



**UFRJ**  
UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO DE JANEIRO



**instituto de química**  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

JULIA DE SOUZA CORREA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E  
SEU USO COMO DETECTORES DE CÁTIONS**

**RIO DE JANEIRO**

**2023**

**JULIA DE SOUZA CORREA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E  
SEU USO COMO DETECTORES DE CÁTIOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

**Orientador:** Prof. Dr. Daniel Grasseschi

**RIO DE JANEIRO**

**2023**

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO E SEU USO COMO DETECTORES DE CÁTIIONS

*Julia de Souza Correa*

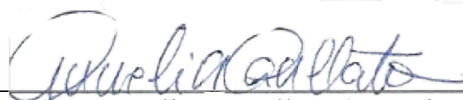
Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovada por:



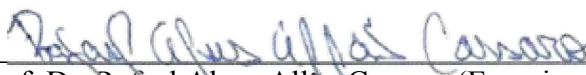
---

Prof. Dr. Daniel Grasseschi (Orientador)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Profa. Dra. Annelise Casellato (Examinadora)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro



---

Prof. Dr. Rafael Alves Allão-Cassaro (Examinador)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

RIO DE JANEIRO

2023

PÁGINA SEPARADA PARA  
FICHA CATALOGRÁFICA

*I can live with doubt and uncertainty and not knowing. I think it is much more interesting to live not knowing than to have answers that might be wrong. If we will only allow that, as we progress, we remain unsure, we will leave opportunities for alternatives. We will not become enthusiastic for the fact, the knowledge, the absolute truth of the day, but remain always uncertain ... In order to make progress, one must leave the door to the unknown ajar.*

*– Richard P. Feynman.*

## AGRADECIMENTOS

Como estudante do Instituto de Química da UFRJ durante os últimos cinco anos, seria injusto eu começar meus agradecimentos com qualquer outra instituição que não seus funcionários. Apenas quem esteve presente no instituto durante a última década sabe as dificuldades de estrutura e de insumos que passamos e, mesmo assim, o instituto nunca parou e isso é devido a seus funcionários. Por isso, a todos técnicos de administração e químicos, funcionários da secretaria, bibliotecários, aos membros da equipe de limpeza e manutenção, meu mais sincero muito obrigada. Obrigada pela dedicação de vocês ao seu trabalho que me permitiu realizar um sonho de vida.

Aos professores, não consigo colocar em palavras o quanto o incentivo de vocês me manteve motivada para concluir um dos momentos mais desafiadores da minha vida até hoje. Agradeço a tudo o que vocês fizeram para a minha formação e sei que é por conta de vocês que me tornarei uma profissional qualificada para o resto da minha vida, pronta para enfrentar qualquer desafio que venha à minha frente. Dentro do corpo docente, gostaria de destacar alguns dos professores que me acolheram de braços abertos para tudo que procurei dentro da universidade. Ao professor Sérgio por ter me acolhido desde o momento que entrei no curso e por ter me aceitado como sua aluna de iniciação científica durante dois anos; à professora Dora, do Instituto de Física, por ter me dado a possibilidade de ser sua monitora por dois anos; à Viviane, Fernanda e Joaquim, pelo ano que eu passei no projeto do Química em Tudo e no Meninas na Química; à Flávia e Verônica, pelo ano que passei no projeto do Científiquês; à Viviane, novamente, pelos anos como sua monitora; à Elisa, que me aceitou com sua aluna de iniciação já no final da graduação e expandiu minhas escolhas acadêmicas para mais de uma área. À todos os professores que passaram pela minha formação, saibam que carregarei um pouco de seu conhecimento pelo resto da minha vida.

Aos amigos que fiz dentro do instituto, desde aqueles que perdi o contato ao longo dos anos, aos que ganhei no meio do caminho e àqueles que me acompanharam por todo esse tempo, essa minha conquista foi por causa de vocês. Ana e Juliana, obrigada por aguentarem meu mau humor e minhas reclamações todos os dias, e não desistirem de mim nos momentos em que eu quase o fiz. Todos os choros nas escadas do instituto, no sétimo, antes das aulas, depois das aulas, valeram a pena e vou levar essa experiência dentro do meu coração para a minha vida. Obrigada por estarem comigo em todas elas.

Ao grupo do SuperNANO, todos os alunos de graduação e pós que me incentivaram e debateram resultados comigo, me ensinaram a utilizar equipamentos, me auxiliaram nas sínteses, realizaram análises para mim: sem vocês não estaria aqui. Obrigada por todos os momentos de descontração, risadas, desabafos, conversas para distrair, e seus infinitos cafezinhos, esses quatro anos moldaram a pessoa que eu sou. Mariana e Arley, obrigada pela força nesse final de projeto. Ronald, obrigada por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos difíceis, obrigada por entender a pessoa que eu sou e serei sempre grata por ter na minha vida. Não consigo acreditar no quão sortuda eu fui para encontrar a pessoa que me entende e me apoia por completo em uma iniciação, sendo que talvez nossos caminhos nunca se cruzassem se não fosse por isso.

Ao Daniel, agradeço com todas as minhas forças. Quase quatro anos atrás, quando bati na porta de seu escritório, ainda no terceiro período de faculdade, sem nenhuma experiência dentro do laboratório, você tomou uma chance comigo. Você me deu uma oportunidade quando muitos outros não dariam. Você foi paciente e solícito, adaptou da melhor maneira possível nosso trabalho para o remoto durante a pandemia, foi compreensivo com nossos horários de aulas e quanto tempo era possível passar em laboratório. Espero ter conseguido devolver um terço daquilo que você me deu e espero que daqui para frente eu consiga honrar a formação que tive contigo.

À minha mãe, Marcia, e à minha irmã, Jessica, que me apoiaram emocionalmente e financeiramente durante toda essa jornada. Só tive a possibilidade de me dedicar exclusivamente à faculdade pela segurança que vocês me deram, sei o quão sortuda eu sou por ter tido vocês ao meu lado e não consigo imaginar como teria sido se eu não tivesse o apoio de vocês. Obrigada por comemorar até minhas conquistas mais banais, desde participação em algum evento, as iniciações científicas, a participação em projetos com empresas, até mesmo meus 7,0 em física. Obrigada por estarem comigo quando o pior momento de nossas vidas aconteceu.

Ao meu pai. Seu sonho sempre foi ver suas duas filhas formadas e com uma boa carreira, desculpa por você não estar presente para ver seu sonho se realizar. Obrigada por estar ao meu lado e me amar até quando você discordou das minhas escolhas, te perder no meio da minha graduação é algo que eu nunca vou conseguir superar, mas espero te dar orgulho, onde quer que você esteja. Eu te amo.

## RESUMO

CORREA, Julia de Souza. Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro e seu uso como detectores de cátions. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Este trabalho de conclusão de curso apresenta a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro utilizando o ânion orgânico ranelato como agente redutor e estabilizante, e o possível uso dessas nanopartículas como detectoras de cátions. A nanotecnologia é um ramo que ganhou espaço a partir da virada do século XX ao XXI, utilizando propriedades próprias de nanomateriais como o tamanho reduzido, diferentes pontos de fusão que os encontrados nos materiais macro, interação com radiação eletromagnética, entre outras, a seu favor. Neste caso, utilizamos a interação da densidade eletrônica superficial e localizada de nanopartículas com ondas eletromagnéticas e suas alterações dependendo do meio químico onde as partículas estão inseridas como forma de evidenciar a possibilidade de seu uso como sensor óptico para presença de cátions no meio. As nanopartículas foram sintetizadas por uma adaptação do método de Turkevich, utilizando o ranelato como agente redutor. Sua caracterização foi feita por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Vis), potencial zeta, diâmetro médio e microscopia eletrônica de varredura, tiveram sua estabilidade determinada e sua sensibilidade a presença de cátions estudada. Seguindo a metodologia proposta, nanopartículas foram sintetizadas entre diâmetros médios de 30 e 100 nm, com o potencial zeta variando entre -20 e -35 mV nas sínteses mais estáveis, as quais apresentaram aumento de tamanho de aproximadamente 20% ao longo de duas semanas. O espectro de extinção apresentou uma banda na região entre 530 a 550 nm, característica de nanopartículas de ouro. Em seu uso como detectores de cátions, as nanopartículas apresentaram boa sensibilidade para o acompanhamento da concentração de sais em solução, variando em até 20 nm o comprimento de onda de máxima de extinção para concentrações de 1,2 mM de sais divalentes, como cloretos de bário e cálcio.

**Palavras-Chaves:** Nanopartículas, Ouro, Plasmônica, Química de Coordenação, Química Inorgânica.



## ABSTRACT

CORREA, Julia de Souza. Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro e seu uso como detectores de cátions. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

This undergraduate thesis presents the synthesis and characterization of gold nanoparticles utilizing the organic anion ranelate as a reduction and stabilizing agent, and its possible use as cations detector. Nanotechnology is an area of science that grew in the passing of the 20th to 21st century, using their properties such as reduced size, varying melting points from bulk material, interaction with electromagnetic radiation, and more, to its favor. In this case, we used the interaction between the nanoparticles' surface electron density with electromagnetic waves and its dependance with the chemical environment where the particles were in, as means to highlight the possibility of their use as an optical sensor to the presence of cations in the environment. The nanoparticles were synthesized by an adaptation of the Turkevich method, The characterization was made by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis), zeta potential, average diameter and scanning electron microscopy, had their stability determined and their sensibility to the presence of cations studied. Following the proposed methodology, nanoparticles were synthesized between average diameters of 30 and 100 nm, with zeta potential ranging from -20 and -35 mV at the most stable synthesis, which presented approximately 20% increase in diameter at the spam of two weeks. The extinction spectrum presented a band in the 530 to 550 nm range, characteristic gold nanoparticles. In its use as cations detectors, the nanoparticles presented a good sensibility for monitoring the increasing salt concentration in solutions, varying the maximum extinction wavelength up to 20 nm for divalent salt concentrations of 1,2 mM, such as barium and calcium chlorides.

Keywords: Nanoparticles, Gold, Plasmonics, Coordination Chemistry, Inorganic Chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Lâmina de aço damasco.	16
Figura 2 - Mural destacando o azul maia.	17
Figura 3 - Cerâmica lustrosa (do inglês, Luster Ceramic) do século XV.	17
Figura 4 - Taça de Lycurgus, o exemplo mais antigo de dicroísmo em vidro.	18
Figura 5 - Limites inferiores e superiores de tamanho de partículas.	21
Figura 6 - Metodologias gerais de síntese.	22
Figura 7 - Temperatura de fusão de nanopartículas de ouro em função de seu raio.	25
Figura 8 - Relação entre o núcleo de germinação e a forma final da nanopartícula.	29
Figura 9 - Cella unitária cúbica simples.	31
Figura 10 - Efeito de surfactantes em nanomateriais.	32
Figura 11 - Efeito do tamanho na cor de nanopartículas.	35
Figura 12 - Nanopartículas de CdSe-CdS núcleo casca, de tamanhos entre 1,7 nm e 6 nm.	35
Figura 13 - Processo de surgimento de plasmons de superfície.	37
Figura 14 - Sobreposição de campos eletromagnéticos.	42
Figura 15 - Etapas da síntese química de nanopartículas de ouro.	43
Figura 16 - Variação da cor de nanopartículas de ouro dispersas em solução de água.	45
Figura 17 - Efeito do tamanho no máximo e na largura da banda de absorção.	45
Figura 18 - Efeito da força iônica do meio no espectro de extinção.	46
Figura 19 - Tipos de espalhamento sofridos pela luz na presença de partículas de mesma ordem de grandeza de seu comprimento.	48
Figura 20 - Efeito do tempo no modo de ligação entre ligante e superfície do cluster.	49
Figura 21 - Estrutura química do citrato e ranelto.	50

Figura 22 - Camadas do mar para exploração do petróleo.	52
Figura 23 - Exemplo de incrustação no interior de tubulações de petróleo.	53
Figura 24 - Fluxograma esquematizando a ativação da superfície de sílica para deposição das nanopartículas.	58
Figura 25 - Mudança de cor do meio ao longo da reação.	59
Figura 26 - Mecanismo proposto para a formação de nanopartículas com ranelato.	60
Figura 27 - Espectros de extinção das sínteses 13 a 18A, retiradas ao fim da hora de reação.	63
Figura 28 - Imagens de MEV de uma amostra de nanopartículas de ouro.	64
Figura 29 - Variação da cor final das sínteses em função da proporção inicial entre ouro e ranelato.	64
Figura 30 - Evolução do espectro de extinção para sínteses de proporções 2:1, 4:1 e 8:1 entre ouro e ranelato de estrôncio e lítio.	69
Figura 31 - Distribuição de tamanho de nanopartículas por volume no dia 1 da síntese 16.	70
Figura 32 - Alteração de cor da síntese em proporções 4:1 ouro e ranelato de lítio após a) 1 hora, b) 3 meses, c) 4 meses.	72
Figura 33 - Espectro de extinção do padrão de agregação com NaCl.	74
Figura 34 - Espectro de extinção do padrão de agregação com CaCl <sub>2</sub> .	77
Figura 35 - Espectro de extinção do padrão de agregação com BaCl <sub>2</sub> .	81
Figura 36 - Variação do $\lambda$ máximo em função da concentração de sal com adições de 10 $\mu$ L de soluções 0,1 M.	83
Figura 37 - Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10 $\mu$ L de soluções 1 M.	95
Figura 38 - Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10 $\mu$ L de soluções 1 M.	95

- Figura 39 - Variação do  $\lambda$  máximo em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 1 M. 96
- Figura 40 - Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,1 M. 96
- Figura 41 - Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,1 M. 97
- Figura 42 - Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,01 M. 97
- Figura 43 - Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,01 M. 98
- Figura 44 - Variação do  $\lambda$  máximo em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,01 M. 98
- Figura 45 - Deposição de nanopartículas em suporte de sílica ao longo de a) 3 dias, b) 7 dias, c) 14 dias e d) 21 dias. 85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do petróleo cru.	51
Tabela 2 - Condições experimentais de síntese.	56
Tabela 3 - Medidas experimentais de diâmetro, potencial zeta e absorvância em 535 nm do material no dia 0 (dia da síntese).	60
Tabela 4 - Dados de diâmetro de nanopartículas ao longo do tempo de análise.	66
Tabela 5 - Dados de potencial zeta de nanopartículas ao longo do tempo de análise.	67
Tabela 6 - Dados de absorvância de nanopartículas em 535 nm ao longo do tempo de análise.	68
Tabela 7 - Resultados da triplicata realizada sob as condições de 4:1 entre ouro e ranelato de lítio.	71
Tabela 8 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de NaCl.	72
Tabela 9 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de NaCl.	72
Tabela 10 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de NaCl.	73
Tabela 11 - Absorvância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de NaCl.	75
Tabela 12 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de CaCl <sub>2</sub> .	76
Tabela 13 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de CaCl <sub>2</sub> .	76
Tabela 14 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de CaCl <sub>2</sub> .	76
Tabela 15 - Absorvância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de CaCl <sub>2</sub> .	78

Tabela 16 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de BaCl<sub>2</sub>. 80

Tabela 17 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de BaCl<sub>2</sub>. 80

Tabela 18 - Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de BaCl<sub>2</sub>. 80

Tabela 19 - Absorbância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de BaCl<sub>2</sub>. 82

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	NANOMATERIAIS.....	14
1.2	PROPRIEDADES DE NANOMATERIAIS.....	20
1.2.1	<b>Tamanho.....</b>	<b>23</b>
1.2.2	<b>Geometria.....</b>	<b>26</b>
1.2.3	<b>Química de Coordenação de Superfície.....</b>	<b>29</b>
1.2.4	<b>Cor.....</b>	<b>34</b>
1.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	35
1.3.1	<b>Ressonância Plasmônica.....</b>	<b>36</b>
1.3.2	<b>Tempo de Vida dos Plasmons.....</b>	<b>40</b>
1.3.3	<b>Acoplamento Plasmônico.....</b>	<b>41</b>
1.4	NANOPARTÍCULAS DE OURO.....	42
1.4.1	<b>Ressonância Plasmônica e a Cor de Nanopartículas de Ouro.....</b>	<b>44</b>
1.4.2	<b>Química de Coordenação de Nanopartículas de Ouro.....</b>	<b>46</b>
1.5	RANELATO.....	49
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>51</b>
2.1	EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO NO BRASIL.....	51
2.2	MÉTODOS ATUAIS DE PREVENÇÃO DE INCRUSTAÇÕES.....	54
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>55</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS.....	55

3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>55</b>
4.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS POR RANELATO.....	55
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	56
4.3	ACOMPANHAMENTO DE ESTABILIDADE.....	57
4.4	ENSAIOS DE AUMENTO DE SALINIDADE DO MEIO.....	57
4.5	DEPÓSITO DAS NANOPARTÍCULAS EM SÍLICA.....	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
5.1	SÍNTESES.....	58
5.2	CARACTERIZAÇÃO.....	60
5.3	ESTUDO DE ESTABILIDADE.....	65
5.4	AUMENTO DE SALINIDADE.....	72
5.5	DEPÓSITO EM FILME DE SÍLICA.....	84
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>95</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Em 1959, durante uma palestra intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom*, o físico estadunidense Richard Feynman introduz a ideia da nanotecnologia como um ramo da ciência passível de revolucionar a forma como a entendemos e a produzimos. Foi apenas em 1974 que o conceito de nanotecnologia foi definido pela primeira vez, por Norio Taniguchi como o processo de alterar um material um átomo ou molécula por vez.<sup>[1]</sup> Foi nos anos 80 que a forma como a nanotecnologia era vista passou a se aproximar da visão atual, com duas descobertas que revolucionaram a área: a criação do microscópio de varredura por tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) por Heinrich Rohrer em 1981 e pela descoberta da classe dos fulerenos por Harold Kroto e Richard Smalley em 1985.

A definição atual de nanotecnologia engloba a produção e usos de materiais que possuam, ao menos, uma de suas dimensões na escala nanométrica ( $10^{-9}$  m) e com propriedades que se diferem tanto das atômicas quanto das macroscópicas.<sup>[1-3]</sup> Percebe-se, portanto, que a nanotecnologia moderna, com definição e objeto de estudo, é uma área relativamente jovem, com cerca de 5 décadas de existência e levanta diversos outros questionamentos, entretanto: “o quão antiga é a nanotecnologia?”, “qual o primeiro nanomaterial de que se tem conhecimento?”, “quais são as propriedades de nanomateriais?”, “quais são suas aplicações mais conhecidas?”, “todos os nanomateriais são sintéticos?” para apontar alguns.

Ao longo deste primeiro capítulo, são estes questionamentos que tentarão ser respondidos.

### 1.1 NANOMATERIAIS

Devido a definição de nanomateriais discutida anteriormente, muitos materiais se enquadram como tais, inclusive aqueles que ocorrem naturalmente na natureza. Aerossóis, poeira vulcânica, minerais, poeira resultante de eventos cósmicos, todas essas estruturas que ocorrem naturalmente podem possuir um caráter nanométrico, e são classificados como nanomateriais. A diferenciação ocorre quando trata-se da nanotecnologia. Para esta, baixa é a importância desses nanomateriais naturais, por terem origem em eventos não controlados,

com características desconhecidas, de difícil isolamento e de composição desconhecida. Os nanomateriais de interesse tecnológico são aqueles sintetizados pelo homem.

