (2.36)$$

Em que

$$\kappa = \left[\frac{1000 e^2 N_A (2I)}{\epsilon k_B T} \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

$$Y_i = \frac{8 \tanh(e\psi_0 / (4k_B T))}{1 + \left[1 - \frac{2\kappa R_i + 1}{(\kappa R_i + 1)^2} \tanh^2(e\psi_0 / (4k_B T)) \right]^{1/2}} \quad (2.38)$$

Nas equações (2.35)-(2.38), ϵ é a constante dielétrica do meio, ψ_0 é o potencial de superfície da partícula, x é a menor distância entre duas partículas, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, N_A é o número de Avogadro, I é força iônica do meio e $R = R_1 + R_2$

O potencial de van der Waals, V_{vdw} , poder ser calculado por:

$$V_{vdw} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{d^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} - \ln \frac{d^2 - (R_1 + R_2)^2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} \right] \quad (2.39)$$

em que d é a distancia de separação entre os centros das duas partículas e A_H é a constante de Hamaker, estimada em $2,5 \times 10^{-19}$ J (TOMA, *et al.* 2010).

2.4.2 Estabilização por passivação

Conhecida também como funcionalização de superfície, consiste na coordenação de moléculas aos átomos da superfície através de ligações covalentes. O passivante age como protetor da superfície da AuNP e impede a aglomeração das partículas pelo efeito estérico (MEKHALIF *et al.*, 2008).

A técnica por passivação é comum na produção de nanopartículas a partir do método desenvolvido por Brust-Schiffrin e colaboradores. Como agente passivador podem ser usado tióis, polímeros, surfactantes, selênio e telúrio, aminas, amidas, nitrilas e fosfinas. As propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas de um tiol de cadeia longa são amplamente usadas para passivar superfícies (EASTOE *et al.* 2008).

2.5 Efeitos e propriedades óticas de nanopartículas

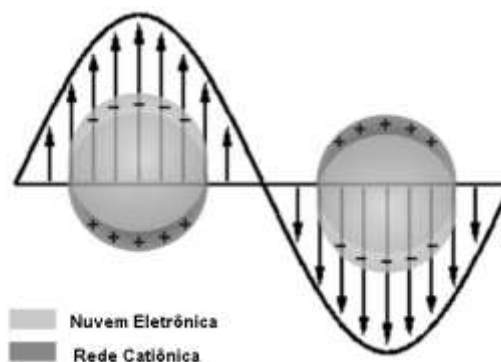
O ouro como outros metais exibe as camadas 3d, 4d e 5d preenchidas. Os espectros atômicos são dominados por transições eletrônicas envolvendo níveis quânticos associados a camadas 5d, 6s e 6p. Assim suas bandas de condução são fortemente representativas no espectro eletrônico. Ao juntar esses átomos até a escala nanométrica, esses orbitais atômicos aumentam, e cria-se uma banda de condução contínua.

Colóides com nanopartículas de ouro maiores que 2 nm exibem cores características, que não são encontradas em ouro bruto e nem em partículas menores que 2 nm. Assim quando as bandas de condução dos átomos de superfície das AuNPs são combinadas formam-se as bandas plasmônicas.

O plasmon pode ser descrito como a excitação coletiva de elétrons de um sólido capaz de transportar momentos lineares e energia pela propagação de ondas eletromagnéticas na direção paralela à interface metal/solução (MOORES & GOETTMANN, 2006).

A banda plasmon de superfície é um fenômeno observado na transmissão devido a presença de nanopartículas numa solução. Para uma dado domínio de frequência as nanopartículas interagem com a luz incidente, resultando num espalhamento global da luz. Também pode ser explicado pela ressonância coletiva dos elétrons de condução das nanopartículas. Como nanopartículas são muito menores que o comprimento de onda da luz, o campo elétrico médio induzido pela luz (E_0) pode ser considerado constante, assim todas as nanopartículas estão submetidas ao mesmo campo elétrico e monopolarizados, chamada de abordagem quase-estática (MOORES & GOETTMANN, 2006). Ao submeter nanopartículas à radiação eletromagnética, elétrons de condução (banda plasmônica) entram em ressonância com a frequência do campo elétrico da radiação, que produz dipolos na nanopartícula (p). Na Figura 9 há a ilustração da formação dos dipolos.

Figura 9 - Ilustração da oscilação dos dipolos gerados pela interação da banda de condução com radiação incidente.



Fonte: Adaptado de Moores & Goettmann (2006)

A oscilação destes elétrons coletivamente gera uma onda plasmônica de comprimento bem definido que se propaga pela superfície da nanopartícula. Os dipolos induzidos, igualmente oscilatórios, são função da constante dielétrica do meio (ϵ_m) e da

partícula metálica (ϵ), que também varia com a frequência impingida (ω). O dipolo pode ser calculado pela Equação (2.40).

$$p = \epsilon_m \alpha E_o \quad (2.40)$$

em que α é o termo de polarizabilidade, definido pelo termo volumétrico ($4\pi R^3$), pela constante dielétrica (ϵ_o) e pelo fator modificador de campo (g), determinados pelas Equações 2.41 e 2.42. Assim, este efeito chamado de ressonância plasmônica localizada de superfície (LSPR em inglês) induzido pelo dipolo, gera um forte campo elétrico próximo à superfície, cuja intensidade é a base para a espectroscopia de espalhamento de superfície realçada (SERS em inglês). O campo elétrico interno da partícula (E_i) é estimado pela Equação 2.43:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_o g R^3 \quad (2.41)$$

$$g = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.42)$$

$$E_i = E_o \left[\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (2.43)$$

A constante dielétrica da partícula ou permissividade (ϵ) é uma função da frequência (ω) ou do comprimento de onda (λ), do índice refrativo (ϵ_1) e do coeficiente de absorção (ϵ_2) que podem ser determinados pelas Equações 2.44-2.48. Essas equações são provenientes do modelo de Drude, que descreve o movimento de elétrons livres dentro de um metal. Assim o cálculo da permissividade para metais ideais é feito sem considerar as transições interbandas dos elétrons de valência (MOORES & GOETTMANN 2006). Na Figura 10 há valores dos índices de refração e de coeficiente de absorção em função do comprimento de onda.

$$\epsilon = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda) \quad (2.44)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_a^2} \quad (2.45)$$

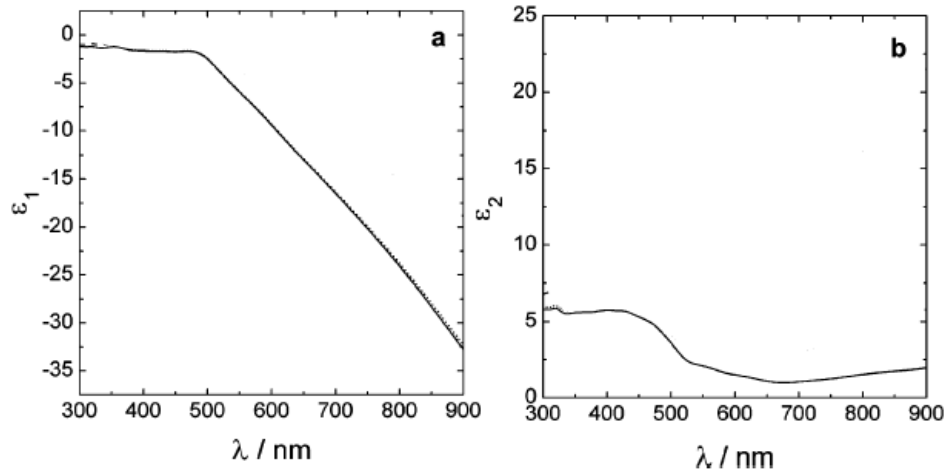
$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma_a^2)} \quad (2.46)$$

$$\omega_p = \frac{4\pi N_e e^2}{m_e} \quad (2.47)$$

$$\gamma_a = 1/\tau \quad (2.48)$$

em que nas Equações 2.44-2.48, ϵ_∞ é a constante dielétrica a alta frequência que pode ser 1 para metais ideais, ω_p é a frequência de plasma do volume do metal, N_e é a densidade dos elétrons livres, e é carga do eletron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), m_e é a massa efetiva do elétron ($9,109 \times 10^{-31}$ kg). A frequência de amortecimento γ_a , referente aos choques inelásticos de elétrons livres dentro do metal, é inversamente proporcional a tempo de colisão estática, τ , que para o ouro situa-se em 30 fs (HAISS *et al.* 2007).

Figura 10 - Valores dos índices de refração (a) e coeficiente de absorção (b) de nanopartículas de ouro em função do comprimento de onda



Fonte: Adaptado de Haiss *et al.* (2007).

É possível descrever o fenômeno de oscilação coletiva dos elétrons a partir da seção de choque de extinção (σ_{ext} em unidades de área) de uma partícula esférica homogênea e isotrópica imersa em um meio submetido a uma onda eletromagnética. O decaimento dos estados excitados plasmônicos pode ocorrer radiotivamente ou não, levando a absorção (σ_{abs}) e espalhamento (σ_{esp}) no comprimento λ , como descrito na Equação 2.49.

$$\sigma_{ext} = \sigma_{esp} + \sigma_{abs} \quad (2.49)$$

As propriedades ópticas de absorção e reflexão são incorporadas nos espectros de extinção, e a absorvância do colóide medida (A) é dada por:

$$A = \frac{N\sigma_{ext}d}{2,303} \quad (2.50)$$

em que d é o caminho óptico da amostra e N é a concentração de nanopartículas (em unidades de número de partículas por volume). Resolvendo as equações de Maxwell para a interação da luz com as nanopartículas de raio muito menor que o comprimento de onda da radiação eletromagnética, Mie em 1908 derivou a equação teórica abaixo (TOMA *et al.*, 2010):

$$\sigma_{\text{ext}} = 9 \left(\frac{\epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \right) V \left(\frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \right) \quad (2.51)$$

Em que V é o volume da partícula esférica. Assim determina-se σ_{ext} como uma função do comprimento de onda do espectro de extinção incluindo as transições plasmônicas. Para o cálculo do diâmetro de partícula pelas equações 2.50 e 2.51 é necessário mensurar a concentração de partículas no colóide $N(\#/nm^3)$. Segundo Ghosh e Pal (2007), calcula-se N pela massa de íons áuricos reduzida em reação, M_{Au} e pelo volume médio das partículas V_{cristal} e de densidade ρ , dividindo pelo volume total da solução V_{reator} dada pela equação (2.52).

$$N = \frac{M_{Au}/\rho V}{V_{\text{reator}}} \quad (2.52)$$

Haiss *et al.* (2007) desenvolveu um método de determinação de tamanho das partículas a partir de ajustes entre o diâmetro obtido por análise de imagem de microfotografia e o comprimento de onda de máxima absorção, que é bem preciso para tamanho de partículas superiores a 25nm e tem precisão com erros de menos de 3% para partículas entre 35 e 110nm, dado pela Equação 2.53.

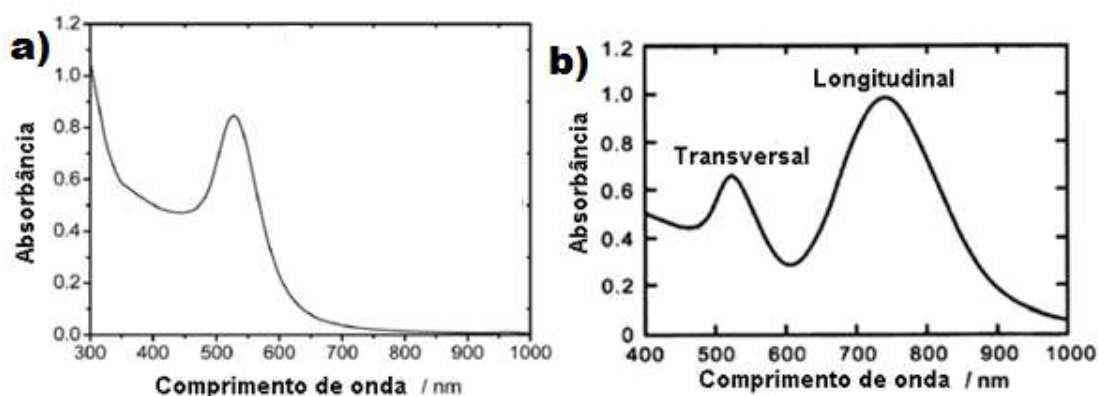
$$L_{\text{médio}} = \frac{1}{L_2} \ln \left(\frac{\lambda_{\text{máx}} - \lambda_0}{L_1} \right) \quad (2.53)$$

em que λ_0 é o comprimento de onda de 512 nm referente ao menor tamanho, obtido no experimento, L_1 e L_2 são coeficientes de ajustes e os seus valores são 6,53 e 0,0216, respectivamente. Para partículas menores que 35 nm, o autor desenvolveu uma equação relacionando medidas de absorção no pico de máxima absorção $A_{\text{máx}}$ e à 450 nm, A_{450} e a concentração inicial de ácido tetracloroáurico com erros de ajuste de menos de 6%.

Além do tamanho, as oscilações plasmônicas superficiais em nanopartículas metálicas são também dependentes da morfologia, com notáveis diferenças para

partículas não esféricas e anisotrópicas. Deste modo a teoria de Mie deve ser modificada para incluir as contribuições de dois distintos modos de polarização, referentes às ressonâncias transversais e longitudinais. Comumente a banda transversal corresponde a valores típicos das bandas esféricas, comprimentos típicos por volta de 520 nm, e a ressonância longitudinal correspondem a bandas maiores, entre 700 a 1300 nm. A banda longitudinal depende do formato final da partícula como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de extinção típica de nanopartículas: a) isotrópicas. b) anisotrópicas.

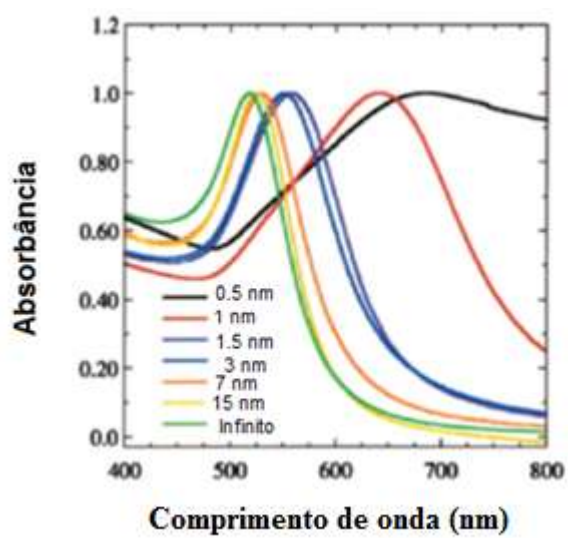


Fonte: Adaptado de Toma *et al.*, (2010).

A banda plasmônica pode ser afetada pela aglomeração das nanopartículas. A junção eletromagnética das bandas se torna relevante quando a distância intraparticular é cinco vezes menor que o comprimento efetivo individual da partícula (GHOSH e PAL, 2007). Se assim ocorrido, uma banda mais larga é gerada e a cor do colóide se torna azul, mudando a intensidade e a posição do pico de ressonância (TURKEVICH *et al.*, 1954). Na Figura 12 tal fenômeno é ilustrado.

Este efeito é do maior interesse para estudar a interação da superfície metálica com outras moléculas, tais como surfactantes, estabilizantes ou biomoléculas. A partir da espectroscopia Raman de superfície realçada é possível investigar se a dispersão e a absorção de luz podem aumentar ou diminuir a absorção de moléculas orgânicas na superfície das partículas. De acordo com Xu *et al.* (2006) essas características podem ser usadas como bio-marcadores para detectar DNA, proteínas de tecido cancerígeno, e outras enfermidades.

Figura 12 – Influência da distância inter-particular na banda plasmon de superfície.



Fonte: Adaptado de Moores & Goettmann (2006)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia empregados para produção das soluções coloidais e a sua caracterização. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Cristalização localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ-UFSCar). As análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram feitas no Laboratório de Caracterização Estrutural na UFSCar.

3.1 Materiais

Para as reações foram utilizados os seguintes reagentes e equipamentos. Na Tabela 3.1 estão dispostas algumas características físico-químicas do citrato de trisódio usado como agente redutor:

- Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Marca: Anidrol
- Citrato de sódio tribásico ($\text{C}_6\text{H}_5 \text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A. Marca: Quemis
- Ácido Clorídrico (HCl) 37% P.A. ACS. Marca: Synth.
- Hidróxido de sódio (NaOH) 96%. P.A. Marca: FMaia.
- Água destilada.
- Agitador Marconi. Modelo MA039.
- Balança analítica Shimadzu AY220 Classe I.
- Banho termostático ColeParmer Polystat Modelo 12101-20.
- Espectrofotômetro de UV-visível BioSpectra SP220 com quatro cubetas de vidro de 1cm de comprimento ótico.
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips FEG XL30 30kV.
- Microscópio eletrônico de Transmissão (MET) TECNAI.