Porém a sua história é difícil de ser datada pelo fato de que muitos relatos e documentos foram perdidos ao longo do desenvolvimento do mundo como conhece-se hoje, devido a guerras e desastres naturais. Alguns séculos, entretanto, parece uma boa aposta para o início da investigação, não concentrada em apenas uma parte do mundo e difundida em diversas civilizações, incluindo romanos, egípcios, maias, entre outros.<sup>[4]</sup> Grande parte das descobertas feitas durante esse período não tinham explicações plausíveis para a ciência da época, sabendo-se apenas que as características observadas eram diferentes das comuns, sem ter o conhecimento de que o fator diferencial eram os nanomateriais.

Na Índia, o uso de metais reduzidos em tamanho na área da medicina é descrito pela primeira vez no *Charaka Samhitā*, um dos principais textos da clínica médica do oriente, escrito por volta do século II A.C.<sup>[5, 6]</sup> A ideia de redução de tamanho para alteração de propriedades é antiga e se desenvolveu ainda na Índia até o século VII D.C., onde a síntese de nanocompostos, por aquecimento, para produção de remédios se iniciou com o uso de ervas como agentes redutores.<sup>[4]</sup> Por mais que a ciência não tivesse avançado o suficiente para explicar o porquê do método funcionar ou o como o método se diferenciava do convencional, o conhecimento já havia sido adquirido e aperfeiçoado, mesmo que não elucidado.

Os avanços com nanomateriais não foram restritos à medicina. Há relatos que, durante a Terceira Cruzada, o Sultão Saladino brandia uma cimitarra de aço damasco (do inglês, *Damascus Steel*). Essa lâmina, Firgwa 1, se diferenciava das outras pela cor, milhares de riscos na superfície devido ao seu processo de fabricação, resistência aumentada e uma flexibilidade nunca antes vista em metais, chegando a dobrar em um ângulo de 90° sem quebrar.<sup>[7]</sup>

Apenas em 2006 o segredo dessas lâminas foi descoberto: na Universidade de Dresden, na Alemanha, um grupo de pesquisadores liderados por Marianne Reibold analisaram uma dessas lâminas, descobrindo que sua estrutura não passava de nanotubos de carbono envolvendo nanofios de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).<sup>[9]</sup> A perfeição com que os nanomateriais se organizavam era impressionante para um processo tão bruto e tão antigo (1192 D.C.). Destacaram-se, também, ornamentos, pilares de ferro, tintas, revestimentos, cosméticos, todos contendo uma lasca da nanotecnologia, por mais primitiva que fosse.



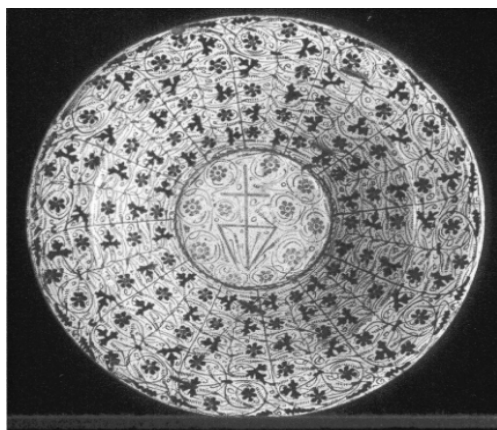
**Figura 1:** Lâmina de aço damasco, retirado de Britannica.<sup>[8]</sup>

Atravessando o oceano, na civilização Maia, também houve avanços na nanotecnologia, principalmente na arte. Muitos conhecidos por murais pintados em paredes de templos, os maias tinham métodos próprios para preservar as pinturas da ação de água, abrasões e outros agentes químicos do ar. O principal, usado desde A.C., era o carbonato de cálcio. Durante o século VIII D.C. os maias desenvolveram um novo tipo de tinta para estes murais, em duas cores predominantes: o amarelo e o azul maia, Figura 2.<sup>[4]</sup> O diferencial dessas tintas se encontrava em sua capacidade de não se desgastar com a ação do tempo e outros fatores externos, mesmo sem o uso de uma camada externa de proteção. Sabe-se, hoje, que essas tintas são nanoestruturas híbridas de compostos orgânicos e inorgânicos, onde uma tinta natural se liga a uma estrutura da argila.

Mesmo com todas essas descobertas de nanotecnologia em civilizações antigas, os exemplos mais proeminentes vêm do Império Romano e da Europa Medieval. Desde o século IX D.C., há relatos cerâmicas lustrosas, Figura 3, capazes de mudar de cor, variando de verde até um amarelo escuro, dependendo de como a luz incidia sobre sua superfície. A realidade por trás desse fenômeno é muito simples: a parte metálica da estrutura nada mais é que uma suspensão coloidal de nanopartículas de cobre e prata de tamanhos variados e a mudança de cor observada é um efeito da excitação dos plásmos de superfície destas, uma propriedade peculiar de nanomateriais metálicos, conceito que será abordado mais profundamente nos próximos tópicos.



**Figura 2:** Mural destacando o azul maia, retirado de Chichenitza.<sup>[10]</sup>



**Figura 3:** Cerâmica lustrosa (do inglês, Luster Ceramic) do século XV, retirado de Pérez-Arantegui.<sup>[11]</sup>

O mesmo efeito é visto no ouro vermelho (do inglês, *Ruby Gold*). Este ocorre ao se utilizar nanopartículas de ouro como um pigmento, uma prática muito comum para tingir vidros de janelas de catedrais durante o século XVII.<sup>[4]</sup> Porém, este conhecimento de alteração de cor do vidro é passada há milênios por vidreiros na Europa e África, mais precisamente no Egito. Esse material apresenta a característica de ser ou vermelho ou verde, dependendo do ângulo de incidência da luz.

O exemplo mais conhecido de ouro vermelho é a Taça de Lycurgus, Figura 4, e, provavelmente, o exemplo mais antigo de vidro dicróico (que apresenta esse comportamento ambíguo quanto a cor), criado no século IV. Este copo apresenta a coloração verde escura quando a luz é refletida e vermelha quando é transmitida.



**Figura 4:** Taça de Lycurgus, o exemplo mais antigo de dichroísmo em vidro, retirado de Bayda.<sup>[1]</sup>

Em 1990, já com a criação do microscópio de transmissão eletrônica, finalmente foi realizada uma análise deste material e confirma-se a presença de nanoestruturas. O copo não passa de uma suspensão de nanopartículas de ouro e prata de tamanhos variados entre 50 nm e 100 nm, que apresentam o efeito de ressonância plasmônica e alteram de cor com a variação da incidência de luz.<sup>[1]</sup>

Entretanto, a forma de compreender os fenômenos observados muda apenas em 1857 com os esforços de Michael Faraday. Ele foi o primeiro a estudar a composição do ouro vermelho e propor uma explicação para o dichroísmo, além de ter sido o primeiro a propositalmente sintetizar nanopartículas de ouro, utilizando fósforo como agente redutor de uma solução de cloreto áurico. Foi devido a seus conhecimentos das propriedades da luz e da matéria que ele pode supor que o espalhamento da luz, hoje conhecido por efeito Faraday-Tyndall, era devido a presença de partículas finas de ouro.<sup>[4]</sup>

Pioneiro em sua área, Faraday abriu as portas para que diversos outros cientistas tentassem explicar propriedades óticas dos vitrais. Gustav Mie foi o primeiro a demonstrar uma relação entre tamanho de partícula e tipo de metal com a cor final do colóide, Richard Gans aperfeiçoa a teoria de Mie para materiais esféricos, Richard Zsigmond aprofunda os resultados de Faraday e é capaz de analisar o tamanho e a mobilidade de nanopartículas em solução com a construção de um ultramicroscópio, ganhando um Nobel em Química em 1925.<sup>[1,4]</sup>

Por mais que o conceito de nanotecnologia só tenha sido proposto muito mais tarde na história da humanidade, percebe-se que o conhecimento de nanomateriais é muito mais antigo

que a criação do conceito. Romanos, egípcios, maias, entre diversos outros povos, praticavam nanotecnologia antes dela ser definida como ciência, em conhecimentos que passavam de geração em geração, na base de tentativa e erro por mais rústicos que os métodos fossem. Muito da nanotecnologia atual se baseia nos conhecimentos dessa época, talvez não nos métodos de síntese e aplicações, mas em relatos de propriedades observadas e finalidades, atuando como uma forma de aperfeiçoar o conhecimento já obtido e crescer em cima dele.

Nos anos 2000, com as ideias de Feynman, previamente discutidas, as primeiras pesquisas para aplicações comerciais de nanomateriais tiveram início. Campos como energia, eletrônica, tecidos, meio ambiente, biomedicina, agricultura ainda tem muito espaço a ser explorado. Provavelmente a maior aplicação comercial da nanotecnologia e o ramo com maior avanço nas últimas décadas está na área dos eletrônicos. Responsável pela diminuição do tamanho e aumento da velocidade de transmissão de informações nos eletrônicos, nanoestruturas são utilizadas desde a década de 90 na forma de transistores e, em apenas duas décadas, seu tamanho médio foi reduzido de 190 nm para 10 nm. Outras aplicações estão no uso de quantum dots para aumentar a resolução de imagens em monitores, ímãs nanométricos para aumentar a velocidade da memória RAM, e diversas outras que ainda se encontram em fases de testes em laboratórios.<sup>[12,13]</sup>

Em produtos do dia a dia, nanomateriais também estão presentes. Um dos exemplos mais comuns são as nanopartículas de dióxido de titânio presentes em protetores solares, como forma de aumentar a eficiência do protetor. Na medicina, sistemas de biossensores para detecção de bactérias, vírus, crescimentos incomuns de células, proteínas, são promissores para detecção precoce de doenças. Sistemas de *drug delivery*, onde nanopartículas são capazes de encapsular o composto ativo e entregá-lo diretamente na parte alvo do corpo humano, terapia regenerativa e engenharia de tecidos, biochips, citogenética, todas já reportadas em literatura e com muito ainda a ser investigado.<sup>[4,12,13]</sup>

Atualmente uma possível aplicação na área de eficiência energética desperta interesse na comunidade científica. Isso se dá por três simples vantagens porém de grande impacto: aumento da eficiência de aquecimento e resfriamento, maior capacidade de retenção de energia e a questão ambiental de diminuir os poluentes dos métodos convencionais de obtenção de energia. Estima-se que a substituição dos materiais comuns por sua contraparte nano pode chegar a conservar 20% da energia consumida.<sup>[14]</sup>

Ainda na área energética, mas voltada para métodos de extração, nanopartículas de ferro são estudadas pelo seu potencial uso na recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*), além de serem utilizadas como catalisadores no processamento de petróleo bruto.<sup>[15]</sup> Suas aplicações ainda se estendem para áreas de processamento de alimentos, área de transporte, baterias e pilhas, remediação ambiental, fármacos, isolantes de maior eficiência, aumento da dureza de metais, sensoriamento de água, ar e solos, tanto para compostos orgânicos e inorgânicos, construção de eletrodos, entre diversos outros.<sup>[2,12,16]</sup>

A maior vantagem que a nanotecnologia pode oferecer para a ciência é o quão inexplorada ela ainda é. Pelo fato de nanomateriais possuírem propriedades físico-químicas completamente diferentes das observadas em materiais macrométricos, com algumas aplicações mais exploradas que outras, entretanto com muito espaço para seu desenvolvimento. É uma ciência que altera facilmente as propriedades com sutis mudanças de parâmetros, então um mesmo sistema pode exibir diferentes comportamentos com pequenas variações de síntese.

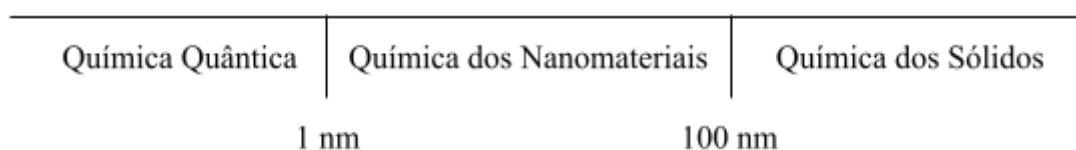
A realidade é que a nanotecnologia é muito recente, é uma ciência muito jovem para já ter sido esgotada e se apresenta como a solução de muitos problemas que não se sabia da existência, por isso, inovações são muito comuns na área. Não necessariamente toda a descoberta terá uma aplicação comercial que irá revolucionar o mercado econômico ou a forma de condução da indústria, mas toda resposta encontrada, independente de seu resultado, é mais um pequeno parágrafo escrito na história de uma ciência que está apenas em seu prólogo. O que observa-se hoje é a criação de uma área que já está revolucionando mundo como vivemos, não de um dia para o outro, mas lentamente.

## 1.2 PROPRIEDADES DE NANOMATERIAIS

É importante que seja muito claro a escala de trabalho da nanotecnologia, parece algo redundante de ser levantado pois, como o próprio nome explicita, envolve materiais que estão na escala de  $10^{-9}$  m. Reduzindo a escala macro até a nano, tal qual aumentando a escala quântica até a nano, as propriedades vão se alterando daquilo observada no macro, até chegar em resultados completamente distintos dos esperados, enquanto existe uma limitação de hardware para cálculos quânticos de suas propriedades.<sup>[2]</sup> Dessa forma, a química de

nanomateriais não pode ser comparada a nenhum dos dois extremos da escala como regra, pois, nesses casos, as exceções são mais comuns.<sup>[2,3]</sup>

Dessa forma, a físico-química deixa de ser separada em dois domínios e passa a ser separada em três, conforme apresentado na Figura 5. Aqui é importante definir quais os limites físicos da consideração de cada um desses domínios. Para os fins deste trabalho, e por ser a definição mais adotada em livros didáticos, partículas entre 1 nm e 100 nm serão consideradas nanomateriais, seguindo a química dependente do tamanho, abaixo de 1 nm serão governadas pela química quântica, decorrente do desaparecimento da banda de condução e aparecimento de níveis quantizados de energia, se aproximando de uma abordagem quântica da química, e acima de 100 nm, pela química do estado sólido.<sup>[2]</sup> Esta é apenas uma forma de definirmos um parâmetro de escolha entre os materiais sintetizados, pois não necessariamente partículas acima desse limite não apresentem propriedades interessantes de serem exploradas.

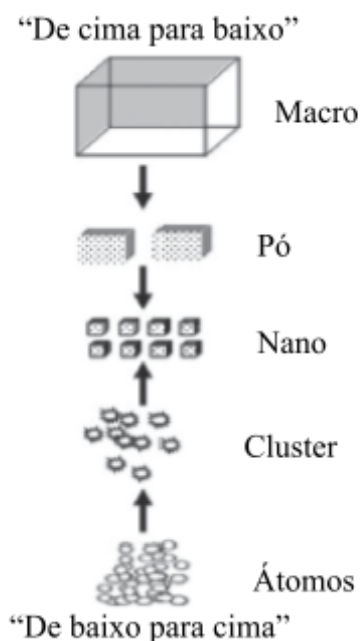


**Figura 5:** Limites inferiores e superiores de tamanho de partículas, adaptado de Klabunde.<sup>[2]</sup>

A grande diferenciação da química de nanomateriais se dá por sua relação entre a área superficial, onde necessariamente ocorre a interação com o ambiente químico, e o volume total do material. Devido ao seu tamanho reduzido, essa relação é relativamente alta, podendo chegar a ter 20% dos átomos de sua composição como átomos superficiais em partículas de 10 nm, o que altera consideravelmente sua reatividade.<sup>[2]</sup>

Como mencionado anteriormente, as nanopartículas de interesse tecnológico são aquelas sintetizadas em laboratório e com isso duas abrangentes metodologias, Figura 6, foram desenvolvidas ao longo do tempo, uma delas sendo a *top-down*, traduzida como de cima para baixo. Nessa metodologia, o material é quebrado de sua configuração macro até chegar em escala nano, entretanto essa abordagem causa diversos defeitos na superfície do material, e conseqüentemente, alterando sua reatividade. Em contrapartida, a segunda metodologia é a *bottom-up*, de baixo para cima, onde átomos, íons ou moléculas do material de interesse são agrupadas um a um, com tamanho controlado por um agente estabilizante na superfície, sendo capaz de formar materiais de tamanho, forma e propriedades ópticas controlados e uniformes.





**Figura 6:** Metodologias gerais de síntese, adaptado de Sharon.<sup>[4]</sup>

E diferentes métodos surgiram em tentativas de controlar propriedades físico-químicas. Os mais comuns são: condensação de vapor, spray pirólise, decomposição termoquímica de precursores metalorgânicos, sol-gel (pectização), microemulsão reversa, precipitação.<sup>[2,4,17]</sup> No contexto deste trabalho, o método que será discutido com maior profundidade será o de precipitação, um método químico de síntese de nanomateriais.

O modelo de precipitação se baseia em propriedades químicas, mais precisamente na redução de um íon metálico por um agente redutor para formar um precipitado insolúvel no solvente utilizado a determinada temperatura e pressão, sendo considerado um método *bottom-up*. Esse método de preparo é “conhecida” há séculos, visto que era o procedimento de produção de nanopartículas pelos vidreiros medievais, entretanto o primeiro a conscientemente realizar esta síntese foi Faraday, em 1857 com a redução do ácido tetracloroáurico por fósforo.<sup>[4]</sup> É o método mais utilizado na produção de nanopartículas metálicas, o objeto principal de estudo deste projeto.

Percebe-se, ainda, que devido às diferentes técnicas desenvolvidas, diferentes parâmetros são levantados como influenciadores dos resultados finais de tamanho e forma, principalmente. E são esses parâmetros mais comumente alterados para obter o material final com as propriedades desejadas, entre eles os mais relevante são a temperatura de reação, tempo de reação, concentração inicial, tipo de agente redutor, agente estabilizante (capeador), presença de íons no meio (força iônica), pressão e pH.<sup>[4,17,18]</sup> Especificamente para a

precipitação, os principais fatores de controle de tamanho e forma são as mudanças de solubilidade do produto formado, interações eletrostáticas, confinamento estérico, pH, presença de surfactantes ou sais.<sup>[18]</sup>

É importante notar que, no caso de nanomateriais metálicos, o método é uma reação de óxido-redução, onde tem-se a ação de um agente redutor. Nesse intervalo de tempo de reação, os íons podem passar por dois processos distintos para a formação do nanomaterial. O primeiro é a redução do íon pelo agente redutor formando núcleos, seguido pela agregação e crescimento lento, e estabilização da superfície por um agente capeador. O segundo é um processo onde inicialmente há a interação entre os íons metálicos, para posterior redução e crescimento.<sup>[19,20,21]</sup>

Dando maior ênfase à nanopartículas metálicas, visto que o objetivo é explorar nanopartículas de ouro, algumas propriedades são observadas devido ao caráter do tipo de ligação e à estrutura. A principal característica de um metal que o diferencia de outros materiais é a capacidade de transportar elétrons por sua estrutura, ou seja, apresentam condutividade. O fenômeno observado é explicado pela teoria de bandas durante a formação do estado metálico, e a formação de um longo orbital molecular ocupado e um desocupado. O magnetismo presente em grande parte dos metais também é uma propriedade observada por conta da estrutura eletrônica, dependente do emparelhamento de elétrons nos níveis eletrônicos.

Por fim, outra característica dos sólidos metálicos se encontra na cor: excluindo algumas exceções, os metais são prateados e brilhosos, explicados pela reflexão da luz em sua superfície.<sup>[2]</sup> Entretanto, o que acontece com essas características quando o tamanho é reduzido à escala nanométrica? Quais outras propriedades surgem nessa escala? Para tentar responder estas questões, deve-se aprofundar um pouco mais na química por trás do tamanho.