- Potenciometro ChemCadet. ColeParmer. Eletrodo Ag/AgCl.
- Reator de vidro encamisado para fluido de aquecimento. Volume 250 mL.
- Software Image ProPlus 7.0
- Impelidor de plástico com quatro pás inclinadas.
- Termômetro analítico de mercúrio e termômetro digital Digisense ColeParmer

Tabela 2 – Dados físico-químicos de citrato de trisódio.

Fórmula química	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
PM	258
pKa ₁	3,2
pKa ₂	4,8
pKa ₃	6,3
T _{fusão} (°C)	150
Solubilidade – 20 °C (g/100mL H ₂ O)	72

3.2 Metodologia

Para a produção das soluções coloidais foi adotado o método de redução de ácido tetracloroáurico pelo citrato de sódio descrito por Turkevich *et al.* (1951) e Frens (1973).

3.2.1 Síntese das nanopartículas

3.2.1.1 Preparo da solução de ácido tetracloroáurico

Para o preparo da solução de ouro, 23 mg de ácido tetracloroáurico foram dissolvidos em béquer com 70mL de água destilada, alcançando a concentração molar de 0,93 mM. Essa solução foi utilizada para as diversas condições experimentais.

3.2.1.2 Preparo da solução de citrato de sódio.

A Tabela 3 descreve a massa de citrato de sódio utilizada para preparo das respectivas concentrações para diferentes relações molares que foram avaliadas no trabalho. A massa de citrato de sódio pesada foi dissolvida em béquer com 30mL de água destilada. O valor do pH da solução era corrigido com soluções de HCl 0,1M e NaOH 0,1M com auxílio de um pHmetro. Este ajuste é interessante para o estudo da velocidade de reação, nucleação e crescimento dos cristais, pois o grau de ionização do íon citrato é fortemente dependente do pH da solução.

Tabela 3 - Concentrações de citrato de sódio para cada relação molar

Relação molar de reação (mol de citrato/mol de H₂AuCl₄)	Massa de citrato de sódio (mg)	Concentração de citrato de sódio (mM)
1	17	2,2
3	51	6,6
5	85	10,1

3.2.1.3 Sistema reacional

O reator e os frascos de armazenamento eram previamente lavados com forte detergente e enxaguados com água destilada, o reator e os frascos foram imersos em água-régia para retirar quaisquer traços de metais ou outras partículas que pudessem induzir a nucleação secundária ou heterogênea.

Para realizar a reação, o reator foi conectado ao banho termostático e ajustado na temperatura desejada de reação, a temperatura do fluido reacional foi verificada por um termômetro de mercúrio. A Figura 13 ilustra o sistema reacional utilizado. Ao reator instalou um impelidor de plástico com agitador do tipo mandril. Devido à ausência de chicanas no reator, ajustou-se a rotação operacional máxima para a qual não havia a formação de vórtices, assim mantendo uniformidade. A solução de ácido tetracloroáurico foi transferida para o reator, e em seguida a solução de citrato de sódio aquecida era misturada, deixando, então que a reação transcorresse por uma hora. Ao

longo do tempo eram retiradas alíquotas para posterior análise de banda plasmon e de microscopia eletrônica.

Figura 13 – Sistema laboratorial de ensaios



Fonte: Acervo próprio.

Ao iniciar a reação se nota a mudança de coloração primeiramente de amarelo para incolor. Ao se formarem os primeiros núcleos capazes de interagir com a luz, a solução se torna azul. Com o avanço da reação e crescimento dos cristais, surge tom azul-violeta e vermelho rubi intenso ao fim do processo. De acordo com Turkervich *et al.*(1954) e Frens (1973), cada cor relaciona-se com o tamanho das partículas e sua morfologia. Para a investigação do tempo de indução, t_{ind} , adotou-se o tempo de formação da cor azul como padrão.

3.2.2 Análise de absorção de banda plasmônica.

Para a determinação da banda plasmon e sua evolução ao longo do tempo, alíquotas de 3mL da solução foram retiradas e colocadas imediatamente em frascos em banho de gelo para interromper a reação. Em seguida era adicionado 1mL do colóide nas cubetas de vidro já contendo 2mL de água destilada. A mistura era homogeneizada, e então media-se a absorbância no espectrofotômetro.

A absorção de luz pelo colóide foi realizada nos comprimentos de onda de 330 até 800 nm, utilizando água destilada como branco de leitura. No espectro, foram

encontrados os comprimentos de onda característicos de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$). A partir desses resultados o diâmetro das partículas foi calculado pelas Equações 2.44-2.51. Acompanhou-se qualitativamente o andamento da reação por meio da intensidade de absorbância.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

As imagens de microfotografia foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura FEG Phillips XL30, operando a 30kV com resolução de 2nm localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar. Para análise de MEV o colóide foi previamente homogeneizado em ultra-som e gotejado, aproximadamente 0,04 g de solução, num porta-amostra de alumínio polido de 12 mm de diâmetro de quatro seções, e seco a temperatura ambiente.

Para análise de microscopia eletrônica de transmissão, num microscópio TECNAI G2F20, a solução foi gotejada com pipeta de Pasteur em porta amostra de carbono de 3 mm de diâmetro com grades de cobre de 300-400 MESH e secada a temperatura ambiente.

3.2.4 Análise de Distribuição Granulométrica de Cristais

Para a determinação da distribuição granulométrica foi utilizado o software *Image Pro Plus 7.0* para medir o comprimento aproximado dos cristais das microfotografias obtidas do MEV e MET e a quantidade de cristais que se situam numa determinada faixa de tamanho para disposição dos dados em histogramas e distribuição diferencial.

Com amostras dos colóides, foram realizadas análises microfotográficas e obtidas imagens de diversas escalas; porém poucas dessas possuíam qualidade suficiente de definição para uma análise no Software *Image Pro Plus 7.0*, de modo a registrar o tamanho das partículas com máxima precisão. Então foram escolhidas três imagens de cada experimento, e feita a sua contagem e medição de tamanho em diferentes escalas das partículas.

O método de contagem pela análise de imagens é impreciso, pois nem sempre a distribuição de partículas é homogênea e representativa da distribuição das partículas dispersas no colóide, havendo concentração de material em placas e aglomerados nos

porta-amostras. Os microscópios eletrônicos de varredura e não obtiveram imagens nítidas e com alta resolução, devido ao tamanho das partículas. E imagens de alguns ensaios foram feitos em microscópio eletrônico de transmissão, que permitem visualizar com clareza as estruturas formadas.

3.2.5 Condições experimentais analisadas

Para realizar os ensaios foi elaborado a Tabela 4, para estudar a influência que temperatura, pH inicial da solução de citrato de sódio e relação entre as concentrações citrato/ácido tetracloroáurico exerce no diâmetro das partículas, morfologia, tempo de indução, e velocidade de reação pela banda plasmon. Permaneceram fixas as variáveis velocidade de agitação e tempo de reação. O método de Turkevich e colaboradores foi adotado pela simplicidade operacional e de disponibilidade dos reagentes. O Ensaio 1, foi o único em que foi estudada a cinética de formação das partículas, e relacionado o tamanho médio obtido por microfotografia com o tamanho calculado pelas equações 2.49-2.51. Em outros ensaios foram analisados os efeitos dos parâmetros no diâmetro das partículas, morfologia, no tempo de indução e na banda plasmon dos colóides produzidos.

Os valores dos parâmetros nos ensaios adotados foram escolhidos de acordo com as mínimas condições operacionais encontradas no laboratório e de interesse para determinação das partículas. A temperatura de 60 °C e 80 °C foram escolhidas como mínima e máxima, pois os banhos termostáticos não conseguiam atingir valores maiores que 90°C, e para valores menores que 60°C as reações se tornavam muito lentas, e não atendiam ao interesse de estudo, que seriam experimentos rápidos com a máxima conversão possível. O pH inicial da solução de citrato de sódio foi escolhido como 6 mínimo, pois as partículas geradas já são quase esféricas e atendem ao requisito de produção de partículas homogêneas e de menor dispersão de tamanho obtidos. O valor 8 é o ponto central, pois é o valor em que todo o citrato de sódio está ionizado em Cit^{-3} e o valor 10, foi para testar o efeito que um acréscimo maior na basicidade teria sobre o tamanho das partículas e sobre a velocidade da reação.

A relação molar de reagentes entre 1 e 5, foi escolhido pois 1,5 é o valor estequiométrico, e seria interessante estudar qual o efeito que um valor abaixo do

estequiométrico têm sobre o tamanho de partícula. De acordo com a literatura entre 3 e 7 não há efeito no acréscimo (KUMAR et al, 2007) e há tendência de estabilização do tamanho das partículas com o aumento desse parâmetro, então foi adotado um valor (5) que não incrementasse demasiadamente a quantidade de massa acrescentada ao sistema e assim diminuindo os custos dos experimentos. Apenas para o ensaio 1 foi feita uma duplicata e os outros ensaios foram feitos apenas uma única vez.

Tabela 4 - Lista de ensaios realizados

Ensaio	Temperatura(°C)	pH inicial de Na ₃ Cit	Relação molar (Na ₃ Cit)/(HAuCl ₄)
1	70	8	3
2	80	6	1
3	80	6	3
4	80	6	5
5	80	8	1
6	80	8	3
7	80	8	5
8	80	10	1
9	80	10	3
10	80	10	5
11	60	6	1
12	60	6	5
13	60	10	1
14	60	10	5

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinética de cristalização

O objetivo do estudo do Ensaio 1, na Tabela 4, foi verificar a mudança de coloração, relacioná-la com o tamanho das partículas obtidas das imagens de microscopia eletrônica e, por fim, confrontar a teoria de Mie de predição do tamanho de partículas a partir da banda plasmon com os resultados experimentais. A condição de reação escolhida foi de temperatura de 70°C, pH inicial da solução de citrato de sódio 8 e relação molar 3 entre citrato de sódio e ácido cloroáurico.

Na Figura 14 está disposta a imagem dos frascos contendo amostras da solução coloidal retiradas aos 2, 5, 30 e 60 minutos de reação da esquerda para a direita. É notável a mudança de coloração ao longo do tempo. A coloração da solução de ácido tetracloroáurico é amarelada, e assim que se misturou a solução de citrato de sódio, notou-se que a solução se tornava incolor aos 5 segundos, com surgimento aos 40 segundos de tom azul escuro. A suspensão adquiriu a cor violeta aos 3 minutos e o tom avermelhado-rubi se formava aos 12 minutos. De acordo com Frens (1973) e Turkevich *et al* (1951), a cor azul é o indício da nucleação, devido ao tamanho mínimo necessário para que os *clusters* sejam afetados pela interação da luz e a banda plasmon se torne presente. Alguns autores (GORUP, 2010 e CHOW E ZUKOSKI, 2007) relatam que há formação de conglomerados de partículas de poucos nanômetros no início da reação, e esse é a causa da cor azulada, pois absorve mais fortemente entre 580 e 600nm que é o comprimento de onda complementar.

A cor vermelha ao final da reação, é proveniente da energia de excitação do limite de banda, que para o ouro é em torno de 2,4 eV e o comprimento de onda de máxima absorção se situa em 500 nm. Nesse comprimento o colóide absorve a luz verde e transmite a coloração avermelhada. No ouro, o limite de banda é causada pela combinação das transições de energia dos elétrons dos orbitais ocupados para os não

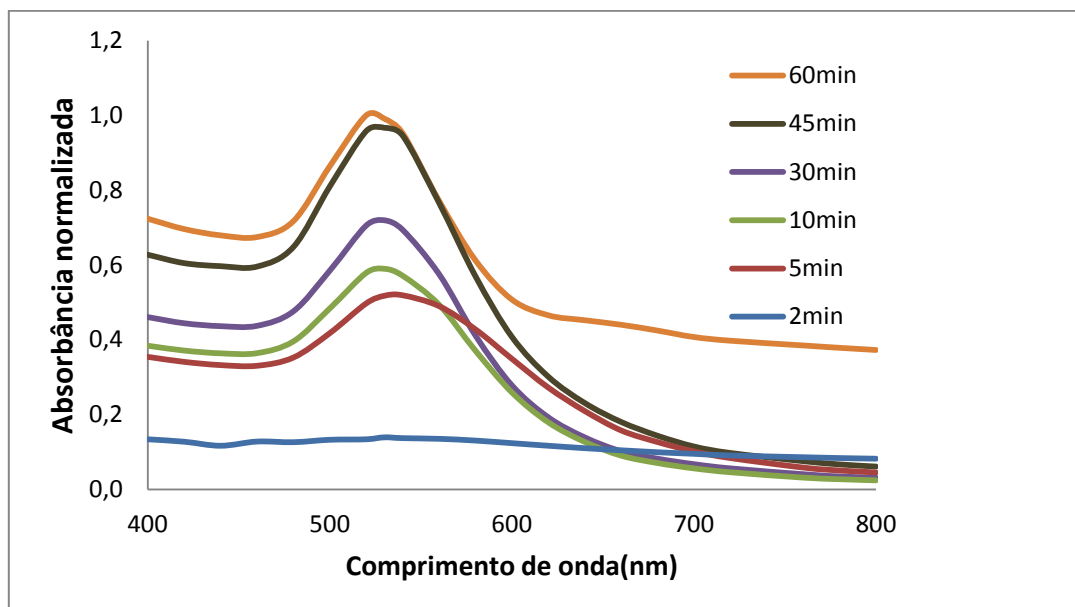
ocupados, isto é, 5d e 6sp. A energia desta transição é muito menor que da prata que se situa em 4 eV, aproximadamente 400 nm de comprimento de onda de absorção (CORTI & HOLLIDAY, 2010).

Figura 14 - Amostras do ensaio 1. Da esquerda para direita: 2, 5, 30 e 60 minutos.



Fonte: Acervo próprio

Figura 15 – Evolução da banda plasmon ao longo do tempo.



Fonte: Acervo próprio

A partir de alíquotas retiradas ao longo da reação foram feitas leituras de banda de absorvância em espectrofotômetro para verificar qualitativamente o crescimento e as características óticas das partículas metálicas geradas. A evolução da banda de absorção normalizada para a absorvância a 523 nm, ao longo do tempo está ilustrada na Figura 15. À medida que a reação transcorre a cor rubi se intensifica, e forma-se um pico proeminente de absorção por volta de 520 nm. A partir desse tipo de espectro pode-se afirmar que as partículas geradas possuem predominância da polarização transversal pelo campo eletromagnético, indicando que elas são isotrópicas com formato esférico (GHOSH E PAL, 2007). Ao longo da reação, indicado pela Figura 15, há constante e crescente absorvância até aos 45 minutos. Porém a partir desse instante de tempo, ocorre a diminuição da taxa de crescimento da absorção. É notável a pequena diferença entre a absorvância entre 45 e 60 minutos, uma possível evidência de que as partículas apresentaram pouca modificação de tamanho neste intervalo de tempo que deve ser confrontada com imagens das partículas.

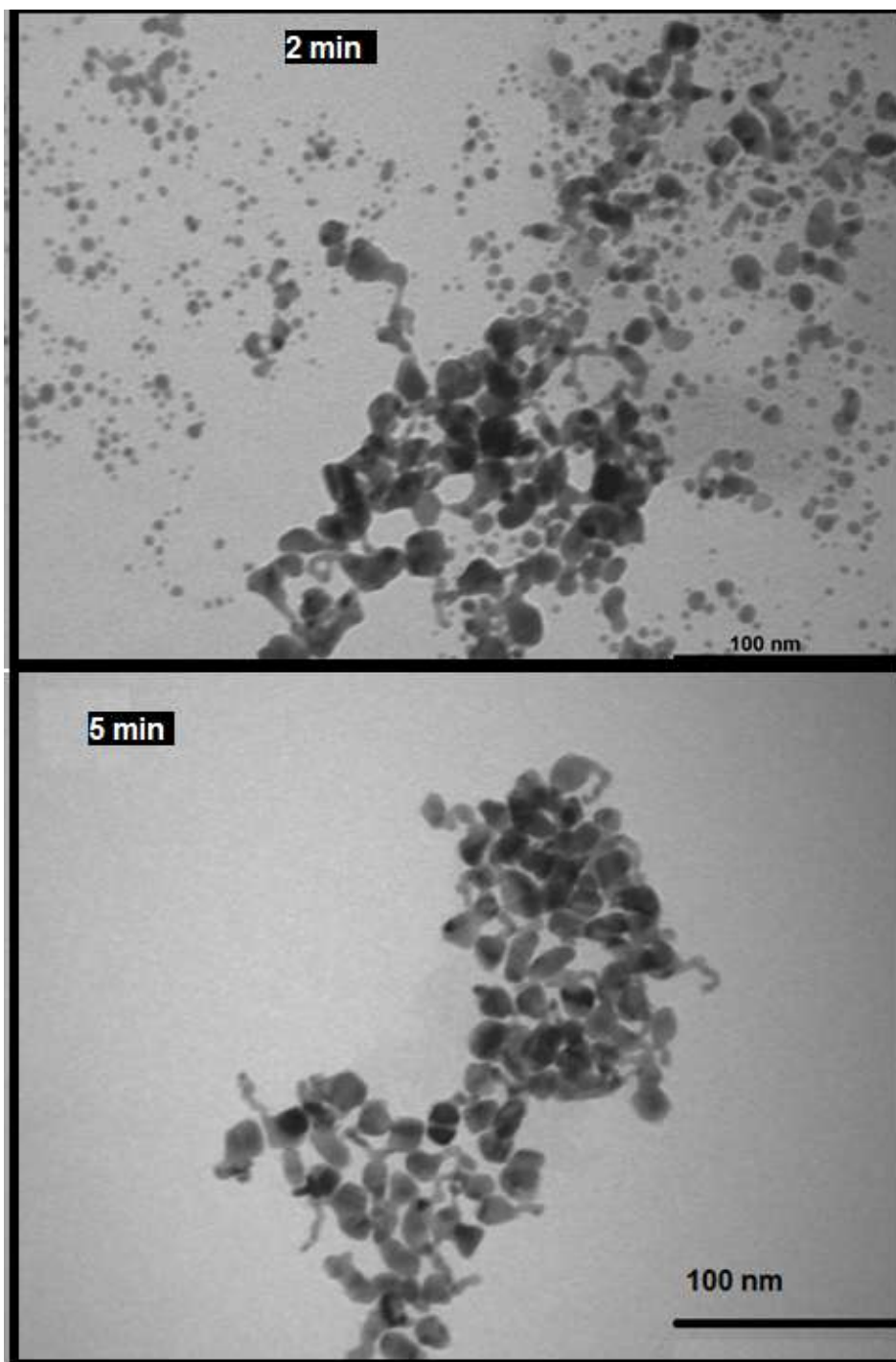
O tamanho médio e a distribuição granulométrica das partículas foram determinados pelas imagens de microfotografia, referentes às Figuras 16 e 17, como consta no item 3.2.4. A distribuição granulométrica, na Figura 18 está em termos de distribuição de frequência de partículas em função de diferentes intervalos de tamanho ao longo do tempo, cujo memorial de cálculo se encontra no Apêndice I. Também foi investigada a relação entre o comprimento de onda de máxima absorção e o tamanho médio das partículas como observado na Figura 19.

A Figura 16, aos 2 minutos, indica a presença numerosa de partículas com tamanho de 5 nm, e também estruturas de até 10 nm. Nesse período a cor do colóide era de um leve tom azul-violeta. De acordo com Frens (1973) o surgimento da cor azul denota que há presença de partículas de pelo menos 2 nm na suspensão. No atual trabalho tal fato ocorreu por volta de 40 segundos de reação, denotando que na Figura referenciada, o efeito de crescimento e aglomeração já se fez presente nas partículas.

Na Figura 16, aos 5 minutos, praticamente não se visualiza partículas menores que 10 nm e em média possuem 13 nm de diâmetro. Verifica-se que acopladas às partículas, estão nanofios de 4 nm de espessura em média. Os nanofios são provenientes de partículas menores que se estruturam para ligar-se com outros cristais diminutos. Esse comportamento de crescimento é reportado por Ji *et al* (2007), e é comum para reações

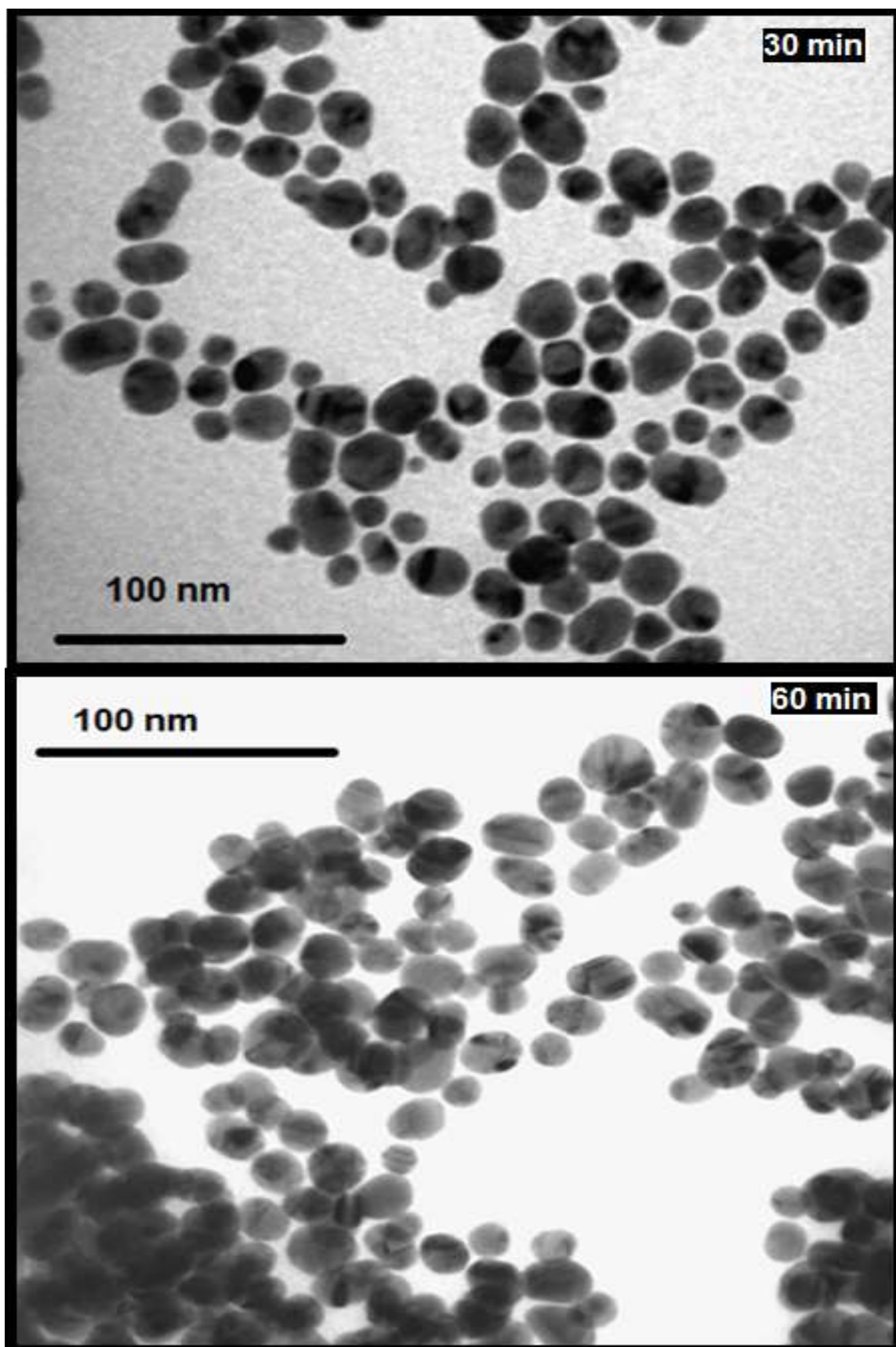
com baixa relação molar entre citrato de sódio/ácido tetracloreáurico. Deduz-se que isso ocorra pela menor proteção superficial que o citrato, ligado eletrostaticamente, oferece às partículas. As partículas produzidas com baixa relação molar são maiores e de formato entre esferoidal e elipsoidal, e em sistemas com maior relação molar, as AuNPs são esféricas e menores, denotando que a proteção eletroestática é mais presente.

Figura 16 – Imagens de MET de Ensaio 1: 2 e 5 minutos.



Fonte: Acervo próprio

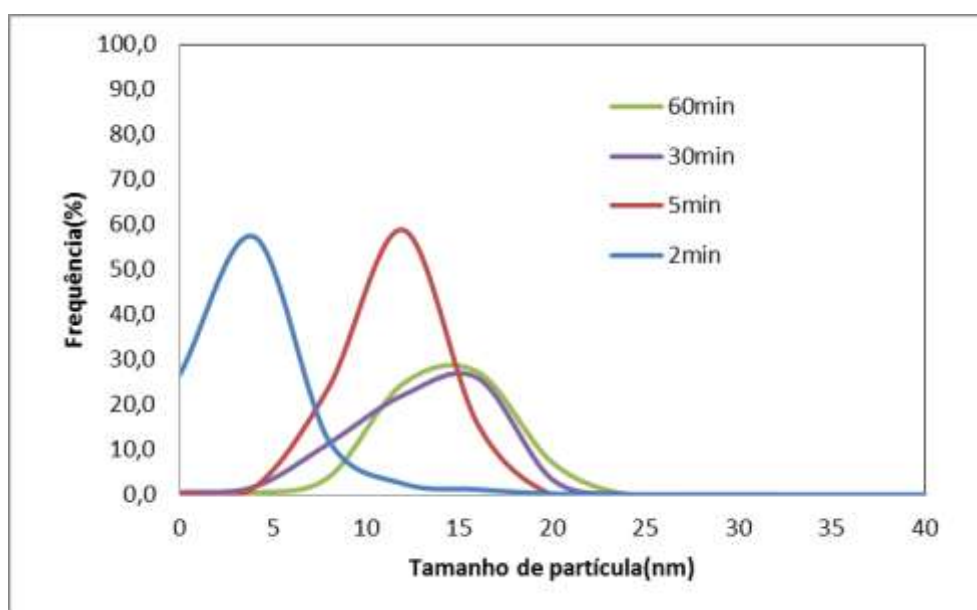
Figura 17 – Imagens de MET de Ensaio 1: 30 e 60 minutos.



Fonte: Acervo próprio

Na Figura 17, aos 30 minutos, verifica-se que há maior frequência de partículas de aproximadamente 15 nm. Não houve registro de nanofios ligados as nanopartículas que, provavelmente, foram incorporados à estrutura das partículas. Outra possibilidade da destinação dessas estruturas seria a sua redissolução, pelo mecanismo de maturação de Ostwald. A redissolução ocorre pela diferença de solubilidade entre partículas de diferentes tamanhos, que criaria um gradiente de concentração, levando ao transporte de material do soluto, através da solução, dos cristais menores para os maiores (MYERSON, 2001). A área superficial dos nanofios é relativamente grande, e a tensão superficial é mais intensa do que em partículas esféricas ou elipsoidais, favorecendo a redissolução dessas estruturas. Ji *et al.* (2007) argumentam que estes nanofios surgem devido a uma rápida nucleação, seguida de uma veloz agregação randômica. E por sua vez, os nanofios ou seriam consumidos por amadurecimento intraparticular, ou por algum mecanismo de engolfamento pelas estruturas maiores a que estão ligados.

Figura 18 – Evolução da dispersão de tamanho das partículas no Ensaio 1.



Fonte: Acervo próprio

Apesar da pequena diferença de tamanho das partículas entre 30 e 60 minutos, observado na Figura 17, a absorvância como ilustrada na Figura 15 aumentou em 40%, que se refletiu na intensificação da cor rubi do colóide. Isso ocorreu provavelmente porque as partículas menores de 10 nm que estavam presentes aos 30 minutos, e representavam 20% da frequência populacional, reduziram sua frequência para menos

de 6% aos 60 minutos. As partículas foram agregadas às maiores, redissolveram ou cresceram. Esse resultado da variação da distribuição granulométrica é ilustrado na Figura 18. De forma geral, o diâmetro médio analisado entre os períodos de 30 e 60 minutos, passou de $15,37 \pm 3,77$ para $15,98 \pm 2,88$ nm respectivamente.

A partir dos dados de distribuição de tamanho como constam na Figura 18, foram determinados os momentos relativos a esse processo. A Tabela 5 mostra esses resultados até o quinto momento, o método de determinação está esclarecido no Apêndice I. Esse método possui várias limitações, pois para calcular os momentos é necessário assumir as seguintes hipóteses: 1) todo o líquido é homogêneo e assim como a distribuição de partículas nele; 2) a alíquota retirada e secada no porta-amostra tem a mesma distribuição e correspondentemente fielmente a maneira de como as partículas se encontram no colóide; 3) toda a distribuição das partículas no porta-amostra é uniforme, ou seja, não há formação de placas nem aglomerados, e cada sub-área sob análise corresponde proporcionalmente a toda área do porta-amostra.

Tabela 5 – Momentos de precipitação do ensaio 1.

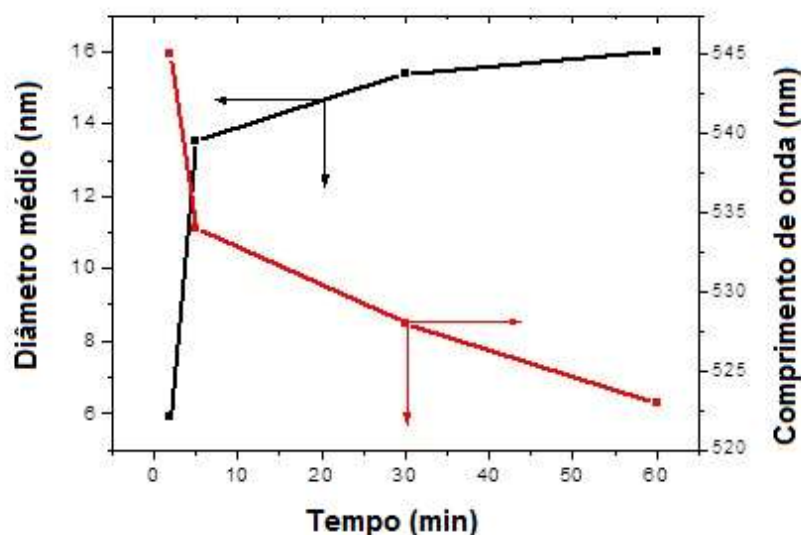
Tempo	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5
(min)	(#/g_{sol})	(nm/g_{sol})	(nm²/g_{sol})	(nm³/g_{sol})	(nm⁴/g_{sol})	(nm⁵/g_{sol})
2	8,28E+11	4,77E+12	3,44E+13	3,14E+14	3,60E+15	4,99E+16
5	2,12E+11	2,85E+12	3,96E+13	5,67E+14	7,69E+15	1,25E+17
30	5,28E+11	8,14E+12	1,34E+14	2,31E+15	4,16E+16	7,77E+17
60	4,89E+11	7,97E+12	1,35E+14	2,36E+15	4,25E+16	7,88E+17

Percebe-se a redução pela metade do μ_0 , que significa o número total de partículas para um dada massa de solução coloidal. Como constatada nas Figuras 16 e 17, há uma redução de partículas com menos de 10 nm de diâmetro, e um aumento do tamanho delas que pode ter acarretado essa tendência.

O terceiro momento, μ_3 pode ser usado para determinar a massa total das partículas, e observa-se um aumento de 7 vezes sobre a massa inicial. Se a densidade das partículas, ρ é de $1,93 \times 10^{-20}$ g/nm³ e o fator de forma volumétrico k_v é de $\pi/6$, aplicando a Equação 2.29, e chega-se numa massa total de 2,38 mg sobre os 100,5 g de solução coloidal utilizada. Esse valor corresponde a 18% da massa de ouro utilizado na

forma de ácido tetracloroáurico, valor não distante da realidade, porém muito abaixo do esperado que se convertesse em uma hora de reação.

Figura 19 - Evolução do diâmetro médio das partículas e o comprimento de máxima absorção ao longo do tempo.



Fonte: acervo próprio

De acordo com a Figura 19, há relação inversa entre o comprimento de onda de máxima absorção e o diâmetro médio das partículas. Chow e Zukoski (2007) observaram uma relação direta entre as grandes acima citadas, e o comportamento de formação das partículas é distinto do atual trabalho. Primeiramente há formação de grandes estruturas amorfas e pouco densas, e com o seguimento da reação as partículas se desagregam e densificam em pequenas partículas esferoidais, e o comprimento de onda de máxima absorção também decai, passando de 580 nm para 520 nm, aproximadamente. Neste trabalho o comprimento de onda máxima absorção passa de 543 nm aos 2 minutos, para 523 nm aos 60 minutos, e o diâmetro médio de 5 para 16 nm.

O pH da solução reacional pouco variou durante o processo, se alterando entre 4 e 5. Ji *et al* (2007) argumentam que o comportamento de formação das partículas é mutável de acordo com o pH da solução reacional. Para valores acima de 6,5, a nucleação leva mais tempo para ocorrer e o crescimento é menor. Isso ocorre devido à maior presença de íons $\text{AuCl}_2(\text{OH})^-$ e $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$, que são íons menos reativos. Em compensação, a espécie mais reativa do citrato Cit^{3-} predomina. Se o pH é menor que 6,5, é majoritária a frequência de íons $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ e as espécies iônicas do ácido cítrico

levando a uma nucleação rápida, com a formação de nanofios, e intensa maturação intraparticular. Tal observação é corroborada pelo comportamento da formação das partículas no atual trabalho, em que houve a formação de nanofios e rápida nucleação.