### **1.2.1 Tamanho**

Inicialmente, é importante definir diferentes tipos de nanomateriais baseados em suas dimensões. Como apenas uma de suas dimensões devem ser nanométricas para se adequar, diversos nanomateriais podem ser sintetizados quanto às suas dimensões.<sup>[22]</sup>

- Dimensão Zero (0D): todas as três dimensões do nanomaterial estão no limite 1 nm a 100 nm, sendo o principal exemplo as nanopartículas esféricas (nanoesferas);
- Uma Dimensão (1D): uma das três dimensões é acima de 100 nm, dando uma aparência de linha para o material, o exemplo mais comum são os nanotubos e nanofibras;
- Duas Dimensões (2D): duas das três dimensões estão acima de 100 nm, como o grafeno ou camadas de proteção, os conhecidos nanofilmes;
- Três Dimensões (3D): todas as dimensões estão acima de 100 nm, mas são formadas por estruturas menores que se encaixam na escala de nanomaterial, como aglomerados de nanotubos.

Este trabalho envolveu a síntese de nanopartículas, materiais de zero dimensões, portanto, as discussões posteriores serão voltadas sempre a esta especificação.

Segundo a teoria de bandas, uma quantidade mínima de íons deve interagir para que o orbital molecular final formado seja um contínuo e esta característica é o que promove boa parte das propriedades de metais. Entretanto, quando trata-se de nanomateriais, o número de átomos é reduzido, então, por mais que a interação entre N átomos ocorra, algumas vezes não é o suficiente que a banda seja formada de maneira uniforme.

Vale ressaltar que um sólido de  $1 \mu\text{m}^3$  tem aproximadamente  $10^{10}$  átomos em sua estrutura, enquanto uma nanopartícula de 10 nm de diâmetro contém apenas 70.000.<sup>[2]</sup> Uma vez que as propriedades metálicas estão diretamente ligadas à estrutura de ligação, a alteração nessa estrutura influi nas propriedades. Por isso é válido dizer que características de nanopartículas metálicas são dependentes do tamanho. Conforme o tamanho reduz, chegando no limite inferior da escala, efeitos quânticos começam a ser observados na estrutura ao mesmo tempo em que a química de superfície se altera pelo aumento da área superficial em relação ao volume total.

Quanto à área superficial, considera-se inicialmente um material esférico, de tamanho indefinido. A relação entre área superficial e volume pode ser descrita pela relação matemática:

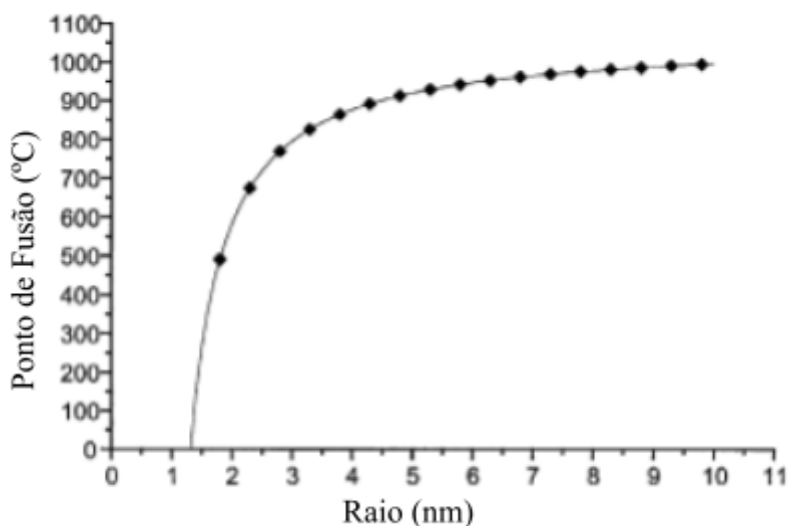
$$As = 4\pi R^2 \text{ e } V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$\frac{As}{V} = \frac{3}{R} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde,  $A_S$  é a área superficial,  $V$  é o volume e  $R$  é o raio da esfera.

De acordo com a Equação 1, quanto menor o raio, maior a relação  $A_S/V$ . Portanto, em nanopartículas, a área superficial é muito grande. Essa característica é essencial para a reatividade da estrutura visto que aumenta, proporcionalmente a quantidade de átomos, o número de sítios reativos que a partícula tem. Em contrapartida, os átomos do interior encontram-se completamente coordenados com aqueles ao seu redor, sendo mais estáveis que os de superfície.<sup>[22]</sup>

Considerando essa diferença entre átomos superficiais e interiores, analisa-se a primeira propriedade, que será discutida, dependente de tamanho: o ponto de fusão, ou seja, a transição do estado sólido para o líquido. O ponto de fusão de um sólido é alcançado quando se inicia a destruição da organização da estrutura (cela unitária) pelo aumento de temperatura. Em materiais com muitos átomos, essa temperatura é constante e existe uma diferença temporal entre o aquecimento da superfície e do centro, porém a redução de tamanho influi exatamente na velocidade dessa troca de calor, que é mais rápida. Por isso, em materiais menores, a temperatura de fusão é mais baixa, pois o aquecimento total da partícula é mais rápido, a Figura 7 exemplifica a variação do ponto de fusão com o aumento do raio.<sup>[2]</sup>



**Figura 7:** Temperatura de fusão de nanopartículas de ouro em função de seu raio, adaptado de Klabunde.<sup>[2]</sup>

A temperatura de fusão é, então, uma propriedade dependente do tamanho e pode ser explicada pela relação área superficial/volume.

Já os efeitos quânticos estão relacionados à dimensionalidade do sistema estudado. Esse fenômeno é conhecido como confinamento quântico (do inglês, *Quantum Confinement*)

e se baseia na formação de estados discretos de energia do material.<sup>[23]</sup> Os estados discretos são observados quando o tamanho se aproxima do comprimento de onda do elétron descrito por de Broglie,<sup>[24]</sup> e influenciam em propriedades ópticas, físicas, mecânicas e químicas de nanomateriais. A diferença de nível energético está diretamente ligado à cor apresentada pelo material, uma vez que a energia liberada durante a transição do elétron de um estado para o outro aumenta conforme o tamanho diminui, alterando a cor apresentada. A cor de nanopartículas será discutida com mais profundidade na seção 1.2.4. Os efeitos diretos do confinamento quântico nas propriedades de nanomateriais se são, por exemplo, na alteração do magnetismo, cor (discutido com mais profundidade em 1.2.4), ductibilidade, dureza, propriedades dielétricas, aparecimento de *excitons*, entre outros.<sup>[20,23]</sup>

O tamanho reduzido de nanopartículas também é responsável pelo surgimento de um fenômeno não observado em nenhum outro tipo de estrutura macroscópica ou quântica: a formação de plásmons de superfície, normalmente vistos em partículas metálicas, e sua ressonância quando submetidos à radiação eletromagnética. Como o assunto é o ponto central deste trabalho e com muito conteúdo a ser abordado, uma seção, a 1.3, foi separada exclusivamente para explicar seu surgimento.

Outras propriedades (magnéticas, mecânicas, dielétricas) também foram comprovadas como dependentes do tamanho, principalmente em nanomateriais na faixa entre 1 nm e 5 nm, onde os efeitos de confinamento quântico são mais expressos.

## 1.2.2 Geometria

Foi estabelecido anteriormente que a força motriz por trás das atípicas propriedades observadas em nanomateriais é a relação entre sua área superficial e volume. A seção anterior foi dedicada a tentar elucidar como o parâmetro tamanho influencia nesta relação e, para um nanomaterial esférico, a relação expressa na Equação 1 foi obtida, evidenciando claramente o papel do raio (ou diâmetro). Entretanto, a discussão foi restrita a esferas, consideradas materiais de 0 dimensões quanto ao tamanho, materiais isotrópicos quanto à geometria, tais quais *quantum dots*.

Materiais 1D, 2D e 3D, chamados materiais anisotrópicos, apresentam diferentes geometrias, então diferentes equações de área superficial e volume devem ser consideradas. A discussão se torna então se materiais de mesmo volume e mesma composição tem, ou não,

propriedades diferentes conforme sua geometria é alterada e como é possível controlar sua geometria.

Uma primeira aproximação teórica é utilizar um modelo criado para macromateriais, considerando a energia superficial das faces e utilizando as possíveis geometrias de equilíbrio. Este modelo foi criado em 1901 por um cristalógrafo russo, George Wulff, que também deu o nome ao modelo: construção de Wulff (do inglês, *Wulff construction*).<sup>[25]</sup> O parâmetro de estudo do modelo de Wulff é a energia de coesão dos átomos em determinada geometria, que deverá ser a maior possível considerando o poliedro mais compacto e com a maior densidade nas faces.<sup>[20]</sup> A aproximação de Wulff não é um assunto banal e tem diversas considerações e modificações ao longo dos anos para adaptar o modelo a nanomateriais.<sup>[26]</sup>

Percebe-se, portanto, que a discussão em cima de geometria é excludente de partículas 0D (esferas), uma vez que envolve a formação de poliedros e considerações de tipos de organização de átomos tais quais ocorrem na química do estado sólido convencional. A vantagem de sintetizar materiais anisotrópicos encontra-se em adicionar mais um parâmetro que se possa alterar além do tamanho, então propriedades são mais facilmente modificadas quando em comparação com a contraparte isotrópica.<sup>[27]</sup>

Em contrapartida, sua síntese é relativamente mais complexa. Isso decorre de um fato natural: a estrutura de menor energia na natureza é uma esfera, portanto, durante a redução de íons metálicos, principalmente os nobres, em solução (*bottom-up*, precipitação química), eles tendem a se organizar em uma geometria cubo octaédrica (*quasi-esfera*) com faces {111} e {100} expostas.<sup>[28]</sup>

Para que outras formas sejam obtidas, parâmetros de síntese como concentração do precursor, tipo de agente redutor, tipo de agente estabilizante, temperatura e tempo de reação devem ser controlados, aumentando o custo de produção. O modelo de nucleação, crescimento e capeamento da superfície para estruturas anisotrópicas não é completamente elucidado ainda, mas sabe-se que é uma interação entre um controle termodinâmico (favorece geometrias esféricas) e cinético (favorece geometrias poliédricas).<sup>[21]</sup> Provavelmente o parâmetro que melhor controla o crescimento direcional anisotrópico é o agente capeador e o crescimento mediado pelo núcleo.<sup>[29]</sup>

A forma do núcleo de germinação que induz o crescimento do nanomaterial é diretamente responsável pela geometria final. Em experimentos conduzidos em 2012 por Xia

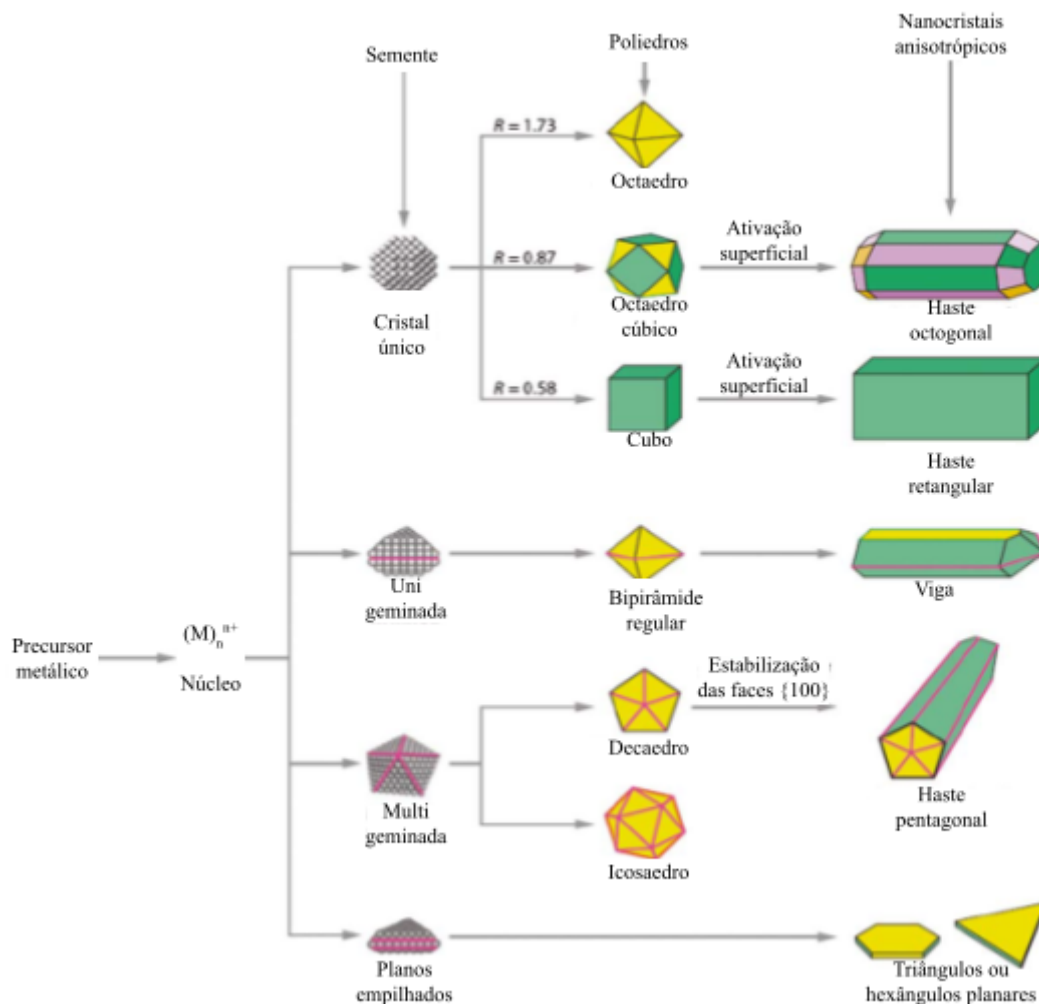
*et al.*, estudou-se a formação do primeiro núcleo de germinação de nanopartículas de prata, observando-se que inicialmente as partículas formadas têm uma geometria *quasi*-esférica juntamente com uma estrutura direcional, podendo ser um cristal único, geminada, multigeminada ou empilhadas, conforme mostra a Figura 8. Essas estruturas acompanhantes eram as responsáveis por direcionar o crescimento para um grupo específico de geometrias e a diferenciação ocorre por agentes capeadores.

Agentes capeadores são moléculas, normalmente surfactantes ou moléculas orgânicas, capazes de se adsorver na superfície de uma das faces do cristal na fase de crescimento e impedir que átomos se liguem naquela direção, favorecendo o crescimento nas outras faces. Estes agentes se ligam sem favorecimento de uma face em detrimento de outra, caso o núcleo apresente todas as faces iguais. Entretanto, quando esse não é o caso, a força de adsorção é diferente entre o agente e as faces é diferente, e ocorre uma adsorção preferencial.<sup>[27]</sup> Por isso, o controle da síntese de materiais anisotrópicos em solução é de difícil controle, principalmente quando se considera que os mecanismos de nucleação e crescimento ocorrem ao mesmo tempo, e a relação entre a cristalinidade do núcleo formado e o agente capeador utilizado tem tanta importância.<sup>[27,29]</sup> A principal influência da forma de nanomateriais em suas propriedades acontece nas propriedades ópticas de nanomateriais metálicos, controladas pelos plásmons de superfície.<sup>[27]</sup> Observa-se que materiais anisotrópicos apresentam mais de uma banda de extinção no comprimento do visível, diferentemente de nanoesferas, com apenas um pico bem definido, porém, novamente, essas propriedades serão melhor discutidas em 1.3.

Nanomateriais anisotrópicos apresentam maior relação área superficial/volume que esferas e isso influi em sua reatividade e em sua capacidade catalítica.<sup>[27,30]</sup> Além disso, a forma de interação entre as nanopartículas se torna diferenciada. Ao se tratar de nanoesferas, que são altamente simétricas, a interação entre elas é igual em todas as direções, entretanto em outras geometrias, interações podem ser diferentes dependendo do eixo. Então, outra maneira de alterar propriedades observadas é alterar o eixo de interação dos materiais ao depositá-los em um filme, por exemplo.<sup>[31]</sup>

Os formatos mais comuns dos materiais anisotrópicos são bastões, cubos, octaedros, retângulos, pentágonos, triângulos, hexágonos e bipirâmides, cada um com suas aplicações específicas que também são dependentes do tipo de metal utilizado, tal qual evidenciado na Figura 8. De forma geral, a alteração de forma permite que a aplicação de nanomateriais se expanda para áreas médicas (terapia fototérmica, agente de contraste óptico, bioconjugação,

imagiologia de células cancerígenas, biossensores), tecnológicas (aparelhos fotovoltaicos, materiais absorventes de radiação infravermelho, superfícies superhidrofóbicas) e ambientais (sensores de mercúrio).<sup>[26]</sup>



**Figura 8:** Relação entre o núcleo de germinação e a forma final da nanopartícula, adaptado de Li.<sup>[27]</sup>

Toda a discussão e comprovação dessa alteração geométrica só pôde ser comprovada graças a avanços nas técnicas de caracterização de nanomateriais. Isso se deu pelos avanços em microscopia eletrônica e invenção de uma diversidade de aparelhos capazes de identificar os materiais formados.<sup>[32]</sup>

### 1.2.3 Química de Coordenação de Superfície

O terceiro e último fator que contribui para as propriedades mais gerais de nanopartículas encontra-se em sua química de coordenação. Dito isso, as discussões anteriores



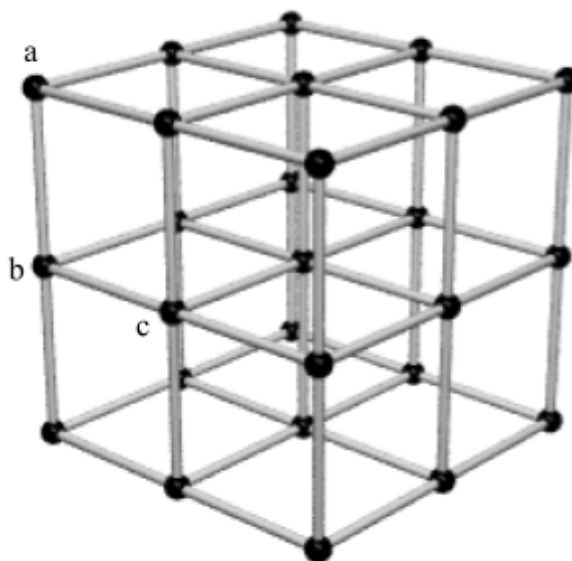
de reatividade da superfície e agentes capeadores, direcionadores de crescimento, serão mais discutidas a seguir pois estão diretamente relacionadas à química de coordenação.

Tal qual na química de sólidos a nível macro, a superfície de nanopartículas é uma região cheia de defeitos quando se pensa que os nanomateriais seguem um padrão de crescimento e a quebra desse padrão é necessariamente um defeito estrutural. Átomos internos possuem todos os seus centros de coordenação ocupados em ligações com outros átomos, formando sua rede cristalina, enquanto que a superfície quebra essa periodicidade.

Como resultado, a energia dos átomos superficiais é mais alta, aumentando sua reatividade. Essa é uma característica visada durante a síntese de nanomateriais, desde que possa ser controlada. Uma superfície altamente reativa implica em uma desestabilidade da partícula formada, podendo levar a agregação do material e sua eventual deposição em uma granulometria indesejada.<sup>[33]</sup> Nesse sentido, tornou-se necessário encontrar uma maneira de estabilizar a superfície para que o material sintetizado não fosse perdido.

A medida mais óbvia a ser tomada é adicionar algum composto no meio reacional capaz de estabilizar a superfície da nanopartícula metálica por completar a esfera de coordenação dos átomos superficiais, cumprindo o mesmo papel que um ligante na química de compostos de coordenação. Portanto, chega-se aos quatro componentes que devem estar contidos no meio de síntese, da forma mais geral possível: o sal de precursor metálico, um agente redutor, um agente capeador e um agente estabilizador. Em uma situação ideal, uma única molécula é capaz de realizar as três funções dos “agentes”, enquanto o outro reagente providencia o metal. Mas nem sempre isso é possível.

A interação entre a superfície do metal com o ligante é altamente dependente da forma do nanomaterial, visto que átomos em posições diferentes da estrutura apresentam diferentes coordenações. Para exemplificar, o polônio é um metal que se organiza em uma cela unitária cúbica simples (número de coordenação igual a 6, Figura 9), pode-se claramente observar três átomos de superfície quimicamente diferentes: o átomo a, de vértice (três sítios ocupados); o átomo b, de aresta (quatro sítios ocupados); e o átomo c, de face (5 sítios ocupados). A interação necessária para estabilizar cada um destes átomos é, portanto, diferente e cada ligante pode ter um modo de ligação distinto para tal estabilização.



**Figura 9:** Cella unitária cúbica simples, retirado de 4dsolutions.<sup>[34]</sup>

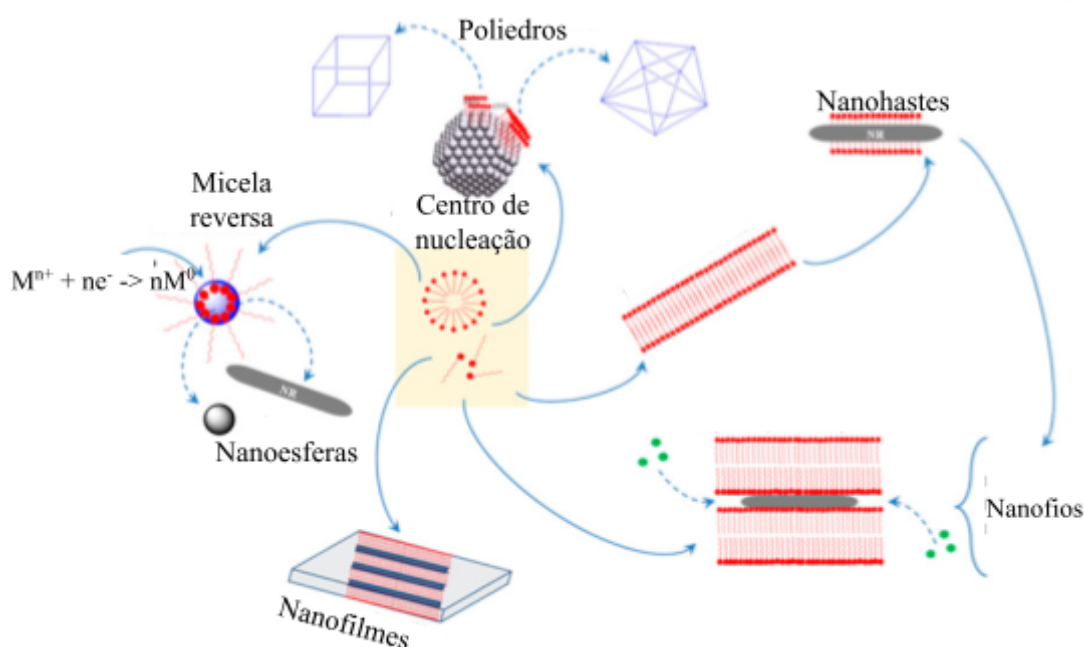
Durante o crescimento, a presença de ligantes promove a formação de nanocristais anisotrópicos, pela adsorção preferencial em uma das faces, como discutido na seção anterior. Essa interação preferencial ocorre devido à química da superfície do cluster (pequeno agregado de átomos metálicos em fase de crescimento) do metal. A interação de haletos com paládio, por exemplo, é preferencial em faces  $\{100\}$ ,<sup>[28]</sup> por outro lado, caso o ligante seja o monóxido de carbono, CO, a face preferencial é a  $\{111\}$ , incitando o crescimento na direção  $\{100\}$ . Dessa forma, é possível direcionar o crescimento e a forma alterando o ligante utilizado, baseando-se na química de superfície do cluster.

Qualquer molécula com carga pode atuar como ligante para estabilização estrutural do cluster, entretanto, nem todas elas são ideais para o meio, visto que utilizar um reagente diferente para cada especificidade de síntese aumenta o custo de produção, dificulta a síntese e seu possível escalonamento, por aumentar o número de etapas. Por mais que haletos, monóxido de carbono, aminas, tióis, apresentam capacidade estabilizante, sua capacidade redutora não é tão pronunciada, necessitando utilizar outro componente. Portanto, um ligante ideal apresenta algumas características, entre elas:<sup>[35]</sup>

- Dispersibilidade: devido à alta energia superficial, as nanopartículas tendem a se agregar, então é necessário manter um isolamento, que pode ser obtido por repulsão eletrostática, efeitos estéricos e interações de van der Waals;
- Direcionamento estrutural: para direcionar crescimento de nanopartículas anisotrópicas, a alteração do ligante é um parâmetro de fácil controle;

- Capeamento superficial: forma de controle do crescimento de uma face por interação eletrostática ou covalente, adsorção física ou por força de van der Waals;
- Capacidade de redução: presença de grupos redutores na estrutura capazes de promover a redução metálica;
- Troca iônica: o contraíon do ligante pode ser trocado com os precursores metálicos para formar novos ligantes, alterando o potencial redox do agente. Isso impacta diretamente na cinética da redução.

Por esses motivos, surfactantes são as principais escolhas para coordenação superficial em nanomateriais, pois são capazes de controlar diversos parâmetros do nanomaterial ao mesmo tempo (Figura 10).



**Figura 10:** Efeito de surfactantes em nanomateriais, adaptado de Bakshi.<sup>[36]</sup>

Entretanto, por mais que surfactantes se apresentem como “ideais”, outros compostos são utilizados como ligantes. Outra das classes principais são os polímeros. Os polímeros utilizados podem ser naturais ou sintéticos, diferenciando-se na questão da interação com a água. Diferente dos polímeros naturais, os quais tendem a ser hidrofílicos, os sintéticos podem apresentar características hidrofílicas ou hidrofóbicas. Moléculas como albumina, alginatos, quitosana, gelatinas naturais, polivinilpirrolidona (PVP), poliácido lático, entre outras já foram registradas em literatura como bons polímeros estabilizantes de nanopartículas.<sup>[37]</sup>

Vale notar que tanto surfactantes, quanto algumas moléculas orgânicas grandes polivalentes e polímeros são estruturas com múltiplos centros de coordenação, apresentando, portanto, pontos em suas estruturas que podem interagir com o ambiente químico. Moléculas desse tipo são muito exploradas pois tem a capacidade de serem utilizados como pontos de interação com uma biomolécula para *drug delivery*, ou aumentar a especificidade de um sensor, ou até mesmo alterar a toxicidade e biocompatibilidade de uma nanopartícula.<sup>[38,39]</sup>

O processo de adicionar uma estrutura molecular específica na superfície de uma nanopartícula metálica é conhecida como funcionalização e apresenta diversos objetivos finais, entre eles os principais são o aumento da estabilidade da nanopartícula no meio e acentuar alguma propriedade físico-química do material. A partir desse momento, os ligantes que atuam como funcionalizantes e possuem um outro centro de coordenação interagem com as moléculas do meio, por dois mecanismos: não covalentes, regidas por interações eletrostáticas e entre elétrons  $\pi$ ; e as interações covalentes, causadas por conjugação.<sup>[38]</sup>

É possível observar a alteração do ligante superficial por medidas simples em laboratório, utilizando equipamentos de transmissão óptica ou de medidas de tamanho. A medida de espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês, *dynamic light scattering*) é a forma mais rápida de medir o tamanho de nanopartículas esféricas em solução, e foi reportado que a alteração do ligante durante a síntese altera o tamanho final do material.<sup>[37]</sup>

Microscópios de varredura eletrônica, mais conhecidos por MEV, são os maiores aliados para determinações morfológicas e, como foi discutido, certos ligantes apresentam faces preferenciais para interação, induzindo o crescimento e alterando a geometria. Portanto, o MEV se apresenta como uma excelente ferramenta para elucidar a questão morfológica.

Outra das propriedades de mais fácil controle e medida é a carga superficial. É importante lembrar que a carga superficial de uma nanopartícula, sua energia, é a força motriz de interação com o ambiente químico e, portanto, de sua estabilidade em um determinado meio. A medida é feita por meio do potencial Zeta, que é definido como a "magnitude de repulsão ou atração eletrostática ou das cargas das partículas".<sup>[40]</sup> Altos valores de potencial Zeta, normalmente de módulo acima de 30, são considerados bons e a nanopartícula é estável no meio, minimizando o nível de agregação.

Nessa questão de potencial Zeta, é válido ressaltar que qualquer alteração no meio químico que possa alterar a carga superficial de nanopartículas tem influência em sua

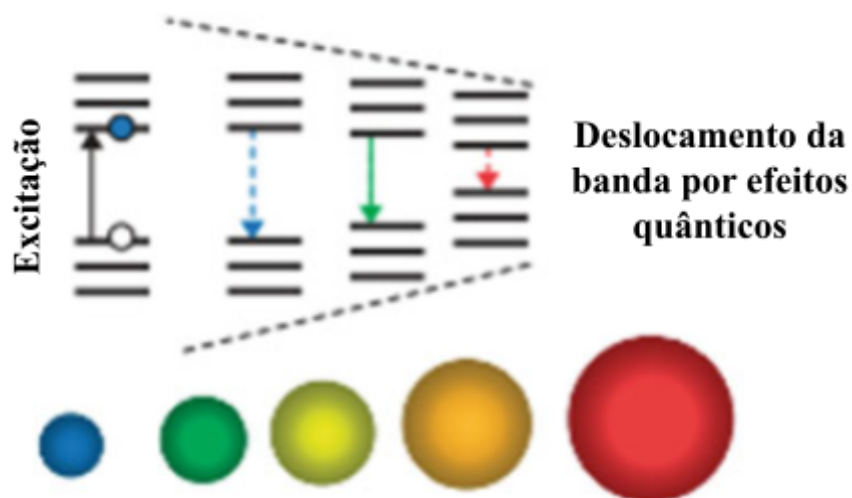
estabilidade, e nisso diversos fatores são influentes, destacando-se dentro deste trabalho: tamanho, forma, ligante superficial e seu contraíon, pH e força iônica do meio.

#### **1.2.4 Cor**

Todas as discussões em torno de propriedades até agora foram desenvolvidas em torno da cor, forma e superfície, porém voltadas a mudanças de características físicas. Entretanto, a cor é uma propriedade de materiais em geral e está relacionado a transições eletrônicas por conta de interações com ondas eletromagnéticas.

Em nanopartículas o fenômeno da cor ocorre por dois motivos diferentes, o primeiro se dá pelo confinamento quântico, como discutido na seção 1.2.1 e os efeitos de redução de tamanho, o segundo se dá pelo surgimentos de plásmos superficiais, para nanopartículas metálicas, que entram em ressonância com a radiação incidente. Novamente, esse efeito plasmônico tem uma seção inteiramente dedicada a este, e portanto enfatiza-se os efeitos de tamanho na alteração de cor de nanopartículas.

Os efeitos de confinamento quântico são mais pronunciados em nanopartículas de diâmetros abaixo de 10 nm<sup>[22]</sup> e na seção 1.2.1 foi demonstrado como o band gap, diferença de energia entre as duas bandas, de uma nanopartícula metálica aumenta com a redução de tamanho em nanopartículas semicondutoras (Figura 11). Agora, quando elétrons são excitados e absorvem energia, realizando a transição de uma banda a outra, seu retorno ao estado fundamental libera esse excesso na forma de radiação eletromagnética (cor), segundo a relação de Planck. Utilizando essa propriedade, foi relatado a variação de cor por efeito fluorescente em todo o espectro do visível simplesmente por sintetizar nanopartículas na faixa de 2 nm a 6 nm, como mostrado na Figura 12.



**Figura 11:** Efeito do tamanho na cor de nanopartículas, adaptado de Ghosh.<sup>[41]</sup>



**Figura 12:** Nanopartículas de CdSe-CdS núcleo casca, de tamanhos entre 1,7 nm e 6 nm, retirado de Asha.<sup>[22]</sup>

### 1.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOMATERIAIS

A maior vantagem de nanomateriais metálicos em relação aos de outros componentes encontra-se em suas propriedades ópticas diferenciadas, principalmente quando se fala sobre a interação com a radiação eletromagnética. O ramo da plasmônica vem ganhando destaque desde 2000 nas áreas mais diversas, como sensoriamento químico e biológico, catálise, espectroscopia Raman, devido ao aprimoramento das rotas sintéticas de metais nobres, os mais comuns a apresentarem efeitos plasmônicos na região do visível e, por isso, se tornam tão interessantes de serem estudados.<sup>[42,43]</sup>

Por mais que as aplicações do fenômeno da plasmônica sejam mais recentes, sua descoberta se dá décadas atrás, teoricamente por Gustav Mie, ao resolver a equação de onda de Maxwell, a qual descreve o espalhamento de luz e sua absorção, para uma partícula que

apresenta seu diâmetro muito abaixo do comprimento de onda, ou seja, para um nanomaterial.<sup>[42-44]</sup> Entretanto, para compreender a ressonância plasmônica, é necessário, inicialmente, uma discussão de conceitos fundamentais.

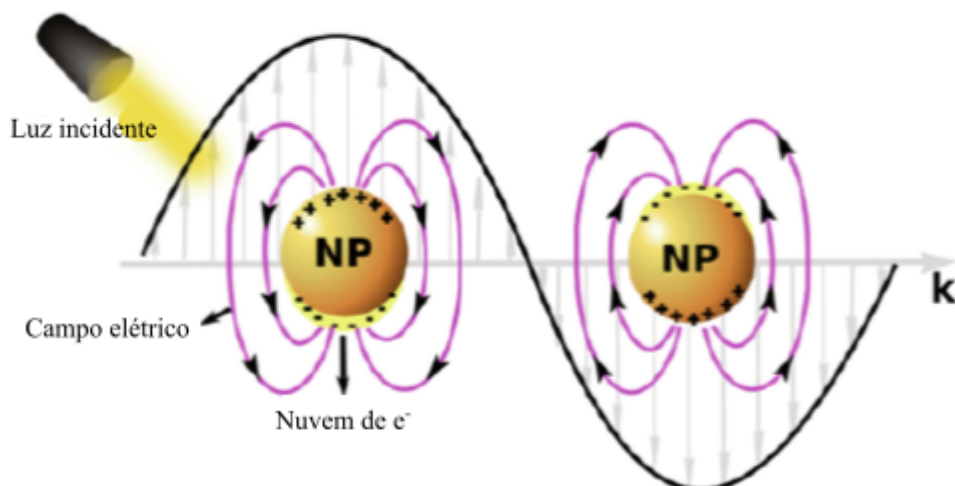
### 1.3.1 Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS)

Neste trabalho, a palavra *plasmon* foi mencionada algumas vezes como fonte de propriedades vistas apenas em nanopartículas metálicas, mas surge a dúvida: o que é um plasmon?

A primeira suposição que se deve fazer para compreender a RPS é que ocorre uma interação entre os elétrons de valência de um metal com a radiação eletromagnética e que este campo eletromagnético é homogêneo e quasi-estático ao longo da nanopartícula toda.<sup>[20,44]</sup> O processo que ocorre é um acoplamento dos elétrons de valência da superfície metálica com a onda eletromagnética, causando uma polarização dos elétrons do metal. Como a consideração inicial é que o campo eletromagnético é quasi-estático, há uma oscilação de sua amplitude (positiva e negativa) e que a polarização da densidade eletrônica acompanha este movimento a uma determinada frequência. Esta oscilação é conhecida por plasmon.

E, na verdade, o conceito de plasmons foi introduzida muito antes de se conhecer os efeitos da RPS: Langmuir utiliza a palavra plasma para descrever o estado ionizado de um gás,<sup>[20]</sup> e, atualmente, plasma é utilizado para descrever partículas carregadas, móveis e de diferentes energias. A palavra plasmon deriva exatamente disso, “um quantum de plasma oscilando”.<sup>[42]</sup>

Vale ressaltar que a ressonância plasmônica não ocorre somente com nanomateriais, ela pode ocorrer com qualquer metal que tenha as características corretas (atenda ao critério de Fröhlich e tenha a parte real da função dielétrica negativa).<sup>[43]</sup> Entretanto, quando o fenômeno ocorre confinado a um material com dimensões menores que o comprimento de onda da radiação (próximo ao ultravioleta visível, UV-Vis, 350 nm a 750 nm), diz-se que a ressonância plasmônica de superfície é localizada (RPSL), Figura 13. Sua localização tem dois efeitos práticos que podem ser abordados, que são o aprimoramento de campos magnéticos ao redor da nanopartícula e que sua extinção óptica atinge um máximo na frequência de ressonância.<sup>[42]</sup>



**Figura 13:** Processo excitação de plasmons de superfície.

Também é durante a excitação do plasmon de superfície localizado que tem-se, para uma determinada frequência, um máximo de interação, que é dependente do ambiente químico, do material que constitui a nanopartícula, da forma, do tamanho, da funcionalização, ou seja, de todos os parâmetros discutidos até agora. Pelo fato de que a frequência é diferente dependendo de uma gama de parâmetros, a cor associada a esta excitação também irá variar.<sup>[42,43,45]</sup>

O aparecimento do estado plasmônico é resultante de uma excitação eletrônica e, conseqüentemente, o sistema tende a retornar a sua posição inicial, ou seja, o equilíbrio. A força que os íons do cluster metálico exercem sobre a densidade eletrônica para o retorno ao equilíbrio é chamada de Força Restauradora ( $F_r$ ), que possui uma construção parecida com a lei de Hooke (considera-se a oscilação como uma vibração).

Por se tratar de densidade de carga, mesmo que seja uma densidade induzida, a lei de Hooke pode ser aproximada a lei de Coulomb para cargas elétricas (Equação 2):

$$F_r = \frac{\delta_p \cdot \delta_m}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -kr \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $\delta_p$  e  $\delta_m$  são as densidades de carga positiva e negativa por causa da polarização da nuvem eletrônica,  $\epsilon_0$  é a permissividade do meio. Igualando a  $-kr$ , onde  $k = m\omega^2$ , onde  $\omega$  é a frequência de ressonância e  $m$  é a massa do elétron:

$$\omega = \sqrt{\frac{|\delta_p| \cdot |\delta_m|}{4m\pi\epsilon_0 r^3}} \quad (\text{Equação 3})$$



Dessa forma, é possível demonstrar uma dependência com o campo elétrico da radiação e com o raio da nanopartícula, responsável por definir o tamanho da separação das densidades eletrônicas positivas e negativas.<sup>[45]</sup>

Existem dois efeitos gerais que podem surgir devido a interação da radiação com os plasmons.

A primeira delas se baseia na teoria de espalhamento de luz, onde cargas elétricas em movimento, neste caso os elétrons em ressonância, são capazes de espalhar a radiação incidente em todas as direções, o que diminui sua intensidade. Este processo já consegue explicar, por alto, uma característica do espectro previamente mencionada na seção de geometria, onde nanoesferas apresentam apenas uma banda de absorção no UV-Vis, enquanto outros tipos de nanomateriais podem apresentar mais de uma. Pensando na ressonância, uma nanoesfera apresenta simetria radial, então a excitação dos plasmons é igual independente da direção de excitação, portanto o efeito é igual em toda a superfície. Considerando, agora, um material bidimensional, por exemplo, por causa de sua geometria existe uma diferença de comprimento por onde os plasmons são excitados (a excitação longitudinal é diferente da transversal, por exemplo), causando maior ou menor atenuação o que é visto experimentalmente no espectro obtido. Quanto mais complexa a geometria, quanto mais distâncias diferentes existem para a excitação ocorrer, mais complexo será o espectro obtido para aquele material. O outro efeito está na absorção de energia. Caso a nanopartícula absorva energia, há uma atenuação na energia naquela direção de propagação da onda, normalmente causadas por transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução do metal.