Outro objetivo do Ensaio 1 foi determinar a evolução dos diâmetros médios das partículas na reação, pela evolução da banda plasmon $L_{calculado}$, e relacioná-la com o diâmetro médio experimental ($L_{médio}$), obtido pela análise de distribuição granulométrica. Isso foi feito calculando as seções de extinção, σ_{ext} com Equação 2.50. Para tal, foram utilizados valores experimentais de absorvância A , de comprimento de onda de máxima absorção $\lambda_{máx}$, e do caminho ótico que é de 1cm, e o índice de refração e o coeficiente de absorção.

Para determinar o volume das partículas, necessita-se do índice de refração (ϵ_1) e coeficiente de absorção (ϵ_2) que foram calculados, pelas Equações 2.44-2.48. Para esses cálculos foi adotada a frequência de amortecimento de Pereira (2009), e de Corti e Holliday (2010) foram adotados os valores da frequência de plasma e da constante de alta frequência, que incorporam as contribuições das transições interbandas, tornando o Modelo de Drude mais realista. Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 5. Nas Equações 2.44 e 2.45, ϵ_1 e ϵ_2 são função da frequência do campo eletromagnético, que interfere no movimento dos elétrons das nanopartículas. A frequência de interferência ω , foi determinada a partir dos $\lambda_{máx}$, e da velocidade da luz na água cujos valores estão na Tabela 6 e 7.

Tabela 6 – Parâmetros óticos para determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção.

Frequência de plasma: ω_p	2,17 PHz
Frequência de amortecimento: γ_a	110 THz
Constante de alta frequência: ϵ_∞	7,5
Constante dielétrica do meio: ϵ_m	1,33
Velocidade da luz na água: $v_{água}$	225.564

Tabela 7 – Resultados referentes a leituras de espectrofotometria e do índice de refração e do coeficiente de absorção do Ensaio 1.

Tempo (min)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ω (THz)	Absorbância real	ϵ_1	ϵ_2
2	545	414	0,966	-18,32	6,86
5	534	422	3,603	-17,35	6,47
30	528	427	4,995	-16,83	6,27
60	523	431	6,944	-16,40	6,10

Fonte: acervo próprio

Outra variável da Equação 2.50 é a concentração de partículas, N , como esclarecido no item 2.5. Para determiná-la é necessário quantificar a massa de íons que foi transformada em átomos de ouro M_{Au} , a partir da Equação 2.52. Infelizmente não foi possível determinar M_{Au} , então estipulou-se valores de N para os quais $L_{\text{calculado}}$ mais se aproxima de $L_{\text{médio}}$. Os resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Diâmetros médios calculados pela equação de Mie em diferentes concentrações de partículas.

Tempo(min)	$L_{\text{calculado}}$ (nm)			$L_{\text{médio}}$ (nm)
	N: (#/nm ³)			
	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	
2	89,41	8,94	4,15	5,89
5	134,68	13,47	6,25	13,53
30	147,69	14,77	6,86	15,37
60	162,51	16,25	7,54	15,98

Fonte: acervo próprio

Observa-se pelos resultados da Tabela 8, que a concentração de partículas que torna o diâmetro calculado mais próximo do diâmetro experimental é de 10^{-6} partículas por nm³. No entanto, essa concentração de partículas representa, aplicando a Equação 2.50, o equivalente a 42 g Au ou 73 g de ácido cloroáurico, massa muito acima da usada neste trabalho. Isso demonstra que a estipulação pode levar à resultados próximos aos experimentais, porém com evidentes erros de consistência. Outra hipótese, para a determinação do diâmetro da partícula, seria supor que toda a massa de ácido cloroáurico utilizada, 23mg ou 13,475 mg de Au se reduzissem. A concentração de

partículas seria de $3,31 \times 10^{-10}$ partículas por nm^3 , e o diâmetro resultante para a absorvância medida seria de 148 nm, ao final da reação de uma hora. Ou seja, na mesma absorvância, para compensar a quantidade menor de partículas necessitaria que os cristais atingissem um tamanho nove vezes maior.

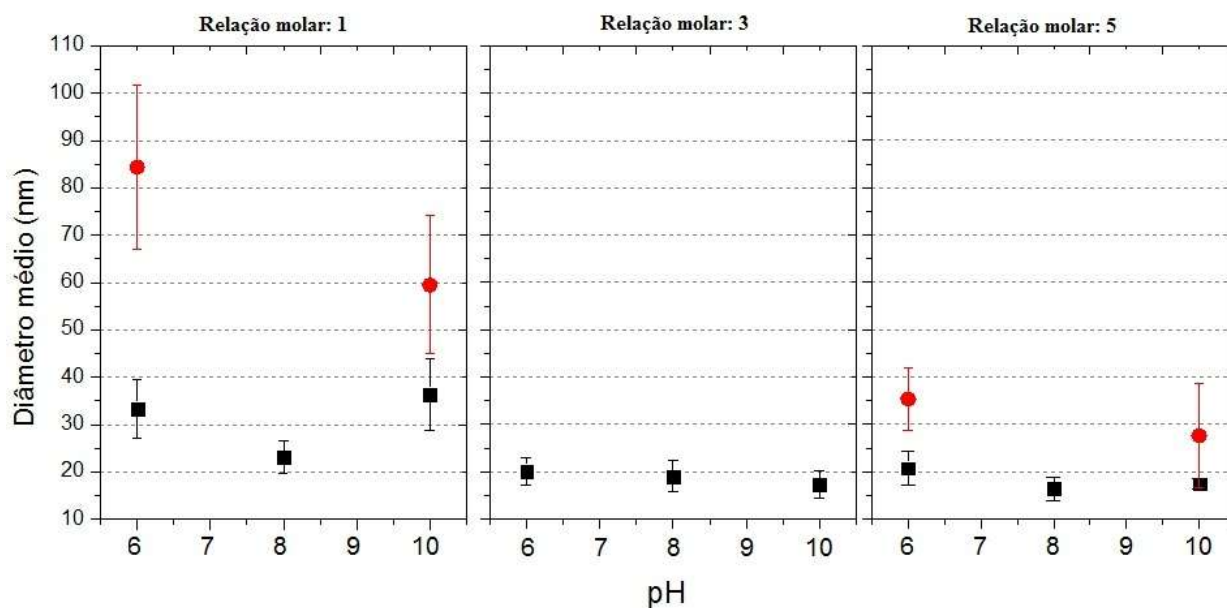
A concentração de partículas durante o processo não é invariável como se estipula nos cálculos acima, e pode afetar fortemente os resultados. Isso é justificável pelo comportamento aglomerativo no início da reação, que altera a concentração de partículas e logo a absorvância. A simplificação de que todas as partículas sejam esféricas, e apenas há a polarização transversal, também influi nos cálculos. Como se observa pelas Figuras 16 e 17 houve a formação de partículas não esferoidais e de nanofios, que torna frágil o uso da Equação 2.50, que pode ser a razão da inconsistência dos resultados.

4.2 Avaliação de parâmetros de reação

Os Ensaio 2 a 14 referem-se ao estudo da influência de parâmetros (temperatura, o pH inicial da solução de citrato de sódio e a relação molar entre citrato de sódio e ácido cloroáurico) no tamanho das partículas ao final de reação de uma hora. Neles foram investigados também o efeito desses parâmetros no tempo de indução, na morfologia, e na banda plasmon dos colóides produzidos. Estão no Apêndice II as imagens de microfotografia e seus respectivos histogramas. As bandas de absorvância estão no Apêndice III e as estatísticas descritiva dos dados se encontram no Apêndice IV.

Na Figura 20, estão ilustrados os diâmetros de partículas e os desvio-padrão dos ensaios obtidos pela análise das imagens de microfotografia. Na formação das nanopartículas de ouro, segundo a literatura, maiores valores de temperatura tornam as partículas menores e as curvas de distribuição de tamanho mais estreitas. Isso se atribui ao incremento nas taxas de redução e nucleação de Au^0 frente às taxas de aglomeração.

Figura 20 – Influência da temperatura, pH e relação molar no diâmetro médio das partículas. Círculos ensaios à 60°C e os quadrados aos ensaio realizadas à 80°C, as barras são os respectivos desvio-padrões, em diferentes relações molares e pHs iniciais de citrato de sódio.



Fonte: acervo próprio.

O pH inicial da solução de citrato que determina a ionização do agente redutor, também afetou o diâmetro médio das partículas, diminuindo-o levemente em todos os casos quando se aumentava a basicidade do agente redutor. O acréscimo na relação molar entre citrato de sódio e ácido tetracloroáurico causou a diminuição das partículas. Explica-se pela maior proteção espacial e eletrostática que os íons citrato não-reagidos, e seus estados oxidados, a acetona e a dicarboxil-acetona fornecem às partículas. A homogeneidade das partículas, determinada pelo desvio-padrão, foi maior para maiores temperaturas, maior relação molar entre reagentes e não houve influência significativa pelo pH inicial de citrato de sódio.

O tempo de indução é o tempo que um sistema cristalizativo ou precipitativo leva para atingir uma distribuição uniforme de *clusters* moleculares, o tempo para que se formem *clusters* estáveis, e o tempo para que eles sejam detectáveis (MULLIN, 2001). Como esclarecido no item 4.1, o tempo que o colóide leva para formar a cor azul, é o tempo de indução do sistema em estudo no atual trabalho. E esse tempo, é uma evidência da velocidade de reação, e da taxa de nucleação, como consta na Tabela 8. O tempo de mudança de coloração de incolor para azul aos 80°C, independentemente da

condição de pH e relação estequiométrica, é muito menor que os ensaios realizados à 60°C.

Tabela 9 – Influência da temperatura, pH e relação molar no tempo de indução.

Temperatura(°C)	Relação molar: [Na ₃ Cit]/[HAuCl ₄]	pH	t _{ind} (s)
80	1	6	80
		8	72
		10	48
	3	6	67
		8	51
		10	36
	5	6	70
		8	60
		10	90
60	1	6	300
		10	130
	5	6	240
		10	210

Fonte: acervo próprio

O efeito de acréscimo da temperatura como já esclarecido, favorece a reação química, a movimentação do fluido e dos sólidos suspensos. A supersaturação é consumida mais rapidamente, levando a uma intensa nucleação. Assim, formam-se partículas mais homogêneas e os fenômenos de aglomeração e de solubilização das partículas menores para se incorporarem às partículas maiores são menos intensos.

Ao aumentar o pH da solução de citrato em todas as condições é notável a redução do tempo de indução. Durante as reações, o pH da solução reacional situou entre 4 e 5, em medidas a cada 10 minutos. O equipamento utilizado para tal medição leva 2 minutos para estabilizar e efetuar uma medida segura. Ocorreu de que as variações durante os primeiros minutos de reação não foram acompanhadas, e são nesses instantes iniciais, que o valor da acidez do agente redutor torna a reação mais rápida. Isso pode ser explicado pelo equilíbrio entre as espécies ionizadas do citrato.

O acréscimo na concentração do agente redutor em relação ao agente oxidante, de fato favoreceu a reação e a diminuição do tamanho das partículas, promovendo a proteção à superfície das partículas, tornando-as menores e com formato mais arredondado, como reportado na literatura (JI *et al* 2008, FRENS 1973, KUMAR *et al* 2007). Ao incrementar a razão até 3, diminuiu-se o tempo de indução e acarretou maior homogeneidade das partículas (menor desvio-padrão), como estão expostas as imagens de microfotografia no Apêndice II. Há exceção para a relação molar 5 que tornou mais lenta as taxas de reação e nucleação, fato também observado por Ji *et al* (2007) que em seu trabalho, valores de relação molar maiores que 3,5, impediram uma reação mais rápida.

O pH da solução reacional também é afetado pela concentração de citrato. Em excesso a substância atua mais fortemente como tampão, elevando o pH da solução e diminuindo a reatividade. Por outro lado é interessante um agente de moderação na velocidade da reação. Pois não é adequado que ocorram reações demasiadamente rápidas, pois como consequência formam-se camadas de ouro reduzido na superfície do reator, inutilizando a solução (JI *et al* 2007). Se houver em excesso íons citrato (Cit^{-3}) na reação, a fração não convertida atua como melhor estabilizante que a dicarboxil-acetona e acetona, que são os produtos da oxidação do reagente. (PATUNGWASA & HODAK, 2008).

Chow e Zukoski (2007) mediram o potencial- ζ das soluções em diferentes pH, e provaram que, de fato, o citrato e seus estados oxidados adsorvem na superfície das partículas, promovendo a repulsão estérica e eletrostática por interações repulsivas. No entanto, quando o pH da solução era baixo, essas interações repulsivas se tornavam mais fracas, causando a agregação das partículas e as precipitando.

A morfologia em geral, pouco se alterou com as diferentes condições de reação, como expostas as Figuras 20-24 no Apêndice I. Há predominância de partículas esféricas, e estruturas elipsoidais. Observou-se a formação de prismas no Ensaio 2. Leite (2003) estudou a formação de estruturas mais comuns das nanopartículas de ouro, e verificou que a face (1,1,1) referente à estrutura cúbica de face centrada é a mais comum. Icosaedros e decaedros são frequentes em partículas menores que 3 nm.

Como resultado auxiliar na previsão da morfologia e tamanho das partículas durante a reação, mediu-se a banda plasmon dos ensaios que estão nas Figuras 25-27 no

Anexo II. Prevaleceu o modo de polarização transversal para todos os casos, numa banda típica para partículas desagregadas e de formato esferoidal. Em reações feitas tanto em 60°C como 80°C, o $\lambda_{\text{máx}}$ situou-se entre 520-530. A cor final se alterou de acordo com as condições reacionais, prevalecendo a cor vermelho rubi para 80°C e violeta para 60°C.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 Conclusões

Entre vários métodos citados para sintetizar as nanopartículas, o que foi escolhido para o atual trabalho se mostrou flexível e de simples operação.

A revisão dos fundamentos teóricos se mostrou acertada para elucidar os fundamentos dos fenômenos envolvidos na síntese das nanopartículas. O estudo da formação das nanopartículas mostrou ser um complexo mecanismo, que envolve muitas reações de oxi-redução; processo de nucleação; seguida de rápida aglomeração, com formação de nanofios acoplados às partículas; redissolução de partículas menores pelas maiores, e contínuo crescimento difusivo.

O método de Turkevich e colaboradores aparentou ser razoável para obtenção das soluções coloidais. O objetivo de produzir as partículas foi atingido e é tecnicamente viável. Foram confirmados os efeitos que a temperatura, a relação molar entre os reagentes, e o pH do agente redutor têm sobre o diâmetro, a homogeneidade, a morfologia das partículas e sobre o tempo de indução. Para produzir um colóide com distribuição estreita do tamanho dos cristais, as condições adotadas nos Ensaios 7 e 10 (80°C, pH 8 e 10, relação molar 5) se mostraram mais promissoras, por apresentarem mais de 70% de frequência em torno de 18 e 20 nm, respectivamente, que seria ideal para aplicações que se exigem materiais uniformes. Praticamente não houve alteração do formato das partículas com as condições estudadas com prevalência de estruturas esferoidais e elipsoidais, com exceção do Ensaio 2 (80°C, pH 6 e relação molar 1), no qual obteve-se prismas de 50 nm e partículas esferoidais com 33 nm em média.

O efeito sobre tempo de indução dos parâmetros estudados mostrou que sob alta temperatura, alta basicidade do agente redutor, e com razão molar por volta do dobro do número estequiométrico, é possível realizar reações mais rápidas sem comprometer a homogeneidade das partículas e nem a estabilidade.

As análises de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura não foram precisas, devido à qualidade e resolução que esse aparelho oferece. O microscópio eletrônico de transmissão em compensação, permitiu que as partículas fossem analisadas com mais segurança. O método dos momentos aplicado nesse sistema é realista apenas para acompanhar a variação do número de estruturas e a massa agregada a elas. Porém possui limitações quanto ao modo como são extraídos a contagem de partículas.

A absorvância da ressonância plasmon é um razoável dado qualitativo do andamento da reação e de crescimento dos sólidos, porém análises químicas são requeridas para acompanhar com maior precisão a cinética reacional. A determinação do diâmetro de cristais a partir da teoria de Mie e de dados de absorvância, comprimento de onda e da constante dielétrica da partícula não é adequada, se não for determinada a real concentração de partículas na suspensão e não corrigida a geometria no qual as equações se baseiam.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

É necessário para trabalhos futuros estabelecer um arcabouço adequado de equações, correlações e protocolos para previsão e simulação das características do produto a partir de parâmetros de processo. A utilização de nanopartículas de ouro para diversos fins tem se acentuado nos últimos anos, e cabe à engenharia química o desenvolvimento de processos em escala comercial para atender a futura demanda desse produto.

Para adequar as partículas a diversos fins sugere-se a produção com outros reagentes e estabilizantes para analisar o comportamento de formação das partículas e

sua morfologia. Sugere-se produzir as partículas e fixá-las em matrizes diversas como sílica, ferrocianetos, proteínas e aminoácidos. Seria interessante mensurar a estabilidade coloidal desses sistemas pela determinação do potencial-zeta e utilizar equipamentos baseados na dispersão da luz por sólidos para analisar com maior precisão o tamanho de partículas. Aplicar método dos momentos em dados de distribuição de tamanho obtidos por equipamentos de dispersão de luz e determinar a cinética de crescimento, de nucleação, e aglomeração para desenvolver modelos fenomenológicos do sistema.

Por fim deve-se buscar parcerias com grupos de pesquisa que utilizariam as nanopartículas em aplicações diversas como na biomedicina, desenvolvimento de sensores, e eletrônica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ashfold, M.N.R *et alii*. Pulsed laser ablation and deposition of thin films. **Chem. Soc. Rev.**, v.33, pp. 23-31, 2004.

Astruc, D.; Daniel, M.-C. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemistry Review**, v.104, pp. 293-436. 2004.

Bakshi, M.S. *et alii*. Dependence of Crystal Growth of Gold Nanoparticles on the Capping Behavior of Surfactant at Ambient Conditions. **Crystal Growth & Design**, Vol. 8, No. 5, 2008.

Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. **Langmuir**. v. 27, pp. 11098–11105. 2011.

Bird, R. B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. **Fenômenos de Transporte**. LTC. 2^a ed. 2002.

Birdi, K.S.; (editor). **Handbook of Surface Colloid Chemistry**. CRC Press. New York. 2009

Brust, M. *et alii*. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. **J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.** 1994.

Casanova, M.C.R. **Síntese, caracterização e estudo de estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizada por polieletrólitos e tióis**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2010.

Chow, M.K.; Zukoski, C.F. Gold Sol Formation: role of colloidal stability. **Journal of Colloid and interface science**, 165, 1994.

Corti, C. & Holliday, R. (editores). **Gold: Science and applications**. CRC Press. New York. 2010

Delgado, A. V.; Gonzalez-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. Measurement and interpretation of Electrokinetic phenomena. **Pure Appl. Chem.**, Vol. 77, No. 10, pp. 1753–1805, 2005.

Eastoe, J.; Hollamby, M. J. Hudson, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.128. 2008.

Frens, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. **Nature: Phys. Sci.** v.241, pp.20-22. 1973.

Freund, P.; Spiro, M. Colloidal Catalysis: The Effect of Sol Size and concentration. **J. Phys. Chem.**, v.89, pp. 1074. 1985.

Galvagno, S.; Parravano, G. Chemical reactivity of supported gold IV reduction nitric oxide by hydrogen. **J. Catal.**v.55. pp178-190.1978.

Ghosh, S. K.; Pal, T.; Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications **Chem. Rev.**, v. 107, pp. 4797, 2007.

Gorup, L.F. **Nanopartículas coloidais de ouro e prata e sua funcionalização com dibutil-dicalcogenetos**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos. 2010

Giulietti, M. *et alii*. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. vol.18 n 4. São Paulo. 2001

Haiss, W. *et alii*. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. **Analytical Chemistry**, Vol. 79, No. 11, June 1, 2007.

Haruta, M. Size and Support Dependency in the Catalysis of Gold. **Catalysis Today**. v.36 pp 153-166. 1997

Hiemenz, Paul C. **Principles of colloid and surface chemistry**. 2 Ed. New York: Marcel Dekker, c1986. (Undergraduate Chemistry; v.9) 1986

Ji, X.; *et alii*. Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction- The Third Role of Citrate. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 129, pp. 13939-13948. 2007.

Kang, B. Mackey, M.A.; El-Sayed, M. A.; Nuclear Targeting of Gold Nanoparticles in Cancer Cells Induces DNA Damage, Causing Cytokinesis Arrest and Apoptosis. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 132, pp. 1517–1519. 2010.

Kimling, J. Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H. e Plech, A.; Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. **J.Phys.Chem. B**, v.110, pp. 15700-15707. 2006.

Kumar, S.; Gandhi, K. S.; Kumar, R. Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 46 ,pp. 3128-3136. 2007

Leite, M. S. **Diferenças estruturais em nanopartículas de Ag e Au coloidais**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física “Gleb Watahim”. Universidade Estadual de Campinas. 2003.

Magnusson, M.; Deppert, K.; Malm, J.O.; Bovin, J.O.; & Samuelson, L. Gold nanoparticles: Production, reshaping, and thermal charging. **Journal of Nanoparticle Research**. v.1, pp. 243–251, 1999.

Marangoni, V.; Casanova M.C.R.; Cespilho, F.; Zucolotto, V.; Síntese, caracterização e estudo de estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizada com ácido mercaptoudecanóico. **Anais do XV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de São Carlos**, v.3, p.901, 2007.

Mekhalif, Z.; Fonder, G.; Auguste, D.; Laffineur, F.; Delhalle, J., Impact of the anchoring groups X (-SH, -S-S, -SeH and -Se-Se-) of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_{11}\text{X}$ molecules self-assembled on oxidized electroplated copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n°618. 2008.

Mersmann, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nd Ed. Marcel Dekker Inc. 2001

Xu, X. Y.; Rosi, N. L.; Wang, Y. H.; Huo, F. W.; Mirkin, C. A.; Asymmetric Functionalization of Gold Nanoparticles with Oligonucleotides. **Journal of American Chemical Society**. v.128, pp 9286. 2006.

Moores, A.; Goettmann, F.; The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. **New J. Chem.**, V.30, pp. 1121–1132, 2006.

Mullin, J.W., **Crystallization**. 4th Ed., Butterworth-Heinemann Ltd, Great Britain, 2001.

Mulvaney, P.; Giersig, M., Preparation of Ordered Colloid Monolayers by Electrophoretic Deposition. **Langmuir**, 9, 3408-3413.1993

Myerson, A. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2nd Ed. Elsevier Science & Technology 2002

Nývlt, J.; Homstomský, J.; Giuliatti, M. **Cristalização**. EdUFSCar/IPT. São Carlos. 2001

Okistsu, K. Ashokkumar, M.; Grieser, F., Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: Effects of ultrasound frequency. **J. Phys. Chem. B**. 109(44), 2005.

O'neal, D.P. *et alli*. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. **Cancer Letters** v. 209. pp. 171–176. 2004.

Patungwasa, W. Hodak, J.H. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by the citrate reduction. **Materials Chemistry and Physics**. 108. 2008.

Pereira, M.K. **Ressonância Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em soluções coloidais de ouro**. Dissertação de mestrado. Instituto de Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

Privman, V.; Goia, D.V.; Park, J.; Matijevic, E. Mechanism of Formation of Monodispersed Colloids by Aggregation of Nanosize Precursors. **Journal of Colloid and Interface Science** 213, 1999.

Rinaldi, R.H. Zucolotto, V.; Crespilho, F.N.; Oliveira Jr., O.N. Síntese de nanopartículas de ouro utilizando aminoácido. **Anais do XV Congresso de Iniciação científica da UFSCar**, v. 3, p. 903, 2007.

Schmid, G. (ed.) **Nanoparticles From Theory to Application**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, DE. 2004

Tabrizi, A. Ayhan, F. Ayhan, H. Gold nanoparticle synthesis and characterization. **Haceteppe Journal of Biology and Chemistry** v37. pp217-226. 2009

Takiyama, K. Formation and Aging of Precipitates. VIII. Formation of Monodisperse particles (1) Gold sol particles by sodium citrate method. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** vol 31 N° 8 1958.

Tan, Y.N.; Lee, J.Y.; & Wang, D.I.C.; Aspartic Acid Synthesis of Crystalline Gold Nanoplates, Nanoribbons, and Nanowires in Aqueous Solutions. **J. Phys. Chem. C**, v.112, n14. pp. 5463-5470, 2008.

Toma, H.E.; **O Mundo Nanométrico - A Dimensão do Novo Século**. Ed.Oficina de Textos. São Paulo, 2004.

Toma, H.E.; Araki, K.; Zamarion, V.M.; Toma, S.H. The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 21, No. 7, 1158-1176, 2010.

Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. **Discussions in Faraday Society**. 11 55-75; 1951.

Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Garton, G. The color of colloidal gold. **J Colloid Sci.** 1954.

Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., **Theory of the Stability of Lyophobic Colloids**, Dover: New York, 2000.

Wang C.R.C.; Yu, Y.Y.; Chang, S.S.; Lee, C.L. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties **J. Phys. Chem. B**, v. **101**, pp 6661-6664. 1997.

Yang, G.W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. **Progress in Materials Science** v.52 pp.648–698, 2007.

Cornell University Nanobiotechnology Center. **Zeta Malvern Manual**. Disponível em: <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zetasizer%20Manual.pdf>. Acessado em 19/03/2012.

APÊNDICE I – DETERMINAÇÃO DE MOMENTOS E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO ENSAIO 1.

Neste capítulo está demonstrado em detalhes o método utilizado para cálculo da distribuição granulométrica e da densidade populacional dos experimentos a partir das imagens de micrografia eletrônica.

Com amostras dos colóides, foram realizadas análises microfotográficas e obtidas imagens de diversas escalas; porém poucas dessas possuíam qualidade suficiente de definição para uma análise no Software *Image Pro Plus 7.0*, de modo a registrar o tamanho das partículas com máxima precisão. Então foram escolhidas três imagens de cada experimento, e feita a sua contagem e medição de tamanho.

O Experimento 1 (temperatura de 70°C, pH inicial da solução de citrato: 8; relação estequiométrica 3) será usado como exemplo. A partir das seguintes imagens (Figuras 21-24), três para cada instante em que as amostras foram retiradas, foram realizadas as contagens de partículas e medição de seus tamanhos. Então foram definidos a quantidade de partículas ($P_{k,j}$) dentro do j-ésimo intervalo da k-ésima imagem classificadas de acordo com seu diâmetro médio, em acumulada e diferencial, como detalhadas na Tabela A.1. Com esses dados foram calculadas a distribuição diferencial para cada imagem e determinada uma média ponderada (a base é quantidade de medidas de cada imagem), que constam nas Tabelas 9-12. A relevância estatística dessas contagens pode ser observada pelo número acumulado de medidas. Por exemplo na Tabela 9, constam 307, 211 e 243 medições para as Figuras 21-23, respectivamente. Ademais o número mínimo que torna relevante as medições de uma população é 100.

Tabela 10 – Distribuição granulométrica por imagens aos 2 minutos.

Intervalo(nm)			P-Acumulado			P-Diferencial			Frequência diferencial (%)			
Mínimo	Máximo	Médio	1	2	3	1	2	3	1	2	3	média
0	4	2	89	93	21	89	93	21	28,99	44,08	8,64	26,68
4	8	6	256	197	186	167	104	165	54,40	49,29	67,90	57,29
8	12	10	293	210	228	37	13	42	12,05	6,16	17,28	12,09
12	16	14	301	210	239	8	0	11	2,61	0,00	4,53	2,50
16	20	18	305	211	243	4	1	4	1,30	0,47	1,65	1,18
20	24	22	307	211	243	2	0	0	0,65	0,00	0,00	0,26
24	28	26	307	211	243	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 11 – Distribuição granulométrica por imagens aos 5 minutos.

Intervalo(nm)			P-Acumulado			P-Diferencial			Frequência diferencial (%)			
Mínimo	Máximo	Médio	1	2	3	1	2	3	1	2	3	média
0	4	2	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	8	6	2	3	0	2	3	0	1,6	2,5	0,0	1,6
8	12	10	36	35	7	34	32	7	27,9	26,9	10,8	23,9
12	16	14	106	99	53	70	64	46	57,4	53,8	70,8	58,8
16	20	18	122	119	65	16	20	12	13,1	16,8	18,5	15,7
20	24	22	122	119	65	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 12 – Distribuição granulométrica por imagens aos 30 minutos.

Intervalo(nm)			P-Acumulado			P-Diferencial			Frequência diferencial (%)			
Mínimo	Máximo	Médio	1	2	3	1	2	3	1	2	3	média
0	4	2	1	0	2	1	0	2	0,5	0,0	1,0	0,5
4	8	6	7	4	8	6	4	6	0,1	2,3	3,1	1,8
8	12	10	28	34	43	21	30	35	0,3	17,2	17,9	11,4
12	16	14	103	92	110	75	58	67	1,1	33,3	34,4	22,2
16	20	18	172	164	185	69	72	75	1,0	41,4	38,5	26,0
20	24	22	200	174	194	28	10	9	0,4	5,7	4,6	3,5
24	28	26	205	174	195	5	0	1	0,1	0,0	0,5	0,2
28	32	30	205	174	195	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 13 – Distribuição granulométrica por imagens aos 60 minutos.

Intervalo(nm)			P-Acumulado			P-Diferencial			Frequência diferencial (%)			
Mínimo	Máximo	Médio	1	2	3	1	2	3	1	2	3	média
0	4	2	0	0	0	0	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	8	6	1	1	1	1	1	1	0,0	0,5	0,9	0,4
8	12	10	9	13	7	8	12	6	0,0	6,5	5,6	3,9
12	16	14	82	85	48	73	72	41	0,4	39,1	38,3	24,7
16	20	18	152	158	100	70	73	52	0,4	39,7	48,6	27,3
20	24	22	167	184	107	15	26	7	0,1	14,1	6,5	7,2
24	28	26	169	184	107	2	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0

O cálculo da densidade de distribuição média de cristais, na faixa do j-ésimo intervalo da k-ésima imagem ($N_{k,j}$), é feita pela Equação A.1, utilizando a contagem diferencial. Assumindo que todo o líquido apresente homogênea distribuição de partículas e que cada imagem represente uma fração legítima desta distribuição, é necessário corrigir o cálculo da densidade populacional da suspensão, pela razão entre as áreas da imagem e da seção do porta-amostra onde foi gotejado o colóide.

$$N_{k,j} = \frac{P_{k,j}}{\left(\frac{\text{Área da imagem} \times \text{massa de gota}}{\text{Área da seção do porta-amostra}}\right)} \quad (\text{A.1})$$

A massa de solução gotejada por seção de porta-amostra é de 0,03g; a área da seção do porta-amostra é de 7,065 mm², a área de imagens de 100 nm de escala é de 1,24x10⁵ nm² e a área de imagens de 50 nm é de 7,2x10⁴ nm². Em seguida é calculada a densidade de distribuição média do j-ésimo intervalo, como a média ponderada do total de partículas contadas das k imagens (x_k) pela Equação A.2:

$$N_j = \sum N_{k,j} x_k \quad (\text{A.2})$$

A partir da Equações A.3 determinou-se a densidade populacional dos j-ésimos intervalos. Nas Tabelas 14-17 estão os dados da densidade de distribuição e densidade populacional nos diversos instantes do processo. Com esses resultados foram calculados os momentos relativos à distribuição populacional pela Equação A.4, cujos resultados estão dispostos na Tabela 5.

$$n_j = \frac{N_j}{\Delta L_j} \quad (\text{A.3})$$

$$\mu_i = \sum_{j=0}^{\infty} n_j L_j^i \Delta L_j \quad (\text{A.4})$$

Tabela 14 – Densidade populacional aos 2 minutos.

Intervalo(nm)			N (#/g)				n
Mínimo	Máximo	Médio	Imagem 1	Imagem 2	Imagem 3	média	#/nm.g
0	4	2	2,4E+11	4,4E+11	5,8E+10	2,4E+11	6,0E+10
4	8	6	4,6E+11	4,9E+11	4,5E+11	4,7E+11	1,2E+11
8	12	10	1,0E+11	6,1E+10	1,2E+11	9,5E+10	2,4E+10
12	16	14	2,2E+10	0,0E+00	3,0E+10	1,9E+10	4,6E+09
16	20	18	1,1E+10	4,7E+09	1,1E+10	9,2E+09	2,3E+09
20	24	22	5,5E+09	0,0E+00	0,0E+00	2,2E+09	5,6E+08
24	28	26	0,0E+00	0,0E+00	0,00	0,00	0,00

Tabela 15 - Densidade populacional aos 5 minutos.

Intervalo(nm)			N (#/g)				n
Mínimo	Máximo	Médio	Imagem 1	Imagem 2	Imagem 3	média	#/nm.g
0	4	2	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0
4	8	6	2,0E+09	8,1E+09	0,0E+00	4,0E+09	9,9E+08
8	12	10	3,4E+10	8,7E+10	1,9E+10	5,1E+10	1,28E+10
12	16	14	7,0E+10	1,7E+11	1,3E+11	1,2E+11	3,06E+10
16	20	18	1,6E+10	5,4E+10	3,3E+10	3,4E+10	8,62E+09
20	24	22	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0

Tabela 16 - Densidade populacional aos 30 minutos.