Os dois processos são formas do plasmon realizar relaxamento, ou seja, perder energia para retornar ao estado de equilíbrio. Esta relaxação pode ser radiativa, por espalhamento, ou não radiativa, por absorção.

A soma dos dois processos é conhecida por extinção e os espectros obtidos na região do UV-Vis são chamados de espectro de extinção. Os dois processos não ocorrem de maneira equilibrada em todos os tamanhos de nanomateriais, na verdade existe uma prevalência de um efeito sobre o outro ao variar o tamanho da nanopartícula analisada. Estima-se que, para o ouro, nanopartículas abaixo de 80 nm tem a absorção como efeito principal no espectro de extinção e, acima deste diâmetro, o espalhamento predominante.<sup>[42]</sup>

Existe uma aproximação utilizada para se obter o espectro de extinção, a qual só pode ser usada para nanoesferas de tamanho muito menor que a radiação.<sup>[45]</sup> Esta aproximação é conhecida por aproximação quasi-estática e é dada pela Equação 4:

$$C_{ext} \approx 8\pi r \frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{\lambda} I_m \left( \frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $r$  é o raio da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\varepsilon_m$  é a função dielétrica do meio,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são a parte real e imaginária da função dielétrica do metal.<sup>[45]</sup>  $I_m$  indica apenas a parte imaginária da função entre parênteses.

Esta aproximação mostra a relação direta existente entre o meio onde a partícula está inserida e a ressonância plasmônica de superfície, visto que cada tipo de solvente onde o material está disperso apresenta uma diferente função dielétrica. Portanto, o espectro final obtido também é função deste parâmetro.

Da mesma forma que observa-se um efeito do tamanho da nanopartícula em função da presença do parâmetro  $r$  na Equação 4. Como foi discutido anteriormente, o ambiente químico é uma forma de desestabilização da superfície, por isso há adição de algum agente ligante que equilibre os efeitos eletrostáticos e disperse o material na solução, impedindo sua agregação. Se esta estabilização sofresse algum desequilíbrio, como por exemplo o aumento da força iônica do meio, aumento ou diminuição do pH, uma agregação ocorreria, o tamanho da partícula conseqüentemente aumentaria e ocorreria um deslocamento do espectro de extinção, pois há o aumento de  $r$ . Conseqüentemente, ocorre uma variação do comprimento de onda absorvido, ou seja, há mudança de cor na solução com o aumento de tamanho das nanopartículas.

Percebe-se, portanto, uma forma de utilizar a plasmônica dentro do sensoriamento: ao sintetizar-se uma nanopartícula de um metal nobre, estável em suspensão coloidal, qualquer alteração no ambiente químico irá causar sua agregação, visto que ocorre alteração da carga superficial, ou seja, a presença de uma molécula/ion de interesse que possa se ligar com o ligante funcionalizado. Dessa forma, ocorre alteração das forças de atração e repulsão eletrostáticas e uma possível agregação, alterando seu espectro UV-Vis.

### 1.3.2 Tempo de Vida dos Plasmons

O tempo de vida de um plasmon, que novamente existe por conta da interação coerente entre a onda eletromagnética e a densidade eletrônica, está relacionado exatamente com a coerência da oscilação da onda. Por sua vez, a coerência das oscilação é dependente de processos de amortecimento e decaimento dos elétrons a fótons, geração de calor, ou eventos de espalhamento dos elétrons.<sup>[46]</sup>

Os processos de amortecimento são processos radioativos e causam um enfraquecimento da força do dipolo elétrico formado na superfície da partícula por conta da oscilação coerente da densidade eletrônica.<sup>[44]</sup> Este processo é dividido em duas componentes: uma do decaimento de elétrons a fótons, que normalmente ocorre para partículas maiores (acima de 50 nm); e não radioativos, relacionado a criação de “buracos de elétrons”, normalmente em diâmetros abaixo de 20 nm, ou pelas interações dos elétrons com as vibrações do retículo cristalino gerando calor.

Existe uma correlação matemática (Equação 5) para tentar estimar o tempo de vida de um plasmon, seguindo a relação:<sup>[44]</sup>

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} \quad (\text{Equação 5})$$

Esse modelo foi desenvolvido por Heilweil e Hochstrasser em 1985, onde  $\Gamma$  é a largura da banda e  $T_2$  representa o tempo de defasagem.  $T_2$  é obtido relacionando-o (Equação 5) a relaxação de uma população,  $T_1$ , considerando os processos de amortecimento radioativos e não radioativos, e o tempo de defasagem puro,  $T_2^*$ , onde considera-se apenas os efeitos de colisões elásticas:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (\text{Equação 6})$$

Com essas relações, foi possível calcular o tempo de vida para alguns nanomateriais, chegando na ordem de 10 fs.<sup>[20]</sup>

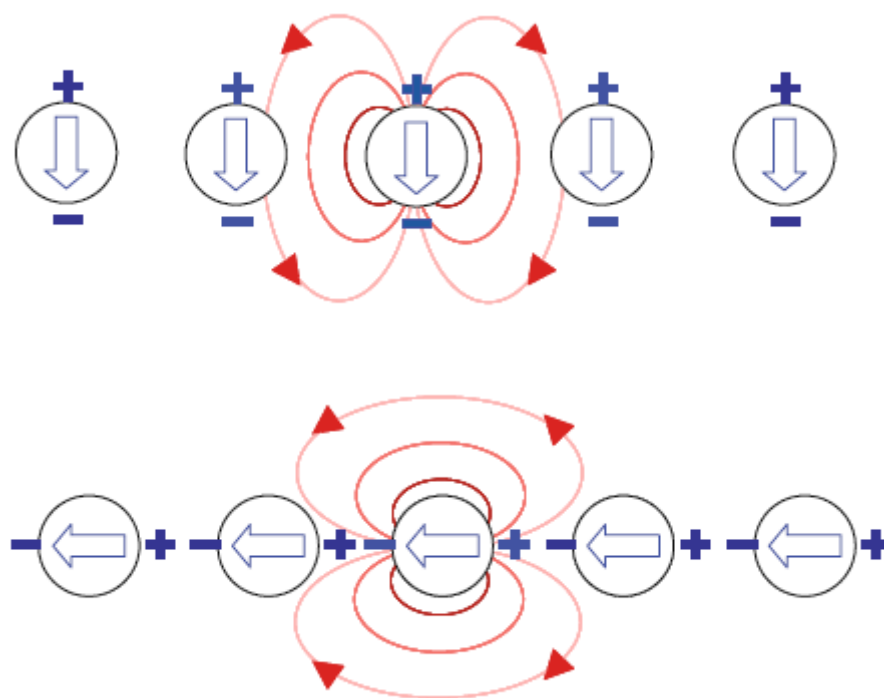
### 1.3.3 Acoplamento Plasmônico

O último efeito que merece destaque por apresentar aplicações viáveis em nanotecnologia é o acoplamento plasmônico. Todas as considerações feitas até agora na seção 1.3 foram baseadas na suposição de que analisava-se apenas o efeito da interação eletromagnética com apenas uma nanopartícula em suspensão, o que só é uma aproximação viável em casos de nanopartículas isoladas em solução.

Como o próprio nome já indica, o acoplamento plasmônico entre plasmons localizados decorre da interação eletromagnética entre as nanopartículas no meio onde estão contidas. Quando se trata de partículas pequenas, a interação pode ser considerada como dipolos elétricos, separados por uma distância,  $d$ , tomando como base a aproximação de que as partículas encontram-se organizadas na solução em arranjos uni ou bi dimensionais. Além disso, uma última consideração feita para considerar-se que os dipolos são pontuais é que a distância de separação entre as nanopartículas deve ser muito maior que seu diâmetro.<sup>[44]</sup>

Dois casos gerais podem surgir deste efeito, o primeiro ocorre quando a distância de separação entre partículas é muito menor que o comprimento de onda da radiação, ou seja, quando  $d \ll \lambda$ . O segundo caso ocorre quando a distância de separação se aproxima do comprimento da luz, mesmo que ainda seja menor, ou seja,  $d \approx \lambda$ . A seguir, discutirá-se o que ocorre em cada um dos casos e quais são as consequências deste efeito.

Considera-se, inicialmente, o caso onde  $d \ll \lambda$ . Fisicamente, esse caso ocorre quando as nanopartículas estão muito próximas umas das outras, a ponto de ocorrer sobreposição de seus campos eletromagnéticos (Figura 14). Aqui, as interações de campo próximo são dominantes e mostram uma relação com a distância de  $d^{-3}$  e, por isso, separações tão pequenas quanto 150 nm são suficientes para que nanopartículas de ouro de 50 nm de diâmetro se comportem como isoladas. Considerando o caso de separações próximas a  $\lambda$ , ou até mesmo um pouco maiores, as interações de campo distantes são predominantes e tem dependência com a distância em uma potência de  $d^{-1}$ . Essas interações são importantes pois apresentam forte influência na forma e comprimento de onda máximo do pico de extinção da partícula, pois tem a capacidade de alterar o tempo de decaimento,  $T_2$ .

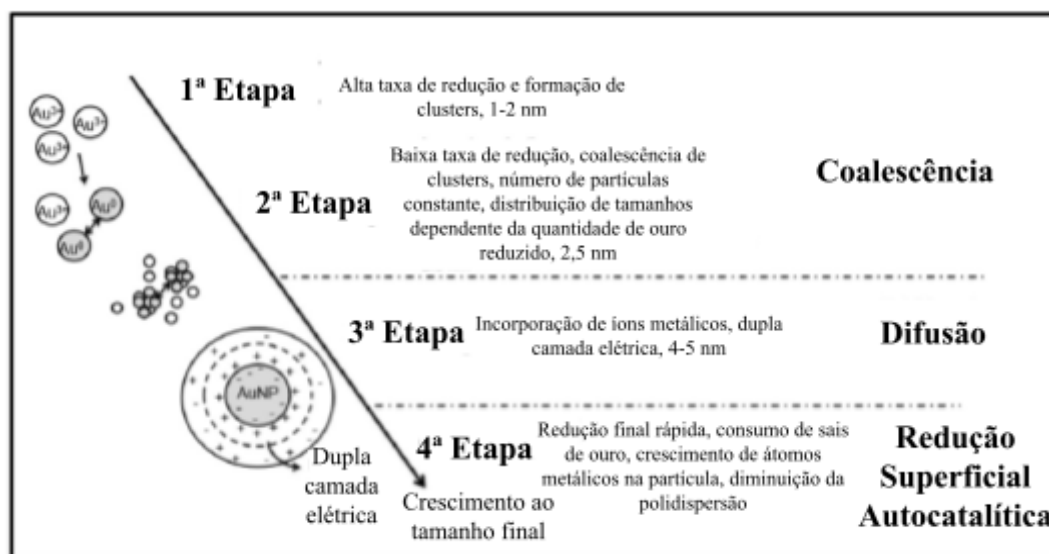


**Figura 14:** Sobreposição de campos eletromagnéticos, retirado de Maier.<sup>[44]</sup>

## 1.4 NANOPARTÍCULAS DE OURO

Como discutido durante a introdução deste trabalho, o primeiro relato da síntese intencional de nanopartículas de ouro ocorreu com Michael Faraday, em 1857, utilizando o fósforo como agente redutor de ácido tetracloroaurico, e seus resultados apresentavam nanopartículas esféricas de cor avermelhada.<sup>[4]</sup> Desde então, inúmeros métodos de síntese foram criados, utilizando os mais diversos agentes redutores, estabilizantes, temperatura, pH, entre outros parâmetros, todos ajustados com o objetivo final de obter nanopartículas de diferentes tamanhos, abrangendo um espectro de cor do vermelho ao roxo.<sup>[47]</sup>

O processo químico é dividido em 4 etapas, Figura 15: a rápida redução dos íons metálicos formando clusters de 1 a 2 nm; continuação da redução, porém mais lentamente, e os clusters começam a se aglomerar pela baixa estabilidade superficial; aproximadamente em diâmetros de 5 nm inicia-se a formação da dupla camada elétrica em volta da superfície; crescimento da nanopartícula ao seu tamanho final.



**Figura 15:** Etapas da síntese química de nanopartículas de ouro, adaptado de Daruich de Souza.<sup>[48]</sup>

Desde então, diversas abordagens sintéticas foram desenvolvidas para suas mais diversas aplicações, considerando alterar tamanho e forma, agente estabilizante, os precursores de forma a tornar a síntese mais verde, entre outros. Um dos métodos mais famosos, e mais reproduzidos em laboratório, é o método de Turkevich, criado em 1951.<sup>[47-50]</sup> Esse procedimento consiste na redução do precursor metálico, ácido tetracloroáurico, pelo citrato de sódio, e posteriormente o estudo da influência de parâmetros como a proporção entre os reagentes e a temperatura.

As abordagens por redução química tendem a utilizar água como solvente e meio reacional, o que é um ponto positivo visto que a água é um bom solvente, capaz de solubilizar reagentes polares. Entretanto, uma das grandes desvantagens do método é a dificuldade de conseguir separar a nanopartícula, para a obtenção de um pó, do meio aquoso mantendo sua estabilidade.<sup>[3]</sup> Atualmente, rotas verdes de síntese são propostas utilizando microrganismo como bactérias e fungos,<sup>[47]</sup> ou plantas,<sup>[47,50]</sup> ou até mesmo métodos físicos, que não utilizavam a metodologia de Turkevich, como os métodos de Brust, Martin, miceliais ou de sementes.<sup>[47,49]</sup>

Entretanto, o ouro é um dos metais mais caros do mundo,<sup>[51]</sup> o que resulta em um empecilho no seu uso como o principal metal, pois seu principal precursor, o ácido tetracloroáurico, se torna extremamente caro, chegando a valer € 545,00 (quinhentos e quarenta e cinco euros), ou, convertendo para o real no mês de escrita deste trabalho, cerca de R\$ 3.081,00 (três mil e oitenta e um reais), segundo a fornecedora MERCK. Então, por que,

de todos os metais disponíveis no ambiente, o ouro continua sendo tão utilizado em nanomateriais mesmo com seu elevado preço?

A resposta para essa pergunta não é tão complexa quanto se imagina e está fundada nas propriedades observadas dos materiais. O ouro (Au) é um metal nobre, de número atômico 79, massa atômica 179 u.a., estados de oxidação mais comuns sendo o +1 e +3 e eletronegatividade de 2,54 na escala de Pauling.<sup>[52]</sup>

Como nanopartículas, o ouro é preferível por suas propriedades físico-químicas que envolvem a facilidade de síntese e modificação da superfície, sua biocompatibilidade e não toxicidade permitindo seu uso na área de drug delivery ou marcadores de células em organismos, facilidade de alteração de tamanho e forma por já ter sido extremamente estudado após 1996 com mais de 87 mil artigos publicados,<sup>[48]</sup> além de suas propriedades plasmônicas, que todos os metais nobres apresentam.<sup>[47]</sup>

Além disso, a interação química entre a superfície de nanopartículas de ouro com moléculas que contenham átomos como nitrogênio (N) e enxofre (S) é muito estável, facilitando a funcionalização da superfície nesses casos.<sup>[53]</sup> Isso aumenta o número de possíveis ligantes para a área de sensoriamento e facilita o uso de moléculas orgânicas como agentes capeadores.

#### **1.4.1 Ressonância Plasmônica e a Cor das Nanopartículas de Ouro**

Como discutido na seção 1.3.1, a cor de nanopartículas decorre principalmente do fenômeno de ressonância plasmônica. Nessa seção, a discussão será voltada mais especificamente para a cor de nanopartículas de ouro, e a tentativa de levantar alguns exemplos da literatura sobre a influência dos parâmetros discutidos no deslocamento do máximo de absorção.

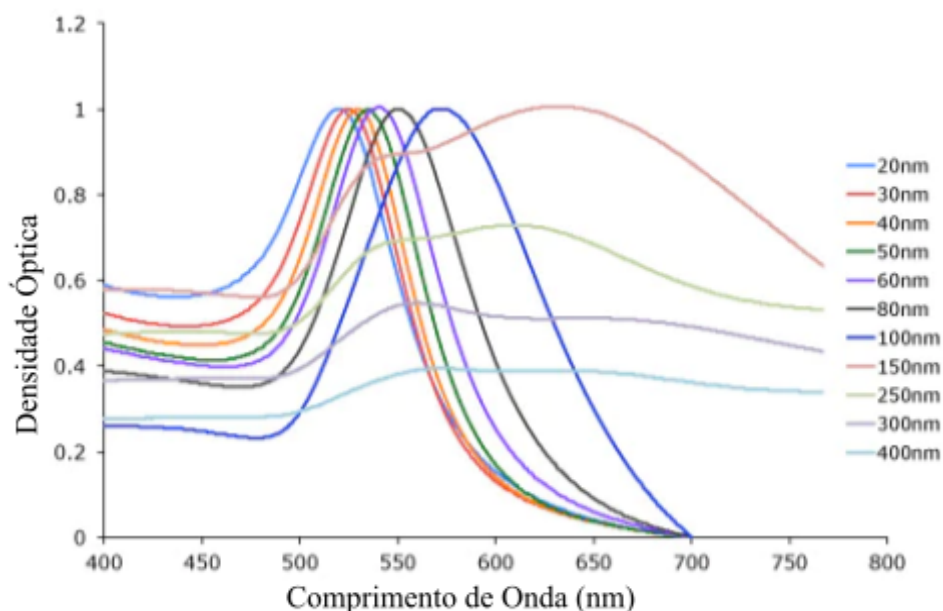
Para a definição de nanopartículas adotada neste trabalho, considerando materiais de 1 a 100 nm, a banda de absorção de nanopartículas de ouro é bem definida e encontra-se na região entre 500 nm e 600 nm, aproximadamente.<sup>[54]</sup> Dessa forma, essas nanopartículas absorvem e espalham na região do visível de alta energia e transmitem a luz não absorvida, com cor variando na faixa do vermelho/rosa (Figura 16).



**Figura 16:** Variação da cor de nanopartículas de ouro dispersas em solução de água, retirado de SigmaAldrich.<sup>[54]</sup>

A ferramenta mais utilizada para a caracterização da banda de extinção é a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). Com sua disponibilidade comercial e bibliográfica cada vez mais ampla, nos mais diversos tamanhos (5 - 400 nm) e com os mais diversos agentes estabilizantes, a comparação de um espectro experimental com um de referência já é capaz de direcionar algumas características do material sintetizado.<sup>[54,55]</sup>

Experimentalmente, a medida de UV-Vis de nanopartículas entre 20 nm a 400 nm está disponível online no site da Cytodiagnosics, onde o efeito do tamanho no espectro é demonstrado (Figura 17).

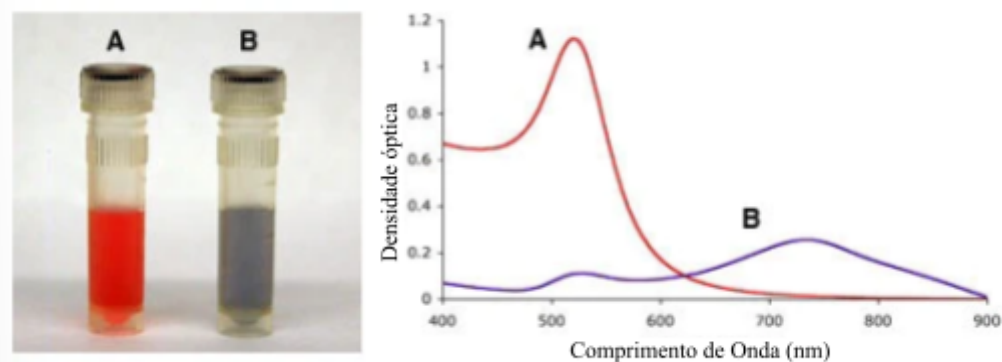


**Figura 17:** Efeito do tamanho no máximo e na largura da banda de absorção, adaptado de Cytodiagnosics.<sup>[55]</sup>

Outro resultado interessante disponível é a variação da cor com o aumento da quantidade de eletrólitos no meio, ou seja, com o aumento da força iônica. Nesse caso, a



alteração das interações eletrostáticas no meio causa a instabilidade do material, levando a sua agregação e aumento do raio, caso não haja a agregação a variação de cor pode ser relacionada ao acoplamento plasmônico. Visualmente, essa mudança ocorre com a variação da cor de vermelho para azul, acompanhado pela mudança no espectro diminuindo a intensidade da absorção e alterando o seu máximo, Figura 18.



**Figura 18:** Efeito da força iônica do meio no espectro de extinção, adaptado de Cytodiagnosics.<sup>[55]</sup> (A) Nanopartículas de ouro de 15 nm. (B) Nanopartículas de ouro de 15 nm aglomeradas na presença de NaCl.

Observa-se, portanto, um alargamento na banda de absorção com o aumento do tamanho, assim como um deslocamento do máximo de absorção para a região de menor energia (maior comprimento de onda). Como discutido ao longo da seção 1.3, existe uma extensa relação da cor com o raio do nanomaterial, e percebe-se que seu aumento, causado ou pelo aumento de seu tamanho natural ou por uma aglomeração forçada. Dessa forma, é possível utilizar essa medida como forma de sensoriamento de um meio para a presença de eletrólitos. A partir do momento que é possível confirmar a estabilidade em solução ao longo do tempo de uma nanopartícula sintetizada, qualquer aglomeração e deslocamento do espectro é causada por uma força externa, nesse caso a presença de um eletrólito.

Os sensores propostos neste projeto, portanto, se baseiam em propriedades ópticas, surgidas da ressonância plasmônica, e como elas são afetadas pelo ambiente químico a qual estão submetidas.

#### 1.4.2 Química de Coordenação de Nanopartículas de Ouro

Muito se foi discutido até agora sobre a funcionalização da superfície de nanopartículas como forma de torná-las mais específicas ou estáveis em determinado meio,

porém a interação entre um ligante e sua superfície não é algo trivial de ser estudado e compreendido.

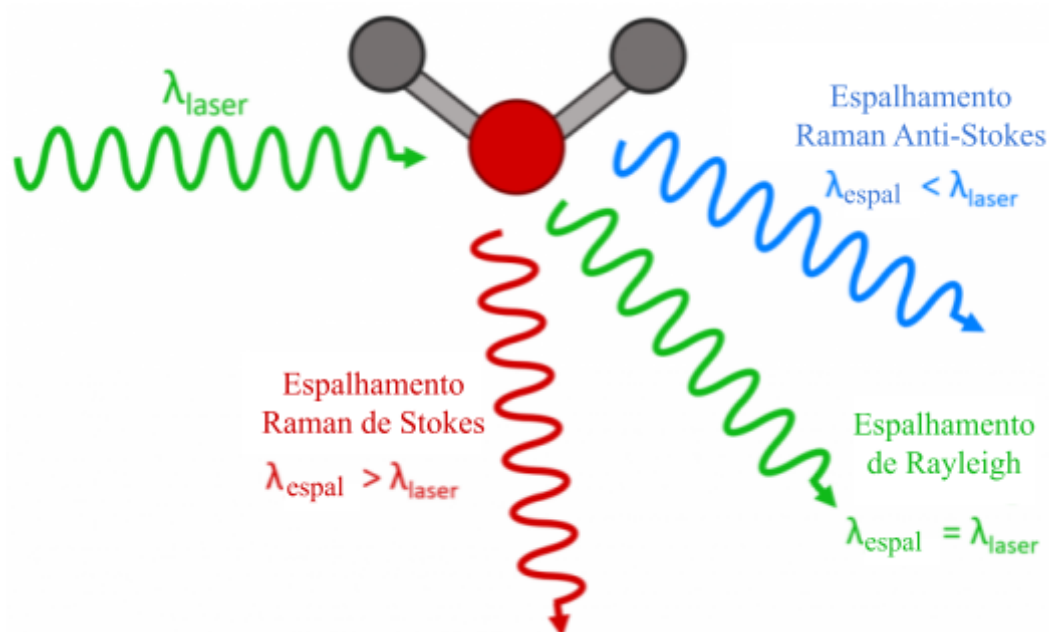
O método experimental mais utilizado para a caracterização da estrutura dos ligantes na superfície de nanopartícula metálicas é a espectroscopia Raman Intensificada por Superfície, também conhecida por efeito SERS.<sup>[56]</sup> Em 1974, Fleischmann observa pela primeira vez uma forma de intensificar esse espalhamento.<sup>[57]</sup> Em seu trabalho, ele foi capaz de observar o espalhamento Raman da piridina adsorvida em eletrodos de prata na presença de íons cloreto, e como a variação do espalhamento ocorria em função do potencial aplicado na célula.

Para compreender o efeito SERS, inicialmente deve-se compreender o espalhamento Raman. Neste caso estuda-se o espalhamento inelástico de fótons de luz, onde após interação com a matéria, os fótons emitidos apresentam energias levemente diferentes da inicial. Quando um comprimento de luz específico interage com os átomos comprometidos em uma interação, os elétrons deste átomo são excitados a níveis de energia mais altos. O retorno ao estado de mais baixa energia ocorre com a liberação de fóton (energia) de um determinado comprimento de onda específico, mas caso o elétron não retorne ao seu estado fundamental, ele apresentará uma diferença de energia quando comparado ao seu estado inicial, caracterizando o espalhamento Raman (Figura 19). Essa diferença de energia está diretamente relacionada aos modos de vibração das ligações entre os átomos, e, portanto, é possível caracterizar a forma como estruturas (cluster x ligante) se ligam baseando-se nesse espalhamento Raman.<sup>[58,59]</sup> Quando não ocorre diferença de energia, a interação é dita como elástica e nomeada de espalhamento de Rayleigh.

A forma de interação entre luz e material é específica, ou seja, o material apresenta uma digital que o caracteriza com certa estrutura e assim é possível identificar mudanças em seus modos de ligação. Por exemplo, em uma estrutura de ligante que tenha sítios de coordenação em átomos de nitrogênio ou enxofre, devido sua interação com a superfície metálica seu espectro Raman será distinto dependendo do sítio de coordenação utilizado na interação.

O princípio da técnica é, portanto, que diferentes modos de interação entre ligante e superfície proporcionam diferentes espectros Raman. Para tentar elucidar todos os diferentes modos de interação e aproximar a energia destas interações até um mínimo, considerando esta estrutura a mais provável de estar com maior distribuição populacional em qualquer instante,

os físico-químicos recorreram a uma ferramenta que vem ganhando muita importância nas últimas décadas: a química computacional.

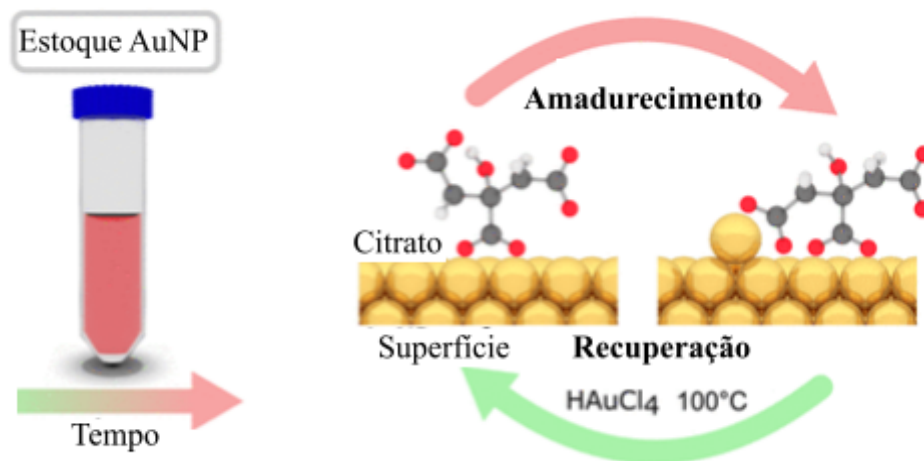


**Figura 19:** Tipos de espalhamento sofridos pela luz na presença de partículas de mesma ordem de grandeza de seu comprimento, adaptado de Stroski.<sup>[59]</sup>

Utilizando-se de aproximações e de teorias de cálculo, como a Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, Density Functional Theory, DFT), atualmente é possível obter espectros Raman teóricos para cada uma das estruturas propostas como verdadeiras e, comparando-se ao espectro experimental, o modo de ligação é descoberto.<sup>[60-66]</sup> As formas de cálculo não são a ênfase deste trabalho, nem seus resultados, entretanto não é possível falar sobre a química de coordenação e efeito SERS sem mencionar os avanços na Química Teórica.

Dentre esses avanços, um dos artigos base que chama muita atenção é um estudo de envelhecimento de nanopartículas de ouro estabilizadas por citrato e o papel que o tempo de estoque tem nos modos de interação (Figura 20). Por cálculos de DFT, foi possível determinar as diferentes formas de interação entre a nanopartícula e o citrato, comparando os espectros obtidos por DFT com os experimentais, elucidando a evolução dos modos de ligação.

Por fim, deve-se ter em mente que o meio no qual as nanopartículas estão inseridas não é estático, isso significa que, tal qual em sistemas macro na química de coordenação, o sistema se encontra em constante modificação. Em específico, ocorre a troca de ligantes na superfície metálica.

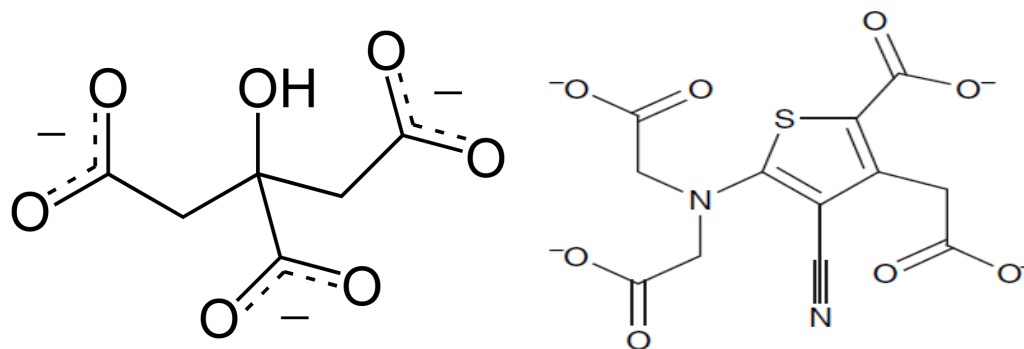


**Figura 20:** Efeito do tempo no modo de ligação entre ligante e superfície do cluster, adaptado de Grys.<sup>[66]</sup>

O recobrimento superficial de nanopartículas ocorre como forma de diminuir sua energia superficial, como foi discutido anteriormente, e qualitativamente a cinética de recobrimento pode ser aproximada ao modelo de Langmuir de adsorção para formação de monocamadas em sistemas.<sup>[46]</sup> A interação é governada por um equilíbrio cinético e termodinâmico e por isso fatores como geometria de interação e a concentração do ligante é um fator que vai influenciar na formação da monocamada. Da mesma forma, caso seja possível transportar a nanopartícula para um sistema que contenha um outro ligante, pode ocorrer a substituição total ou parcial do ligante. Essas alterações podem ser vistas experimentalmente pelos espectros Raman e UV-Vis.

## 1.5 RANELATO

A molécula orgânica proposta para agir tanto como agente redutor quanto como estabilizante na síntese das nanopartículas de ouro é o ranelato, constituído por um anel de tiofeno, com quatro substituições e todas elas contendo átomos de nitrogênio ou oxigênio. Do ponto de vista da química de coordenação, o ranelato é um ligante quelante, polidentado com 4 cargas negativas, sendo uma em cada oxigênio, além de possuir outros possíveis centros de coordenação pela presença do nitrogênio, principalmente, um ligante mole que pode interagir com o ouro, que tem preferência por ligantes moles. Portanto, pensando no método convencional de síntese utilizando o citrato como redutor e estabilizante, o ranelato é uma molécula mais volumosa porém com características estruturais muito parecidas com o citrato ao se comparar o grupo redutor ( $\text{CO}_2^-$ ) e pluralidade de centros de coordenação, Figura 21.



**Figura 21:** Estrutura química do citrato (esquerda) e ranelto (direita), retirado de Wikidoc e Deeks.<sup>[67,68]</sup>

Durante muitos anos o ranelato foi utilizado, na sua forma de sal de estrôncio, para o tratamento de osteoporose, por ser capaz de aumentar a formação de massa óssea e, ao mesmo tempo, diminuir sua reabsorção, ou seja, a perda de cálcio para o sangue.<sup>[68,69]</sup> A preferência pelo estrôncio como contra-íon se dá pela sua familiaridade com o cálcio e, no tecido ósseo, o cálcio está localizado em uma rede cristalina conhecida por HAp, uma matriz mineral, e o ranelato de estrôncio é capaz de trocar o cálcio dessa rede pelo estrôncio, dificultando a reabsorção pelo corpo. Dessa forma, impede o desmanche do tecido.<sup>[70]</sup>

Devido a presença de vários centros de coordenação possíveis (COO, N, S) e seu tamanho, o ranelato é capaz de se ligar com um íon metálico ou à superfície de uma nanopartícula em mais de um sítio de coordenação, tal qual pode ocorrer com o citrato ao longo do tempo (Figura 20).

Ao mesmo tempo, mesmo com essa estabilização da superfície, alguns centros de coordenação ainda se encontram disponíveis para interações com íons metálicos livres em solução. Pelo seu potencial de interação com o cálcio, exatamente seu mecanismo de ação no tratamento de osteoporose, seria natural pensar que os centros disponíveis podem interagir com o meio.

Como foi discutido anteriormente, alterações em energias superficiais, seja por aumento de força iônica, seja por alterações dos modos vibracionais, seja por agregação, causam deslocamentos nas propriedades ópticas das nanopartículas metálicas que podem ser medidas experimentalmente. Dessa forma, por conta de sua estrutura química e sua afinidade por cátions bivalentes como cálcio e estrôncio, o ranelato também se apresenta como um potencial estabilizante de superfície para sensoriamento plasmônico.

Considerando essas características (afinidade, sensoriamento, centros de coordenação, capacidade de redução, presença de átomos moles), e a facilidade de síntese, que será discutida mais à frente, o ranelato se apresenta como um excelente reagente para a síntese de nanopartículas de ouro com propriedades ópticas controladas.

## 2. JUSTIFICATIVA

Até agora discutiu-se muito sobre a síntese e aplicações de nanomateriais na tecnologia atual, porém pouco se foi falado sobre alguma aplicação prática de nanopartículas de ouro estabilizadas por ranelato. Neste capítulo, a força motriz que motivou este trabalho será apresentada em maiores detalhes.

### 2.1 EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO NO BRASIL

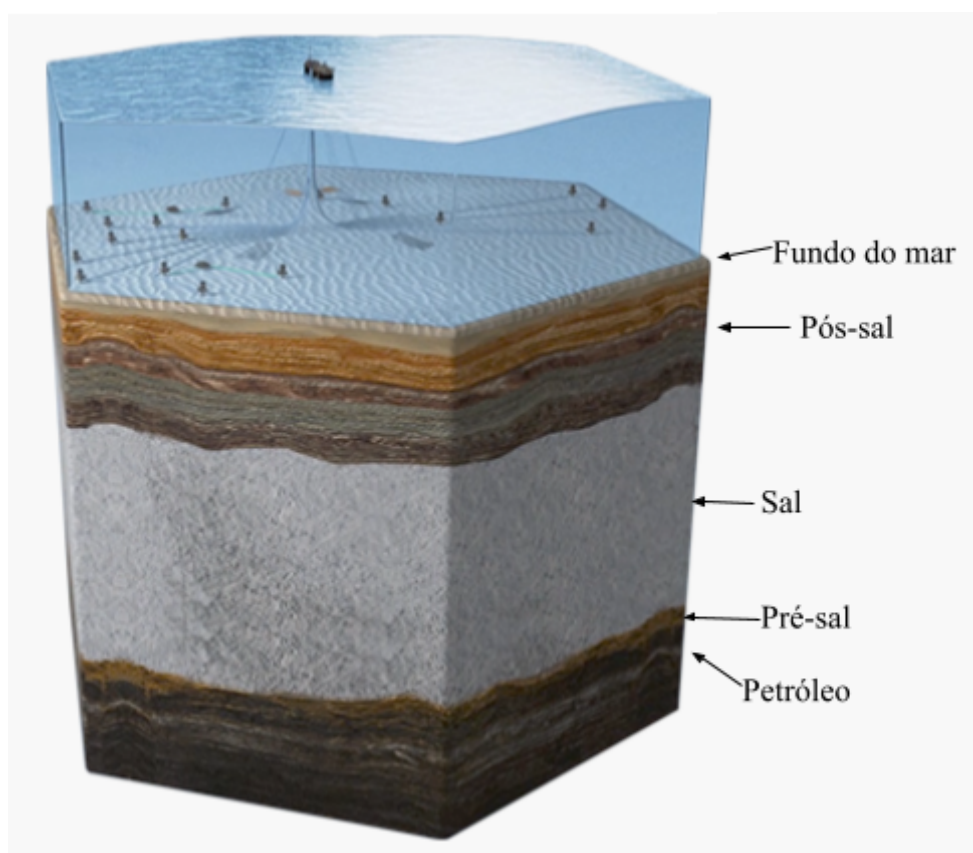
O petróleo é uma mistura de compostos, sendo majoritariamente constituído por hidrocarbonetos (de cadeias leves e pesadas, alifáticos ou aromáticos), e uma pequena quantidade de outros compostos que carregam átomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio, formado a partir da decomposição de matéria orgânica sob determinadas condições de pressão e temperatura.<sup>[71,72]</sup> Sua análise elementar revela uma composição elementar tal qual apresentada na Tabela 1.

ELEMENTO	% (M/M)
CARBONO	83,0 a 87,0
HIDROGÊNIO	11,0 a 14,0
ENXOFRE	0,06 a 8,0
NITROGÊNIO	0,11 a 1,70
OXIGÊNIO	0,10 a 2,0
METAIS (Fe, Ni, V, etc.).	Até 0,30

**Tabela 1:** Análise elementar do petróleo cru, retirado de Gomes.<sup>[71]</sup>

A presença de metais se dá principalmente com a presença de ferro, níquel, cobre, cobalto, entre outros, em sua maioria contaminam os catalisadores utilizados durante o processo de craqueamento do petróleo e encontram-se na sua forma de sais orgânicos dissolvidos na água de perfuração.<sup>[71-73]</sup>

A revolução na exploração do petróleo no Brasil se deu com a descoberta de sua presença abaixo da camada de pré-sal, a uma profundidade de aproximadamente 4 a 7 km abaixo do nível do mar, em uma faixa que se estende do litoral do Espírito Santo até Santa Catarina.<sup>[74,75]</sup> O pré-sal tem origem há uma centena de milhão de anos, com a deposição de matéria orgânica no fundo do mar misturada a rochas sedimentares, na costa brasileira, de origem principalmente carbonática. Foi devido à descoberta e subsequente exploração do petróleo de pré-sal que o Brasil se tornou um dos três maiores produtores de petróleo bruto no mundo de 2010 até hoje. Fisicamente, as camadas geológicas até chegar na faixa do petróleo se organizam seguindo a Figura 22.