Intervalo(nm)			N (#/g)				n
Mínimo	Máximo	Médio	Imagem 1	Imagem 2	Imagem 3	média	#/nm.g
0	4	2	2,7E+09	0,0E+00	5,5E+09	2,8E+09	7,1E+08
4	8	6	1,6E+10	1,1E+10	1,7E+10	1,5E+10	3,7E+09
8	12	10	5,7E+10	8,3E+10	9,6E+10	7,8E+10	2,0E+10
12	16	14	2,0E+11	1,6E+11	1,8E+11	1,8E+11	4,6E+10
16	20	18	1,9E+11	2,0E+11	2,1E+11	2,0E+11	4,9E+10
20	24	22	7,6E+10	2,8E+10	2,5E+10	4,4E+10	1,1E+10
24	28	26	1,4E+10	0,0E+00	2,8E+09	5,8E+09	1,5E+09
28	32	30	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00

Tabela 17 - Densidade populacional aos 60 minutos.

Intervalo(nm)			N (#/g)				n
Mínimo	Máximo	Médio	Imagem 1	Imagem 2	Imagem 3	média	#/nm.g
0	4	2	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0
4	8	6	2,7E+09	2,7E+09	4,8E+09	3,2E+09	8E+08
8	12	10	2,2E+10	3,3E+10	2,9E+10	2,8E+10	6,94E+09
12	16	14	2,0E+11	2,0E+11	1,9E+11	2,0E+11	4,93E+10
16	20	18	1,9E+11	2,0E+11	2,5E+11	2,1E+11	5,18E+10
20	24	22	4,1E+10	7,1E+10	3,3E+10	5,1E+10	1,28E+10
24	28	26	5,5E+09	0,0E+00	0,0E+00	2,0E+09	5,04E+08

Figura 21 - Imagens 2 minutos do Ensaio 1

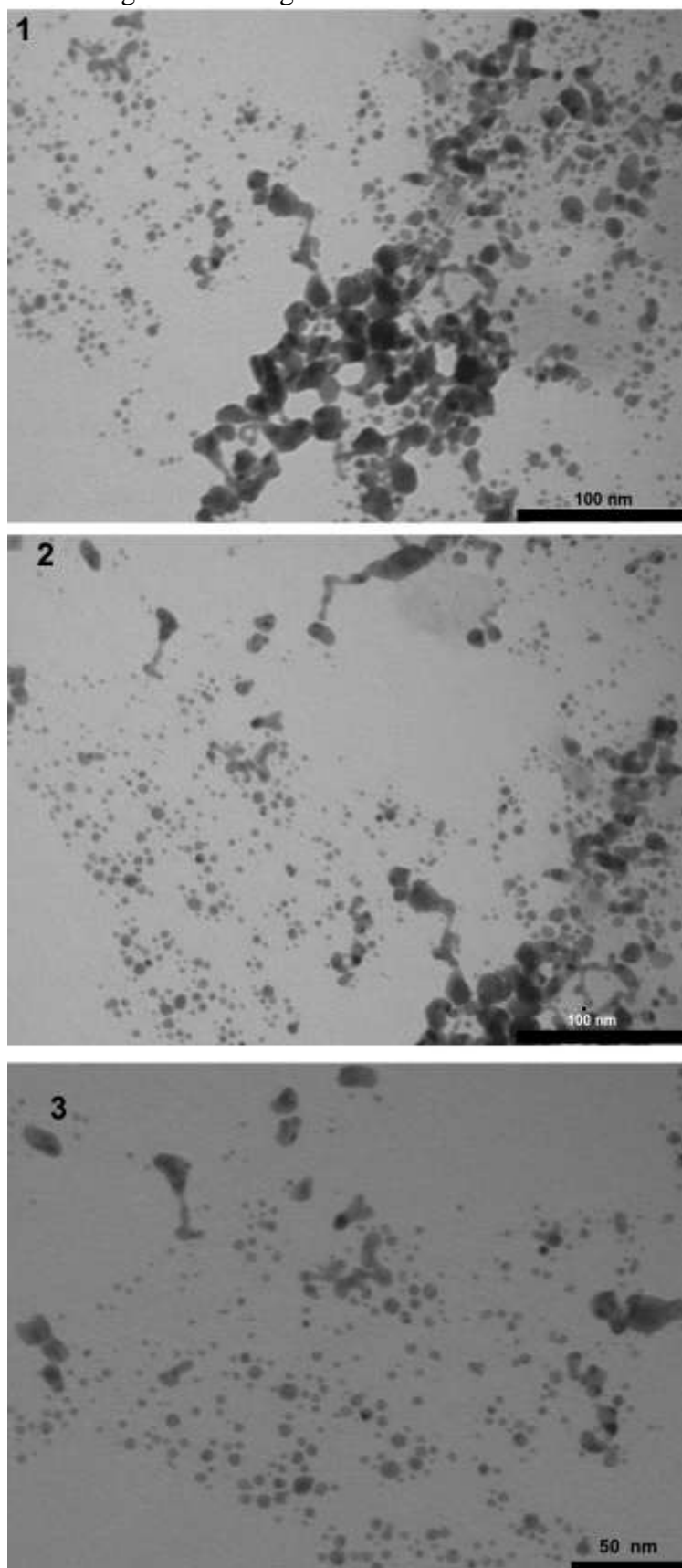


Figura 22 - Imagens aos 5 minutos do Ensaio 1.

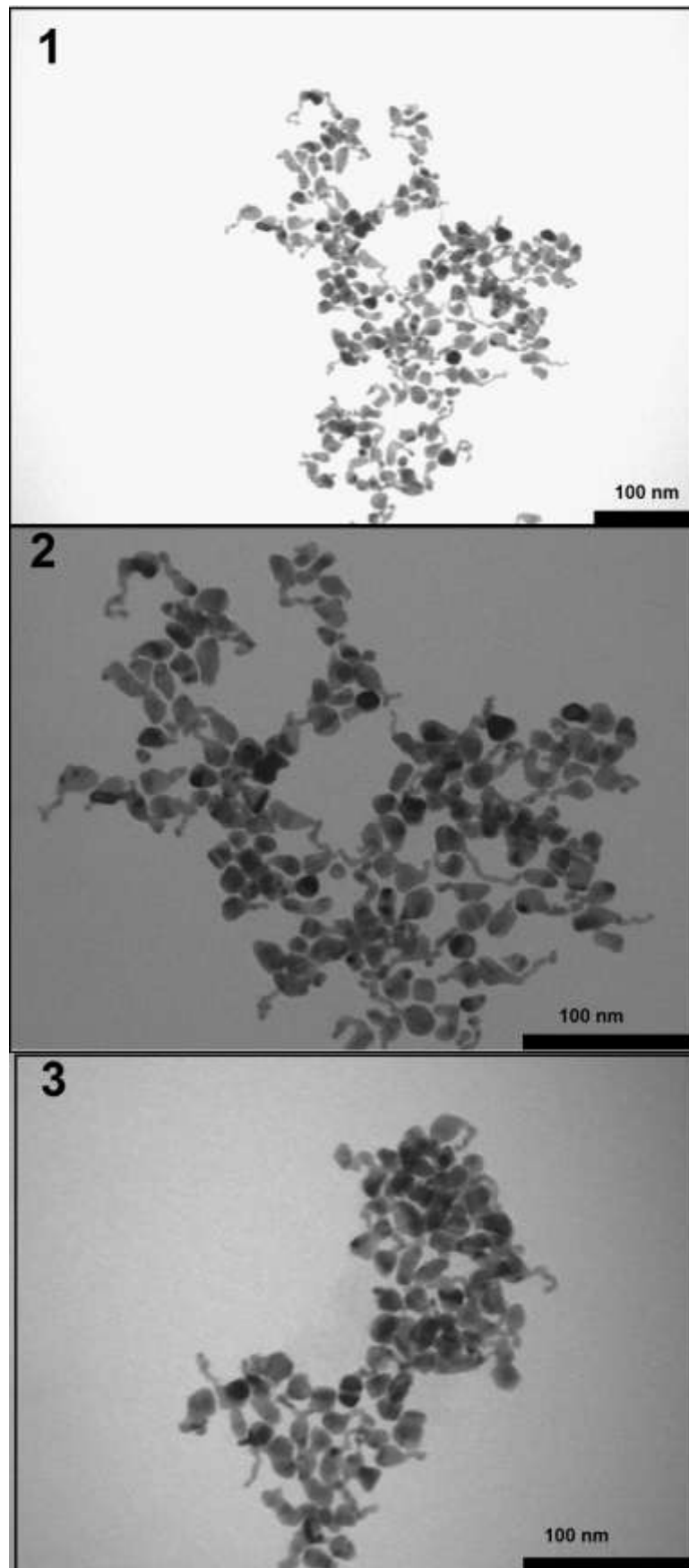


Figura 23 – Imagens aos 30 minutos do Ensaio 1.

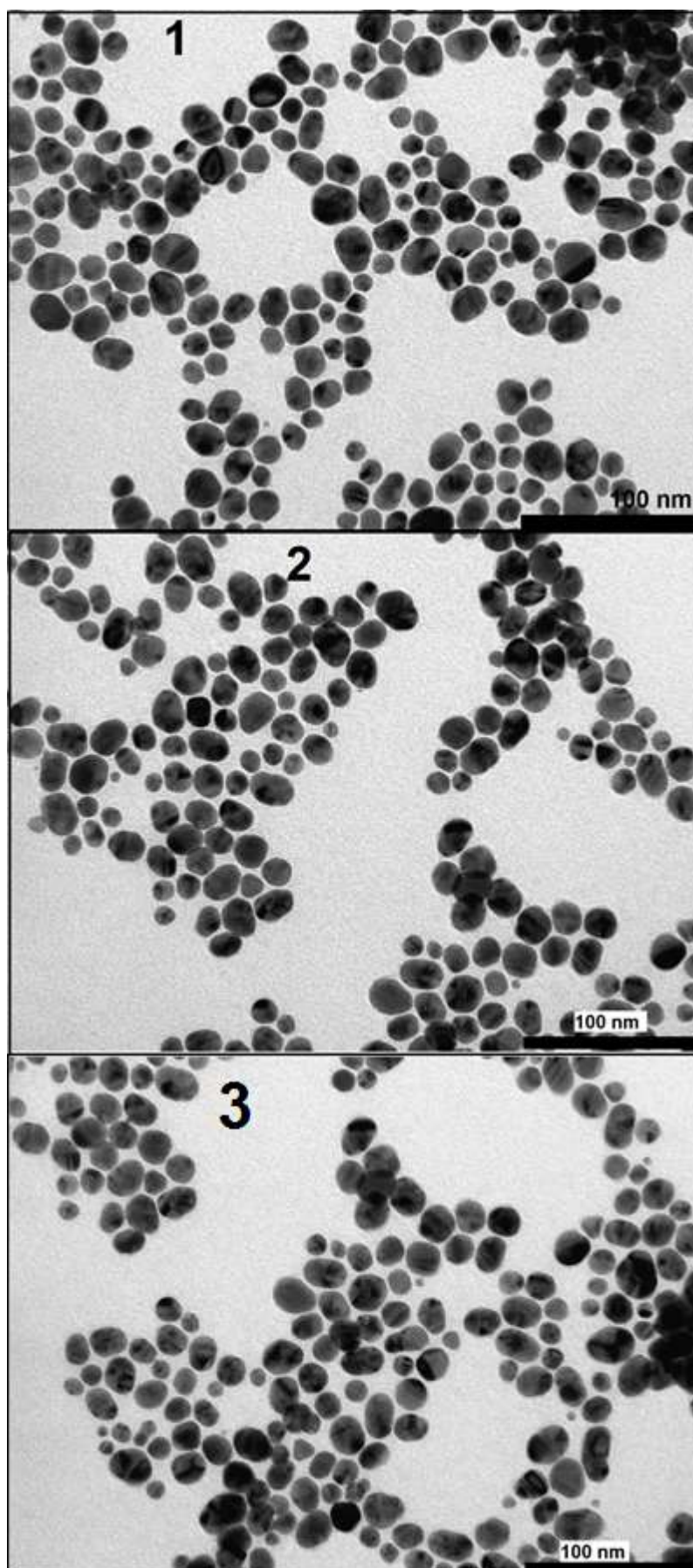
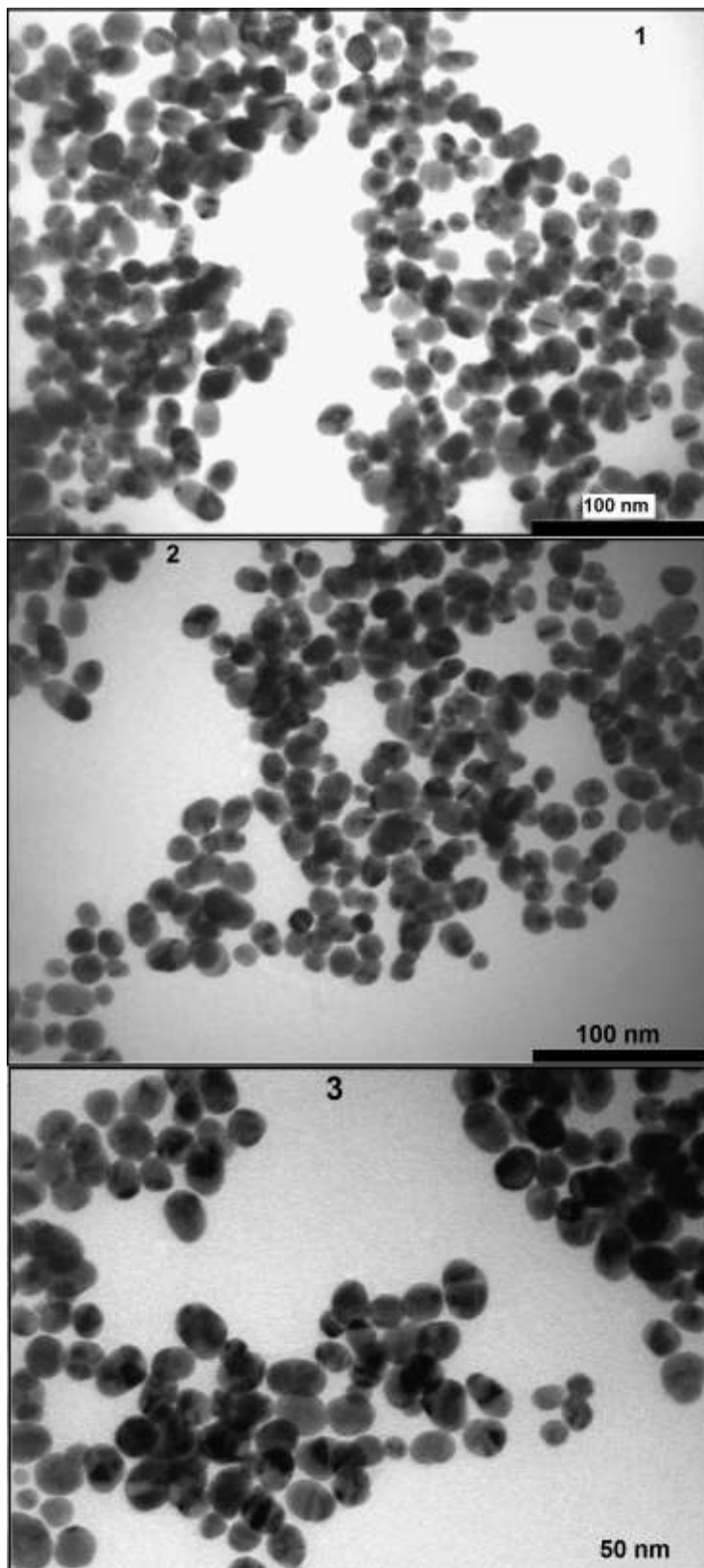
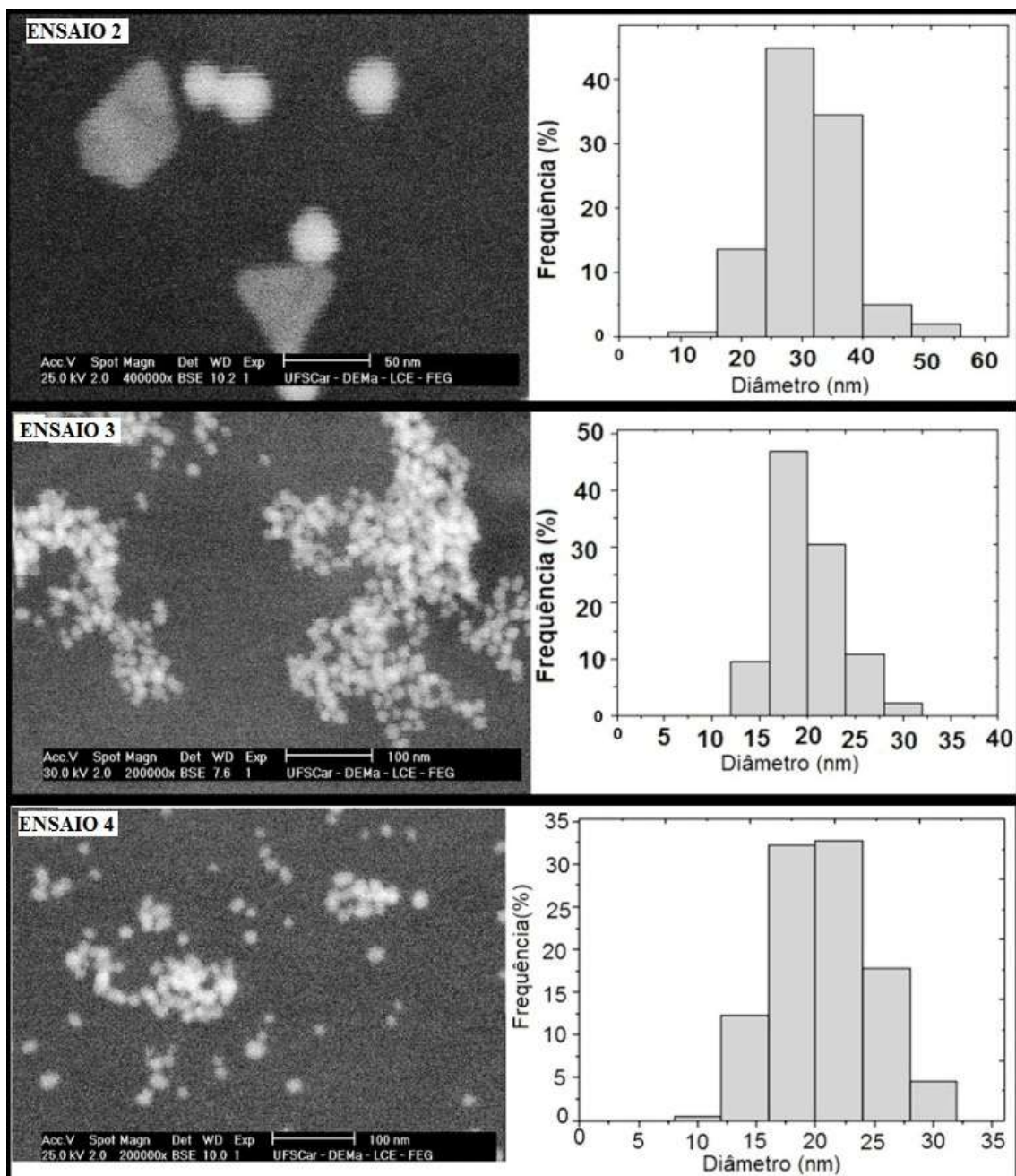


Figura 24 – Imagens aos 60 minutos do Ensaio 1.



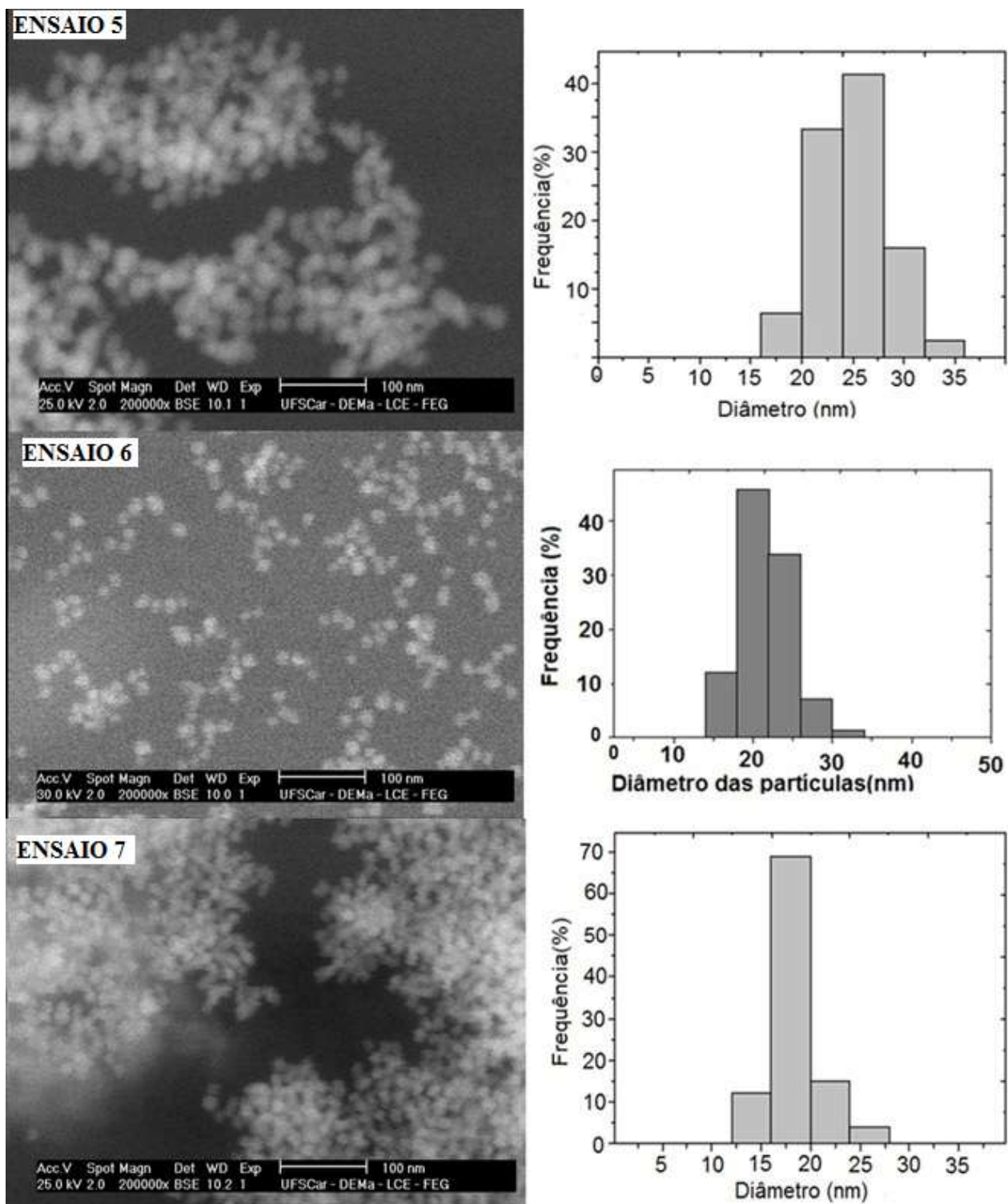
APÊNDICE II - IMAGENS DE MICROFOTOGRAFIA E OS HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Figura 25 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 2-4



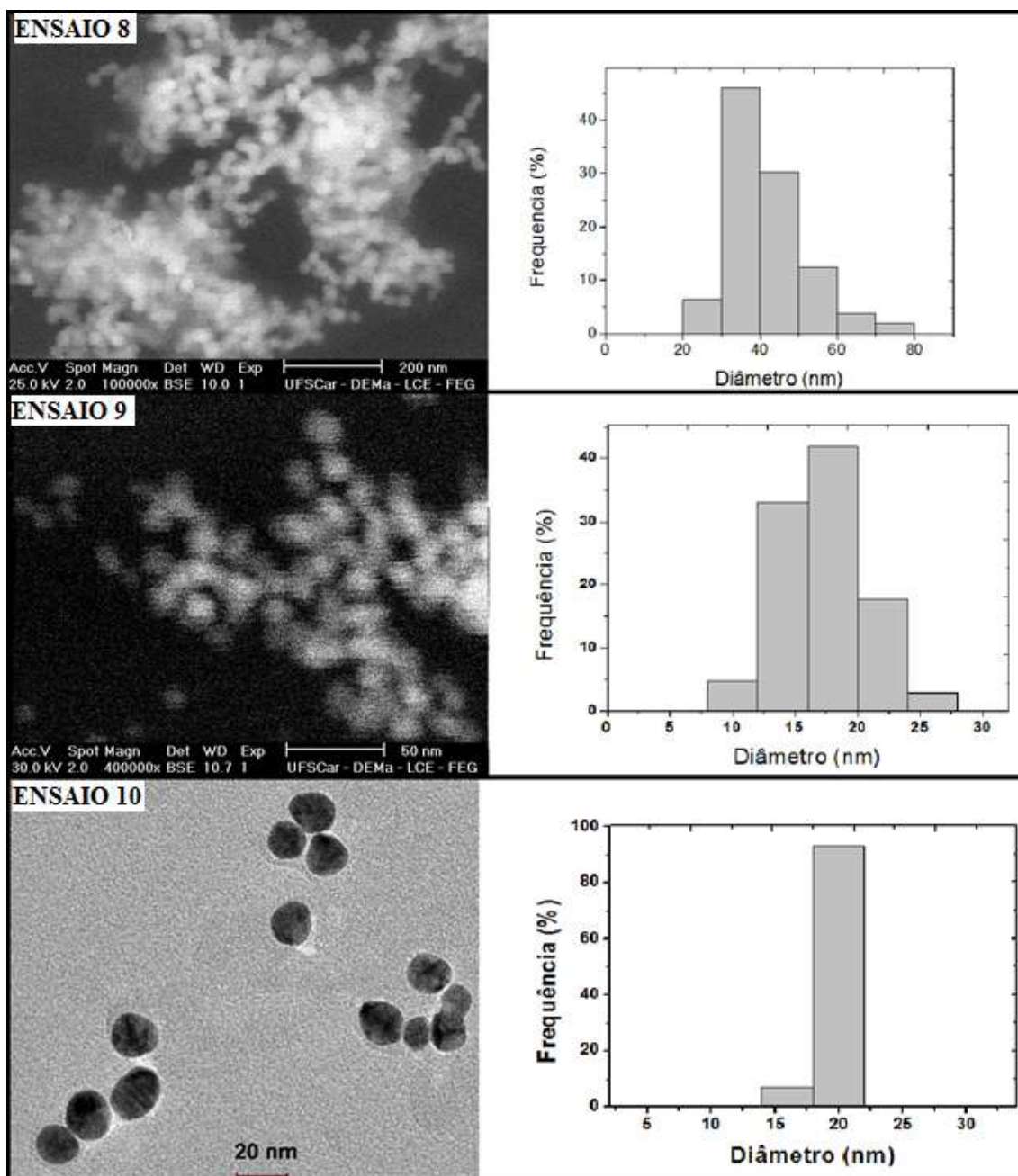
FONTE: acervo próprio

Figura 26 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 5-7



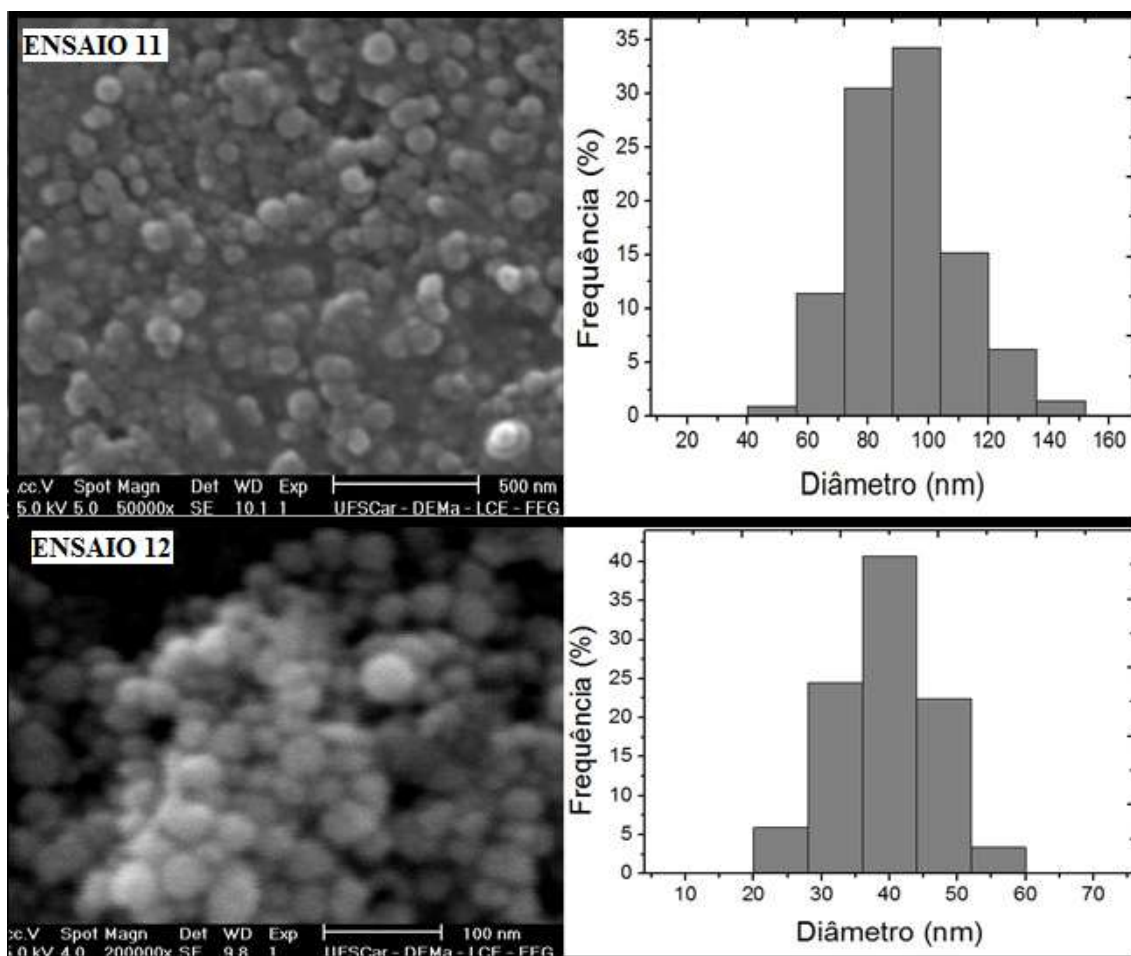
FONTE: acervo próprio

Figura 27 – Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 8-10.



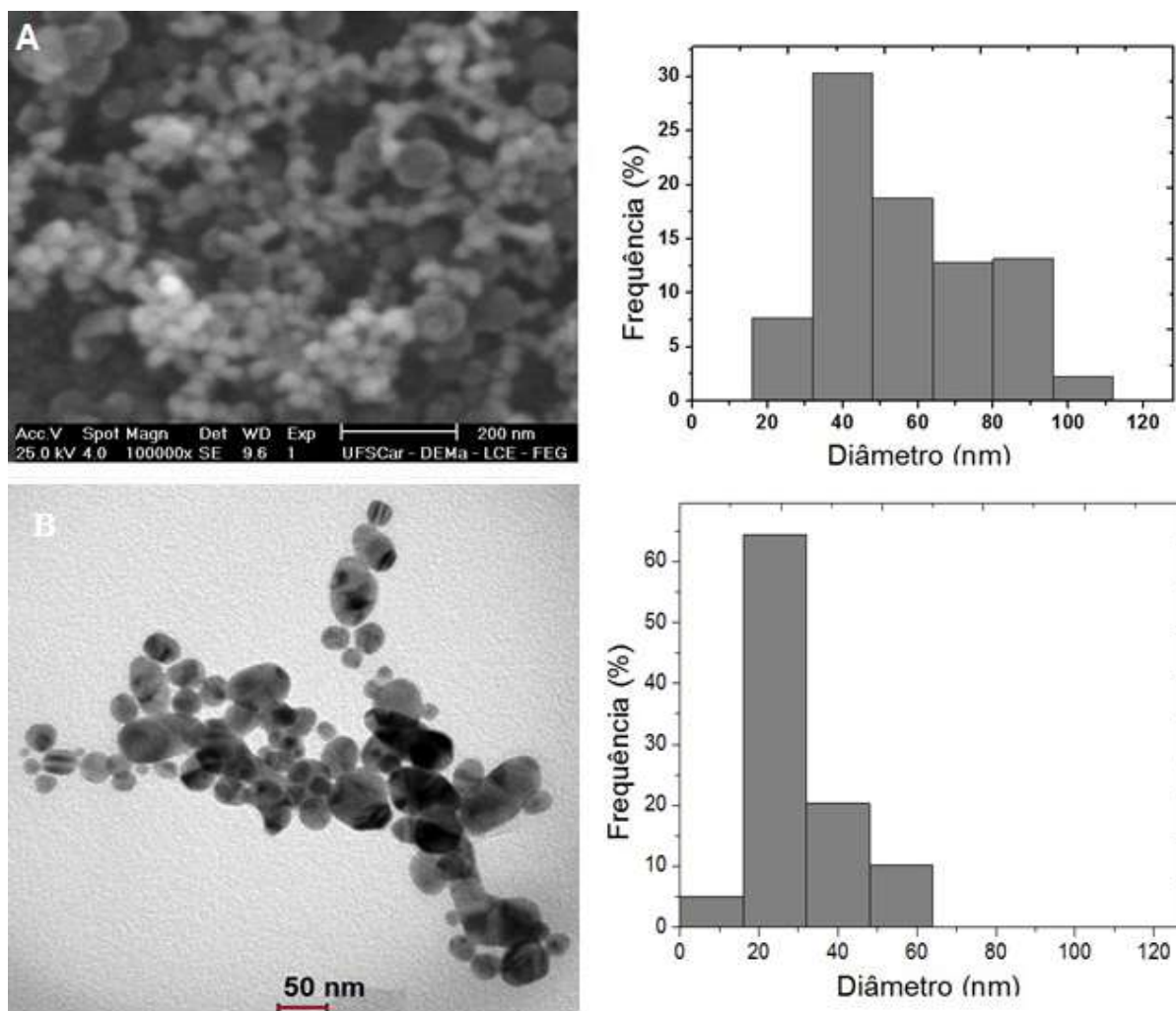
FONTE: acervo próprio

Figura 28 - Imagens de MEV e histogramas dos Ensaios 11 & 12.