**Figura 22:** Camadas do mar para exploração do petróleo, adaptado de Petrobrás.<sup>[76]</sup>

Percebe-se, portanto, uma grande presença de uma camada sólida de sal, e isso impacta tanto no processo de extração do petróleo quanto em sua qualidade.<sup>[72,73]</sup> Um dos principais ensaios para a qualificação do petróleo extraído é o teor de água e sais em sua composição. A água emulsionada no petróleo se dá por um processo natural, onde pode ocorrer um acúmulo de água na parte inferior do reservatório que é arrastada junto com a extração do óleo bruto. Essa água salina já carrega consigo uma grande quantidade de sais, de potássio, sódio, cálcio e magnésio, tendo como contra íons principais o cloreto, carbonato e

sulfato. É a presença destes contra íons que apresentam dois dos maiores danos no processo de perfuração: corrosão (cloreto) e incrustações (sulfatos e carbonatos) nas tubulações de extração.

O teor de sais encontrados no petróleo é dependente do tipo de rocha encontrada na camada de pré-sal e do reservatório, entretanto, como estas rochas são de origem carbonática na costa brasileira, suas concentrações tendem a ser altas no produto bruto, segundo a análise de sedimentos e água. Em específico em relação à incrustações, Figura 23, elas ocorrem principalmente devido à deposição de sais inorgânicos e pequenas quantidades de compostos orgânicos como parafinas. As incrustações passam a surgir uma vez que a concentração dessas substâncias ultrapassa seu limite de saturação e cristais começam a ser formados no interior dos equipamentos de extração, normalmente causados pela alteração de alguma propriedade do fluido de extração como temperatura, pH, pressão ou pela mistura de fluidos que altera a solubilidade.<sup>[77,78]</sup>



**Figura 23:** Exemplo de incrustação no interior de tubulações de petróleo, retirado de Marais.<sup>[79]</sup>

O processo de formação da incrustação é complexo e envolve fenômenos de transporte e nucleação em soluções concentradas, envolvendo questões termodinâmicas de alteração da atividade iônica acima de seu limite de saturação e questões cinéticas, de mecanismos de nucleação e crescimento de cristais. As mais comuns de serem encontradas em tubulações de petróleo são as de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, fosfato de cálcio, sulfato de bário, entre outras que não se encaixam dentro da categoria de depósitos inorgânicos alcalinos como sílica.<sup>[80]</sup>



O desafio imposto pela formação de depósitos em tubos, principalmente os de transporte de óleo e água é o aumento da pressão no tubo pela diminuição de seu diâmetro interno, enquanto o volume de fluido atravessando a seção transversal permanece o mesmo. Esta situação acaba gerando danos à estrutura, conseqüentemente diminuindo sua vida útil e aumentando os custos com remediação de tubulações e suas trocas, dependendo da extensão da incrustação encontrada nestes pontos de aumento de pressão. Por isso, monitorar seu depósito e realizar uma remediação prévia se torna mais interessante economicamente.

## 2.2 MÉTODOS ATUAIS DE PREVENÇÃO DE INCRUSTAÇÕES

Com o objetivo de impedir que incrustações sejam detectadas somente quando a recuperação de partes do equipamento seja impossibilitada, algumas formas de detecção foram desenvolvidas. Entre elas, podem-se destacar os métodos: convencionais (análise da água de produção e de sólidos suspensos); métodos eletroquímicos (eletrodo de disco rotatório, modo de cisalhamento de espessura, análises condutimétricas); sensores (fibra ótica, reflectância total atenuada, calorimétricos); ultrassom; radioativos; magnéticos; entre diversos outros.<sup>[77,81,82]</sup>

Parte do problema enfrentado atualmente é que análises convencionais e eletroquímicas, as mais comuns, são realizadas de maneira offline, ou seja, uma amostra da água de produção é coletada para ser analisada e não é possível acompanhar a evolução da deposição ou detectar pontos específicos onde a deposição é mais extensa. Por isso, análises *in-situ* têm ganhado mais expressão na última década, pois permitem a detecção mais rápida e *in loco*.

Em particular os sensores de fibra óptica já tiveram seu uso relatado na detecção e quantificação de depósitos de carbonato de cálcio.<sup>[83]</sup> Com a possibilidade de depositar as nanopartículas de ouro em sua superfície e levando em consideração as propriedades plasmônicas previamente discutidas, em teoria é possível aumentar a sensibilidade do método a ponto de detectar mínimas variações nas concentrações de sais, possivelmente diferenciando-os, e iniciar o processo de remediação (raspagem, fluxo de água sob alta pressão, moagem, dissolução por ácido)<sup>[84]</sup> o mais rápido possível, além de permitir que a melhor escolha seja feita com a menor perda monetária.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver sensores plasmônicos baseados em nanopartículas de ouro, utilizando o ranelato como agente redutor e ligante da síntese, e avaliar sua aplicação na detecção de incrustações inorgânicas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste trabalho, e como forma de direcionamento dos experimentos em laboratório, foram levantados os seguintes pontos:

1. Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro com ranelato, utilizadas como o material ativo de possíveis sensores ópticos;
2. Avaliar parâmetros de síntese e otimizar a produção das nanopartículas com tamanho e forma pertinentes ao seu uso;
3. Avaliar o comportamento das nanopartículas em suspensão na presença de íons cálcio, magnésio, sódio, potássio, entre outros;
4. Desenvolver um protocolo de quantificação de deposição dos precipitados inorgânicos, relacionando concentração de diferentes sais com a variação de propriedades físicas e ópticas;
5. Desenvolver um protocolo de imobilização de nanopartículas de ouro em superfície de vidro.

### 4. METODOLOGIA

#### 4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS POR RANELATO

Soluções de  $\text{HAuCl}_4$  ( $5,9 \times 10^{-3}$  M), ranelato de estrôncio (SrRan,  $4,0 \times 10^{-3}$  M) e ranelato de lítio (LiRan,  $4,3 \times 10^{-3}$  M) foram preparadas em balões volumétricos de 100,0 mL.

Fixando a concentração de ouro em  $0,5 \times 10^{-3}$  M, reações entre  $[\text{HAuCl}_4]:[\text{Ran}]$  foram feitas nas seguintes proporções: 8:1; 4:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:4; e 1:8. Em um erlenmeyer com

tampa, 25,0 mL da solução de ranelato (estrôncio ou lítio) em sua devida concentração foi adicionada a 25,0 mL da solução de  $\text{HAuCl}_4$   $0,5 \times 10^{-3}$  M para que a proporção fosse seguida. A solução permaneceu em agitação com agitador magnético por 1 h, à temperatura ambiente.

Todas as vidrarias foram previamente lavadas em água régia e rinsadas com água deionizada. Todas as soluções foram avolumadas utilizando água deionizada como solvente. As sínteses realizadas para explorar a faixa de proporção proposta encontram-se na Tabela 2. Uma vez que o produto foi propriamente caracterizado e sua estabilidade definida, a síntese de maior interesse foi repetida em triplicata para analisar sua reprodutibilidade.

Síntese	[HAuCl <sub>4</sub> ]:[Ran]	[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	[Ran] (mM)	Contraion Ranelato
1	1:8	0,5	4,0	Sr
2	1:8	0,5	4,0	Li
3	1:1	0,5	0,5	Sr
4	1:1	0,5	0,5	Li
5	8:1	0,5	0,0625	Sr
6	8:1	0,5	0,0625	Li
7	8:1	1,0	0,125	Sr
8	8:1	1,0	0,125	Li
9	1:4	0,5	2,0	Sr
10	1:4	0,5	2,0	Li
11	1:2	0,5	1,0	Sr
12	1:2	0,5	1,0	Li
13	2:1	0,5	0,25	Sr
14	2:1	0,5	0,25	Li
15	4:1	0,5	0,125	Sr
16	4:1	0,5	0,125	Li
17	8:1	0,5	0,0625	Sr
18	8:1	0,5	0,0625	Li
17A	8:1	0,5	0,0625	Sr
18A	8:1	0,5	0,0625	Li

**Tabela 2:** Condições experimentais de síntese. As sínteses 17A e 18A tiveram seu pH final ajustado de 3 para 5.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO

Ao final das sínteses, as soluções obtidas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis em comprimento de onda único em 535 nm<sup>[70]</sup> e resolução de 1 nm, utilizando o espectrofotômetro da Biospectro, modelo SP-220, e de varredura, utilizando o equipamento da Ocean Optics, e tiveram seu diâmetro médio e potencial zeta medidos por espalhamento dinâmico de luz, DLS (do inglês, *dynamic light scattering*), utilizando o equipamento da

Malvern Instruments, modelo ZS-ZEN3600. A caracterização inicial das sínteses foi feita a partir de uma alíquota retirada assim que a primeira hora de reação se completou, sem passar por diluições ou sonicação. O restante das soluções foram armazenadas em frascos de vidro previamente lavados com água régia e rinsados com água deionizada para futuras análises de estabilidade e amadurecimento.

### 4.3 ACOMPANHAMENTO DE ESTABILIDADE

Antes das análises, as amostras foram submetidas a 15 minutos no sonicador a temperatura ambiente para separar qualquer agregação física que possa ter ocorrido ao longo do tempo. Após esse pré-tratamento, uma alíquota foi retirada de cada síntese da seção 4.1 e analisada em tamanho, potencial zeta, absorbância em 535 nm e espectro UV-Vis de varredura, tal qual procedimento especificado em 4.2, ao longo de 14 dias ou até agregação completa.

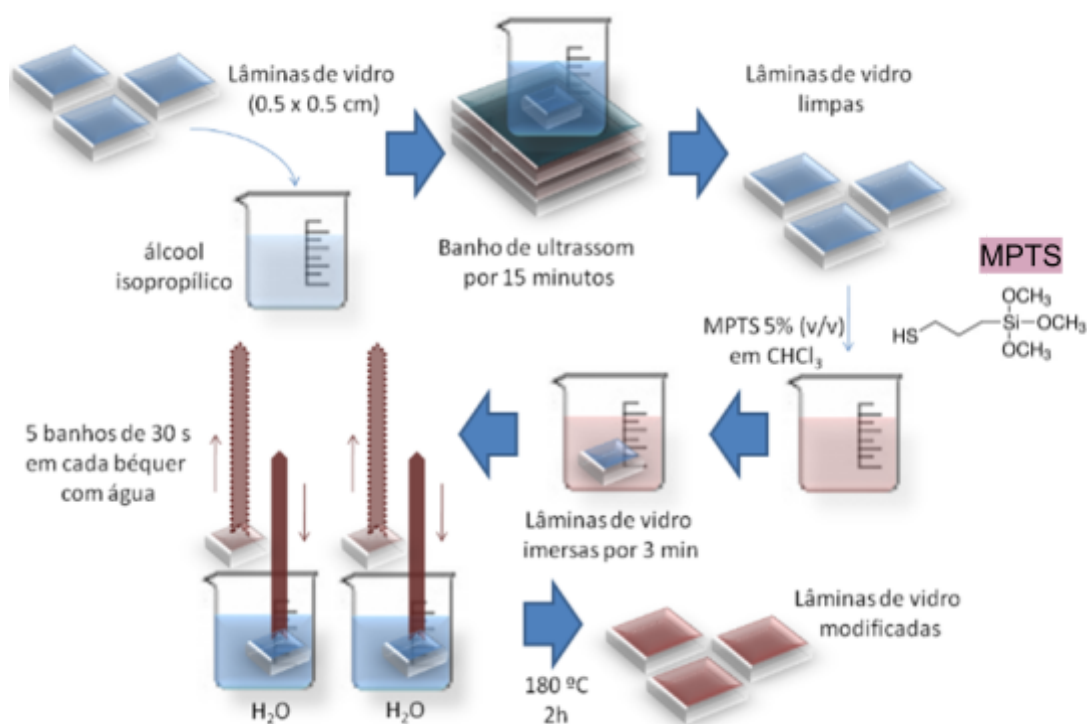
### 4.4 ENSAIOS DE AUMENTO DE SALINIDADE DO MEIO

Em um bécher de 10 mL foram adicionados 5 mL de solução da síntese 16, a qual foi escolhida pelos resultados do acompanhamento de estabilidade que serão discutidos em 5.3. O béquer foi colocado sobre um agitador magnético com uma barra magnética para realizar a agitação. soluções de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) foram preparadas em balões volumétricos de 25,00 mL nas concentrações 0,1 M e 0,01 M, a partir de uma solução mãe de 1 M preparada em balão volumétrico de 100,00 mL. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada como solvente e todas as vidrarias foram lavadas com água régia antes de seu preparo.

10  $\mu\text{L}$  da solução analisada era adicionado ao béquer contendo a suspensão de nanopartículas sob agitação, uma alíquota de 1 mL era retirada e seu tamanho médio, absorbância a 535 nm e espectro UV-Vis de varredura eram tomados, a alíquota era então devolvida ao béquer e o procedimento se repetia até observar-se precipitação e alteração de cor da solução. Há uma diferença aproximada de 5 min entre a adição de sal, visto que era o tempo gasto para realizar as medidas, portanto há uma influência de tempo de contato entre as nanopartículas e o sal em questão que deve ser considerada.

## 4.5 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS EM SÍLICA

Dez lâminas de sílica de aproximadamente 1 cm x 1 cm foram preparadas conforme o procedimento descrito na Figura 24, de autoria do professor Daniel Grasseschi. Neste procedimento, a superfície das lâminas são funcionalizadas por moléculas de MPTS (Em um béquer de 10 mL, 10 mL da suspensão de nanopartículas das proporções da síntese 16 foi adicionada e uma lâmina foi submergida nessa suspensão. O béquer foi tampado com papel alumínio e deixado em repouso até que os tempos determinados (3, 7, 14 e 21 dias) fossem alcançados. Um béquer foi feito para cada um dos tempos para minimizar a influência externa. Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água régia.



**Figura 24:** Fluxograma esquematizando a ativação da superfície de sílica para deposição das nanopartículas.

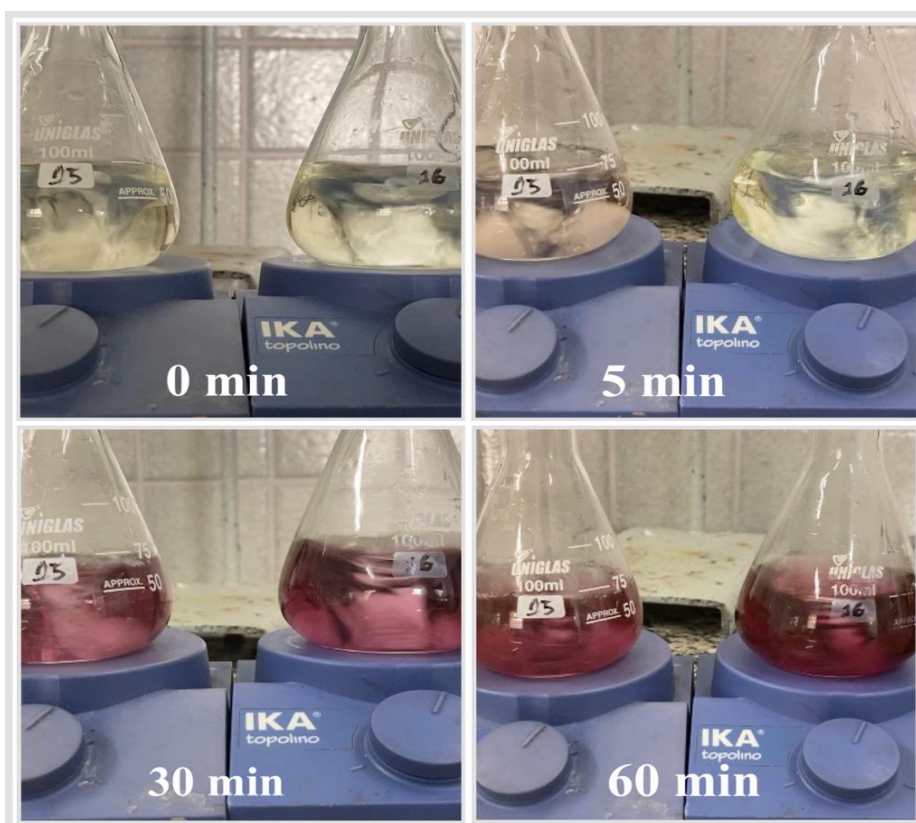
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESES

A reação de síntese foi deixada ao longo de 1 h para certificar que as nanopartículas fossem formadas e estabilizadas em solução, entretanto a alteração de cor da solução, de

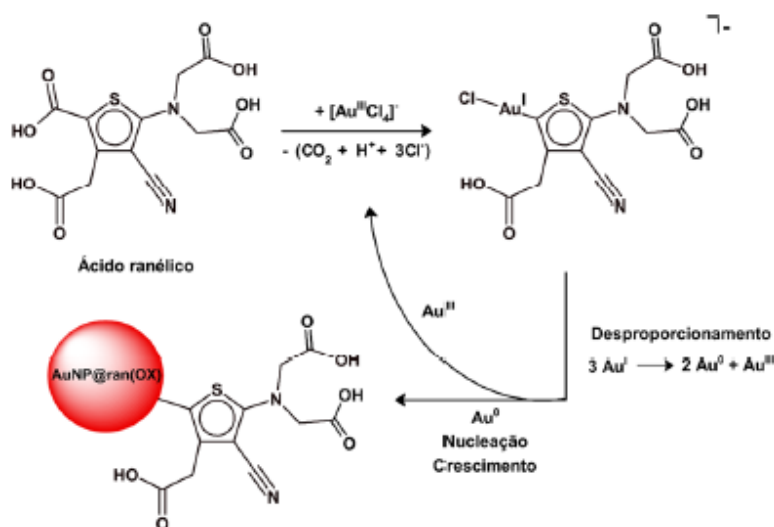
amarelo claro a um rosa intenso, pode ser vista nos primeiros 30 minutos de reação (Figura 25).

Nas proporções 1:8 e 1:4 entre ouro:anelato, não houve formação de nanopartículas dentro da cor (diâmetro) esperado visto que não houve alteração da cor inicial (0 min da Figura 25). Em todas as outras proporções, percebeu-se a alteração de cor, indicando uma necessidade de maiores proporções de ouro no meio reacional para que a reação ocorra, e as soluções foram levadas para caracterização.



**Figura 25:** Mudança de cor do meio ao longo da reação.

O mecanismo proposto por Rocha et al.<sup>[70]</sup> para a síntese envolve uma reação de desproporcionamento, iniciando-se com a descarboxilação do ranelato e redução do  $\text{Au}^{\text{III}}$  a  $\text{Au}^{\text{I}}$  e esta espécie reduzida forma um complexo com um dos carbonos do anel de tiofeno do ranelato, seguido pelo desproporcionamento do  $\text{Au}^{\text{I}}$  a  $\text{Au}^{\text{0}}$ , iniciando o crescimento da nanopartícula direcionada pelos íons ranelato. O esquema do mecanismo proposto encontra-se na Figura 26.