FONTE: acervo próprio

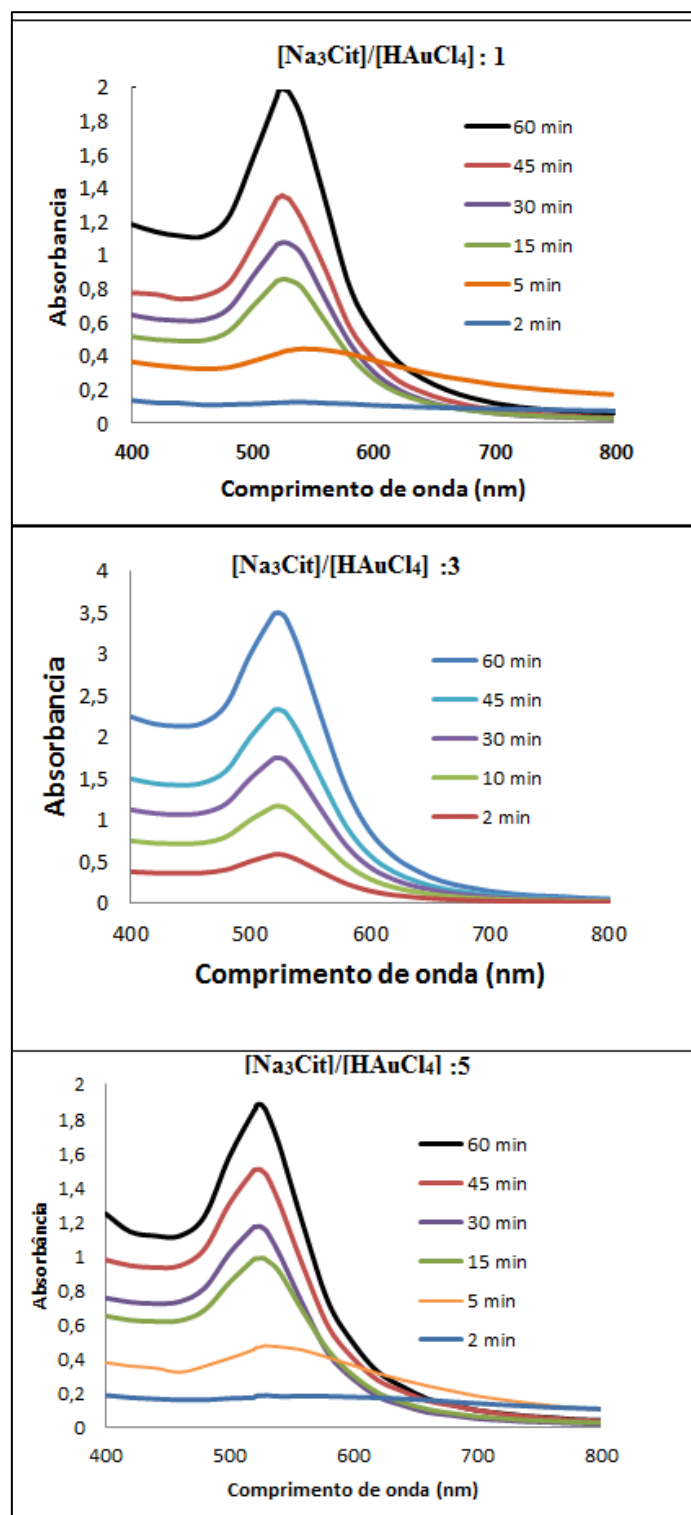
Figura 29 - Imagens de MEV-MET e histogramas dos Ensaio 13 & 14.



FONTE: acervo próprio

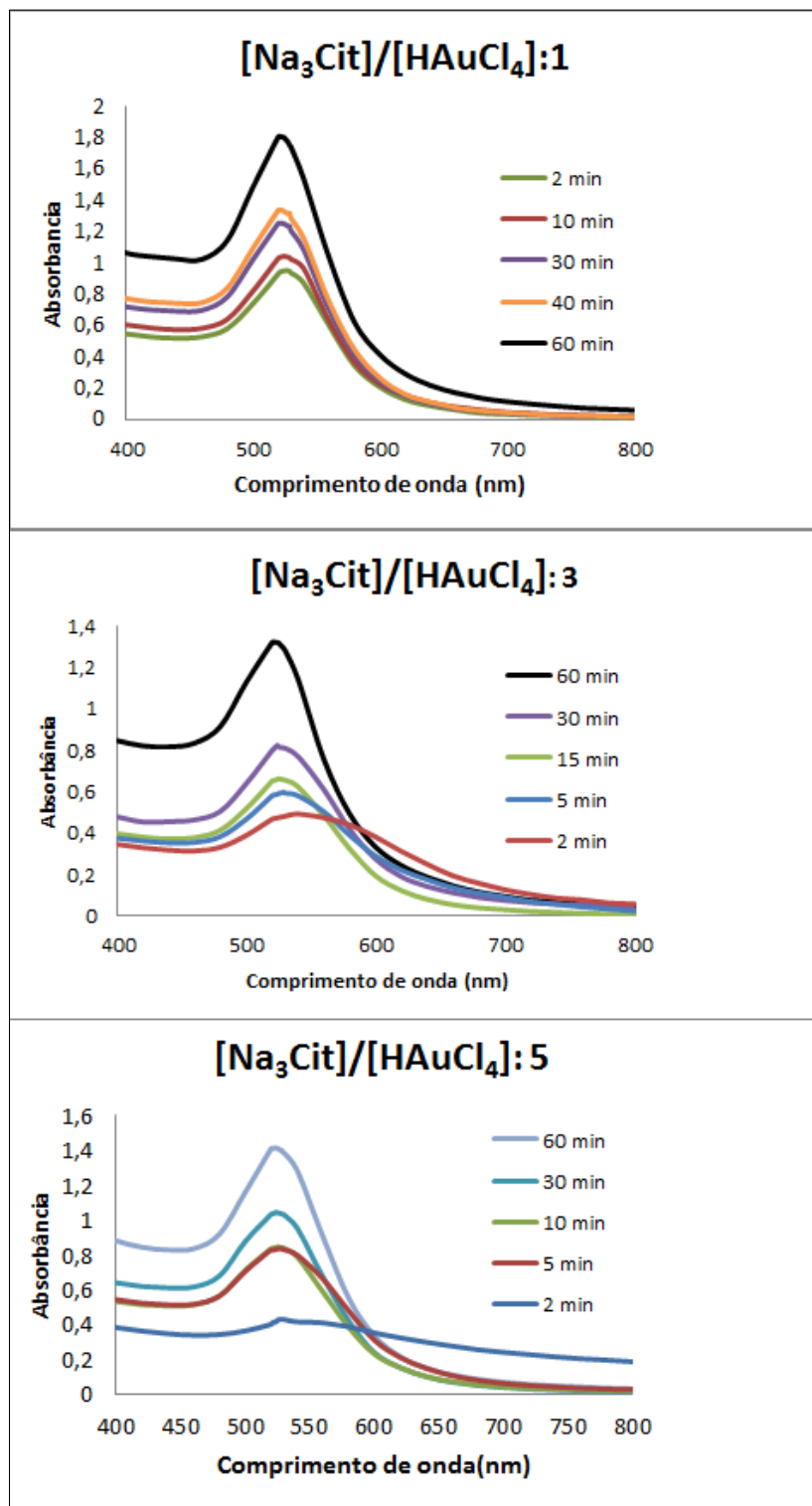
APÊNDICE III – BANDAS DE ABSORBÂNCIA PLASMON

Figura 30 – Banda de absorvancia 80°C e pH 8



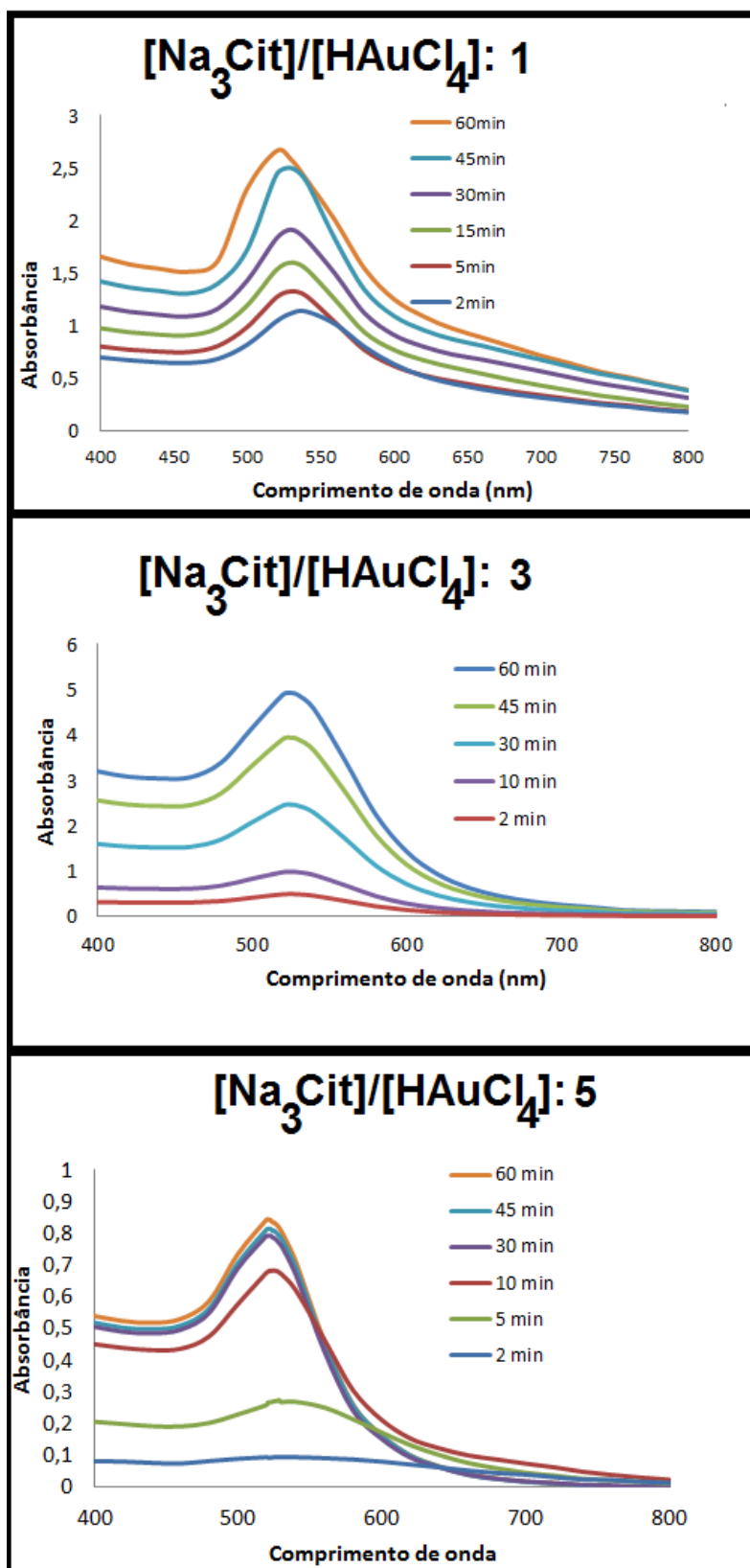
FONTE: acervo próprio

Figura 31 – Banda de absorvância 80°C e pH 6



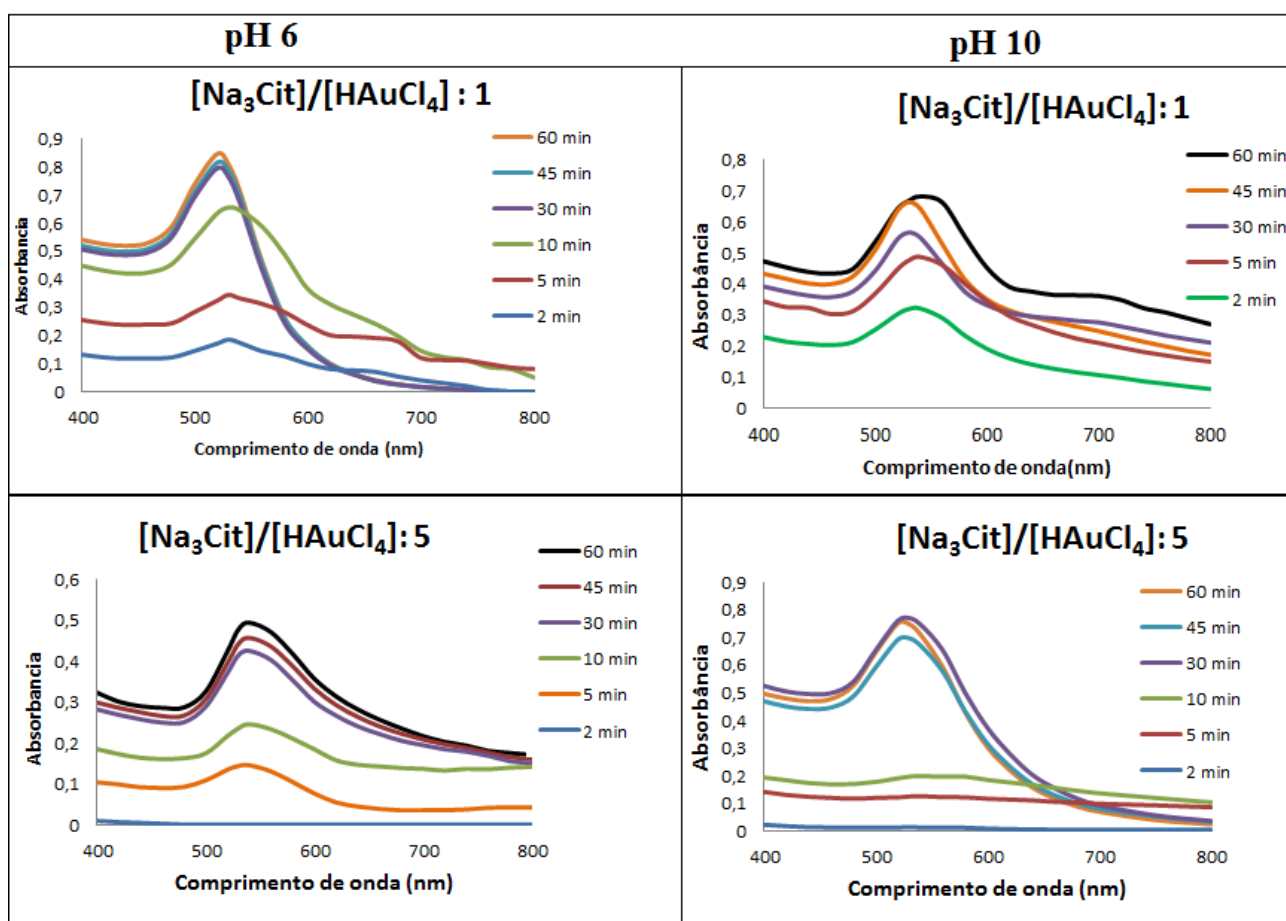
FONTE: acervo próprio

Figura 32 – Banda de absorção plasmon 80°C e pH 10.



Fonte: acervo próprio

Figura 33 – Banda de absorvância de ensaios em 60°C



FONTE: acervo próprio