**Figura 26:** Mecanismo proposto para a formação de nanopartículas com ranelato, retirado de Rocha.<sup>[70]</sup>

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

Os resultados experimentais das medidas após a reação se concluir estão listados na Tabela 3. Vale ressaltar que as sínteses 1 a 8 foram feitas com caráter exploratório, abordando 3 pontos considerados primordiais: os dois extremos e o ponto central das proporções entre ouro e ranelato.

Síntese	[HAuCl <sub>4</sub> ]:[Ran]	[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	[Ran] (mM)	Contraíon Ranelato	Z-Avg. (d.nm)	Std.V	Potencial Zeta (mV)	Abs em 535 nm
1	1:8	0,5	4,0	Sr	-	-	-	-
2	1:8	0,5	4,0	Li	-	-	-	-
3	1:1	0,5	0,5	Sr	5340,7	2954,3	-	0,281
4	1:1	0,5	0,5	Li	398,7	382,3	-	0,415
5	8:1	0,5	0,0625	Sr	56,7	27,0	-	0,376
6	8:1	0,5	0,0625	Li	67,0	34,2	-	0,404
7	8:1	1,0	0,125	Sr	177,0	97,3	-	0,326
8	8:1	1,0	0,125	Li	379,3	217,3	-	0,275
9	1:4	0,5	2,0	Sr	-	-	-	-
10	1:4	0,5	2,0	Li	-	-	-	-
11	1:2	0,5	1,0	Sr	111,8	46,5	-20,1	0,192
12	1:2	0,5	1,0	Li	67,6	35,0	-26,8	0,281
13	2:1	0,5	0,25	Sr	94,7	42,2	-31,2	0,465
14	2:1	0,5	0,25	Li	108,4	43,2	-32,8	0,321
15	4:1	0,5	0,125	Sr	52,7	28,5	-13,4	0,410
16	4:1	0,5	0,125	Li	35,8	20,1	-22,3	0,838
17	8:1	0,5	0,0625	Sr	70,6	36,0	-25,2	0,410
18	8:1	0,5	0,0625	Li	66,8	33,2	-28,8	0,379
17A	8:1	0,5	0,0625	Sr	81,9	40,8	-25,4	0,383
18A	8:1	0,5	0,0625	Li	70,4	35,4	-25,3	0,333

**Tabela 3:** Medidas experimentais de diâmetro, potencial zeta e absorvância em 535 nm do material no dia 0 (dia da síntese).

Para as sínteses exploratórias, não se mediu o potencial zeta. A justificativa para as proporções 1:8 e 1:1 se encontra, respectivamente, na não formação e no diâmetro medido, que está fora da faixa procurada para se prosseguir o estudo. Já a síntese de proporção 8:1 não

foi medida visto que já se tinha em mente repeti-la posteriormente, mais próximo do estudo de estabilidade (sínteses 17 e 18).

Dentre a faixa de proporções proposta, existiram 4 sínteses que foram feitas com uma leve alteração na metodologia, estas sendo as 7, 8, 17A e 17B. Quanto às sínteses 7 e 8, houve uma alteração inicial das concentrações dos precursores como forma de observar a influência da concentração inicial no tamanho das partículas formadas. Percebe-se que, mantendo-se todos os outros parâmetros de síntese constantes, o aumento da concentração inicial tende a aumentar o tamanho das nanopartículas sintetizadas. Isso ocorre devido à supersaturação do meio: em maiores concentrações, o valor de supersaturação do meio aumenta e isso influencia, termodinamicamente e cineticamente, as etapas de nucleação e crescimento, favorecendo o aumento das taxas de nucleação e crescimento, por isso, nanopartículas sintetizadas a partir de concentrações mais altas tendem a maiores diâmetros médios finais. Quanto às sínteses 17A e 18A foi alterado seu pH final de 3 para 5, ajustando a concentração de hidroxila do meio pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) diluído. Esta alteração foi proposta como forma de analisar a influência do pH do meio na estabilidade do material sintetizado. Em pH ácido, o potencial se torna menos negativo, devido a protonação dos grupos carboxilato do ranelato, portanto o aumento de pH desprotona estes grupamentos e causa um aumento de carga e, conseqüentemente, de estabilidade.<sup>[85]</sup> Os valores obtidos em pH próximo a 3 se apresentou muito abaixo do encontrado em literatura para a síntese com ranelato e ajuste de pH até aproximadamente 9,<sup>[85]</sup> e do potencial para o método clássico de Turkevich,<sup>[86]</sup> de -50 mV e -40 mV, respectivamente.

O primeiro resultado interessante da síntese encontra-se exatamente na possibilidade da síntese de nanopartículas de ouro com ranelato de diferentes diâmetros, de 35 nm a 400 nm, apenas com a variação de proporção entre ouro e ranelato, percebendo-se, ainda, a clara influência dessa proporção no resultado final, sendo as sínteses 15 a 18 mais interessantes, possuindo diâmetros médios entre 35 e 70 nm.

Quanto ao potencial zeta, uma medida de estabilidade eletrostática das partículas em suspensão, considera-se que valores em módulo acima de 30,0 mV caracterizam as partículas como estáveis. Apenas as sínteses 13 e 14 se encaixam dentro dessa definição. Entretanto, por mais que o potencial dê indícios de sua estabilidade em suspensão, este não é o único fator que deve ser levado em consideração para a escolha da síntese otimizada: a faixa de tamanhos

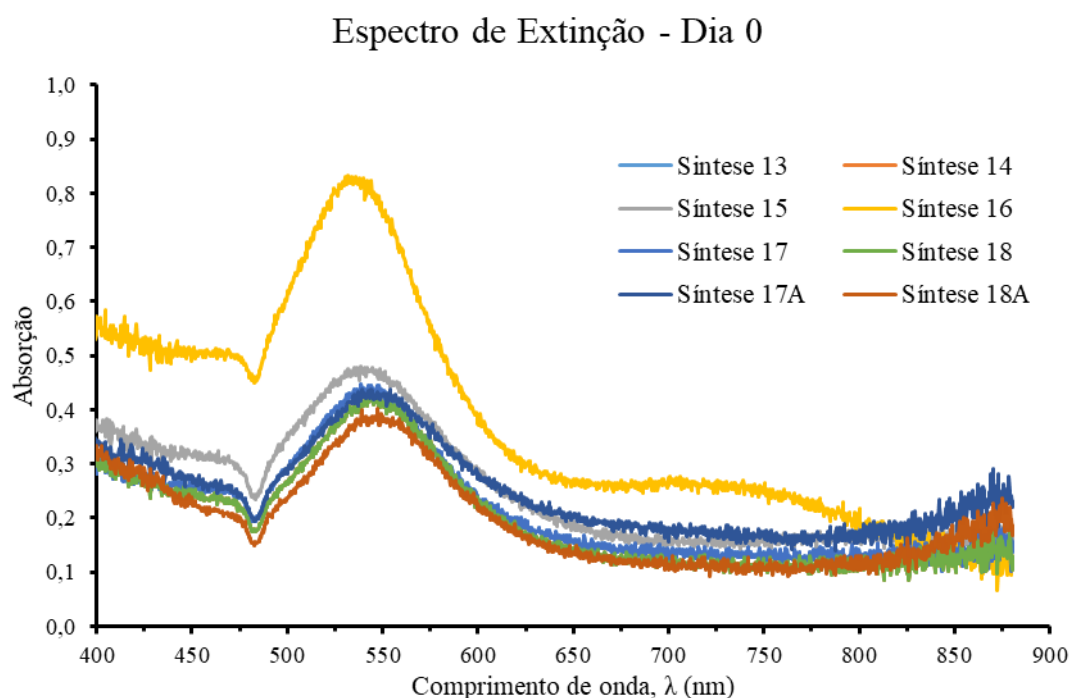


até 100 nm e o espectro de extinção, tanto a largura de banda, quanto o máximo de extinção, quanto sua intensidade, devem ser considerados.

A extinção em 535 nm (valor aproximado do comprimento de onda máximo encontrado na literatura)<sup>[70]</sup> daria uma ideia da concentração de partículas em suspensão, no decorrer de uma hora de reação, seu máximo sendo encontrado na síntese 16, indicando que essa síntese apresenta o maior rendimento.

Como um todo, é viável assumir que proporções em excesso de ouro proporcionam nanopartículas em maior número, em diâmetros de maior interesse tecnológico, e relativamente estáveis. Também observa-se um efeito do contraíon do ranelato, visto que dos 5 pares de síntese de melhores resultados, tanto de diâmetro quanto de estabilidade, excluindo aquelas que não reagiram e as sínteses exploratórias (1 a 10), 4 delas tiveram menor diâmetro médio final com o ranelato de lítio. essa observação não foi estudada mais a fundo, visto que não era o objetivo principal do trabalho, entretanto abre a possibilidade de um estudo de mecanismo reacional por cálculo computacional, por exemplo.

Por fim, espectros de extinção das nanopartículas foram retirados como uma forma de estimar o seu máximo de extinção, identificar se há uma relação entre o tamanho da nanopartícula e a largura da banda e seu pico de extinção, e se a presença de mais de um pico de extinção caracteriza a anisotropia ou apenas a presença de mais de uma população de diferente diâmetro. Os espectros de extinção das sínteses 13 a 18A encontram-se compilados da Figura 27, os espectros de varredura das sínteses 11 e 12 foram retirados com outro espectrofotômetro e apresentam muito ruído no espectro e, portanto, não seriam comparações muito fiéis, por isso foram deixados de fora. Observa-se que abaixo da região de 400 nm e acima da região de 850 nm há muito ruído e a análise se torna comprometida, entretanto não é um empecilho de análise visto que as bandas principais encontram-se na região do visível.



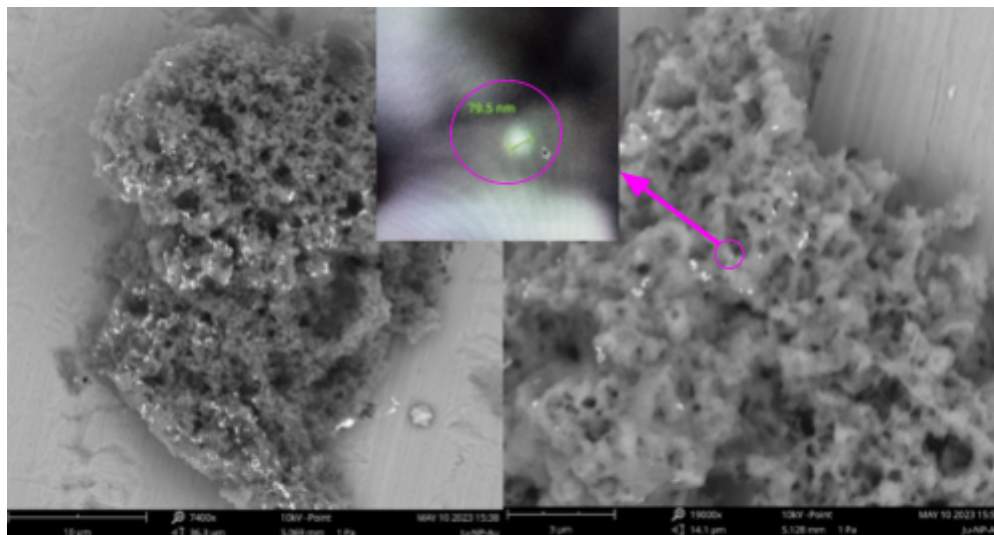
**Figura 27:** Espectros de extinção das sínteses 13 a 18A, retiradas ao fim da hora de reação.

O espectro obtido só pode ser analisado a partir de aproximadamente 475 nm, pois todos os espectros analisados apresentaram uma queda de sinal na região, de um provável problema de equipamento que se propagou em todas as análises.

O pico da principal banda de extinção encontra-se, para todas as sínteses, na região entre 525 nm e 550 nm, concordando com o encontrado em literatura, entretanto, para todas as sínteses exceto a 16, não se observa uma banda larga na região de 700 nm a 850 nm como relatado por Rocha et al.<sup>[70]</sup> Isso é uma indicação de que a anisotropia só ocorreu no caso da síntese em proporções 4:1 entre ouro e ranelato de lítio, enquanto nas outras as partículas formadas se aproximavam muito bem de uma esfera, ou que havia a presença de partículas de maior tamanho na solução.

Para confirmar a suspeita de anisotropia, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), por exemplo, deveriam ser retiradas das amostras, o que foi realizado somente para a proporção 4:1 entre ouro e ranelato de lítio, porém não da mesma síntese da qual o espectro acima foi retirado (síntese 16) mas que apresentava o mesmo comportamento de espectro de extinção, como na Figura 28. A solução utilizada não passou pelo sonicador antes do preparo de amostra e permaneceu em estoque por 4 meses, então havia algum grau de agregação no meio, mas muitas partículas isoladas ainda eram vistas mesmo que com maiores diâmetros do que os medidos inicialmente (em média 35 nm para aproximadamente

80 nm), provavelmente por um processo de envelhecimento de Ostwald, como será explicado na seção seguinte. Visualmente, foi possível perceber que as partículas sintetizadas apresentavam uma aproximação geométrica a esferas, corroborando com o resultado de um único pico no espectro de extinção.



**Figura 28:** Imagens de MEV de uma amostra de nanopartículas de ouro. No centro da imagem encontra-se um zoom de uma nanopartícula isolada junto ao seu diâmetro (79,5 nm).

A alteração de tamanho entre as sínteses podia ser vista visualmente, visto que a cor final das soluções eram diferentes, entretanto todas dentro de um tom rosa/roxo, como exemplificado na Figura 29.



**Figura 29:** Variação da cor final das sínteses em função da proporção inicial entre ouro e ranelato.

A principal variação de cor encontra-se na síntese 12, entretanto pode ser explicada por uma baixa estabilidade da solução visto que as fotos foram retiradas ao final do dia, enquanto a síntese era feita na parte da manhã. Após passar pelo sonicador, a coloração se aproximava do rosa como todas as outras.

### 5.3 ESTUDO DE ESTABILIDADE

Começaremos esta seção analisando os resultados de aumento de tamanho ao longo do tempo das sínteses 11 a 18A, com os dados compilados na Tabela 4.

Existe um aumento de tamanho médio de partícula ao longo do tempo indicando uma certa instabilidade em suspensão, entretanto algumas proporções apresentam uma agregação maior. De forma geral, as sínteses realizadas com ranelato de estrôncio apresentavam maior aumento de tamanho, reforçando a suposição de que o contraíon do redutor apresenta algum mecanismo de estabilização e controle de tamanho.

Considerando apenas a estabilidade de tamanho ao longo do tempo, a síntese 14 apresentou a menor variação de tamanho, porém, devido ao tamanho da nanopartícula formada ser superior a 100 nm com um desvio padrão na faixa de 40 nm, a faixa total de tamanho não se apresentava tão interessante assim. O mesmo argumento pode ser utilizado para a síntese 12, mesmo com um aumento de apenas 18,8% ao longo de 7 dias, a faixa de tamanho era muito larga e sua estabilidade ao longo do dia era muito baixa, necessitando ser retornada ao sonicador repetidamente. Em comparação, as nanopartículas da síntese 16, na proporção 4:1 entre ouro e ranelato, apresentavam um tamanho médio abaixo de 100 nm mesmo considerando o desvio padrão das medidas ao longo de 9 dias de análises.

Observou-se, também, que a alteração do pH final do meio foi capaz de aumentar a estabilidade das partículas, visto que as sínteses 17 e 18 apresentaram alta agregação em apenas 5 dias, observando-se formação de precipitado no fundo de seus recipientes mesmo após passagem pelo sonicador. Em comparação, as sínteses 17A e 18A se apresentaram mais estáveis e especificamente a síntese 18A demorou 3 dias a mais para alcançar o mesmo tamanho de partícula que a síntese 18 alcançou antes de precipitar. As constatações indicam que há influência do pH na estabilidade das nanopartículas formadas, não sendo um parâmetro que deve ser controlado apenas durante a reação (equilíbrio de espécies oxidadas/reduzidas).

<b>Síntese 11</b>			<b>Síntese 12</b>		
<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>	<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>
0	97	47	0	68	35
4	100	48	4	77	37
5	116	65	5	80	38
7	113	52	7	80	38
Aumento % de tamanho = 15			Aumento % de tamanho = 19		
<b>Síntese 13</b>			<b>Síntese 14</b>		
<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>	<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>
0	95	42	0	108	43
1	97	43	1	108	41
3	106	48	3	110	44
6	114	49	6	108	42
7	151	77	7	109	43
9	139	56	9	111	45
Aumento % de tamanho = 46			Aumento % de tamanho = 2		
<b>Síntese 15</b>			<b>Síntese 16</b>		
<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>	<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>
0	53	29	0	36	20
1	66	33	1	40	22
2	77	38	2	39	22
6	77	38	6	39	22
7	83	41	7	42	24
8	88	44	8	42	23
9	94	48	9	44	24
Aumento % de tamanho = 78,5			Aumento % de tamanho = 22,7		
<b>Síntese 17</b>			<b>Síntese 18</b>		
<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>	<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>
0	71	36	0	67	33
1	113	62	1	79	39
5	431	307	5	109	60
Aumento % de tamanho = 511			Aumento % de tamanho = 63		
<b>Síntese 17A</b>			<b>Síntese 18A</b>		
<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>	<b>Dia</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>S.Dev (nm)</b>
0	82	41	0	70	35
1	87	43	1	75	37
5	93	48	5	76	35
6	100	55	6	81	38
7	201	108	7	90	42
8	155	93	8	103	48
Aumento % de tamanho = 89			Aumento % de tamanho = 47		

**Tabela 4:** Dados de diâmetro de nanopartículas ao longo do tempo de análise.

A escolha da síntese a ser utilizada para estudos de agregação forçada por aumento da força iônica não pode ser feita apenas pela constância de apenas um dos parâmetros e, por isso, o acompanhamento ao longo do tempo também foi realizado para potencial zeta (Tabela 5), absorvância em 535 nm (Tabela 6) e UV-Vis de varredura (Figuras 30 a 33).

Síntese 11			Síntese 12		
Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)	Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)
0	-20	0	0	-27	0
4	-19	1	4	-25	1
5	0	0	5	0	0
7	-20	0	7	-27	0
Variação % de potencial = 0			Variação % de potencial = -0		
Síntese 13			Síntese 14		
Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)	Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)
0	-31	0	0	-33	0
1	-32	1	1	-42	0
3	-10	1	3	-38	3
6	-28	1	6	-40	1
7	-27	0	7	-33	1
9	-28	0	9	-33	2
Variação % de potencial = 9			Variação % de potencial = 0		
Síntese 15			Síntese 16		
Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)	Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)
0	-13	1	0	-22	1
1	0	0	1	0	0
2	-23	0	2	-27	0
6	-19	1	6	-15	5
7	14	1	7	-19	1
8	16	0	8	-19	0
9	17	1	9	-17	1
Variação % de potencial = 223			Variação % de potencial = 25		
Síntese 17			Síntese 18		
Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)	Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)
0	-25	1	0	-29	2
1	-26	1	1	-25	1
5	-	-	5	-	-
Variação % de potencial = -5			Variação % de potencial = 12		
Síntese 17A			Síntese 18A		
Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)	Dia	Potencial Zeta (mV)	Std.V (mV)
0	-25	1	0	-25	1
1	-26	1	1	-23	0
5	0	1	5	-23	1
6	-23	2	6	-17	1
7	-16	3	7	-14	1
8	-28	2	8	-14	0
Variação % de potencial = -9			Variação % de potencial = 45		

**Tabela 5:** Dados de potencial zeta de nanopartículas ao longo do tempo de análise.

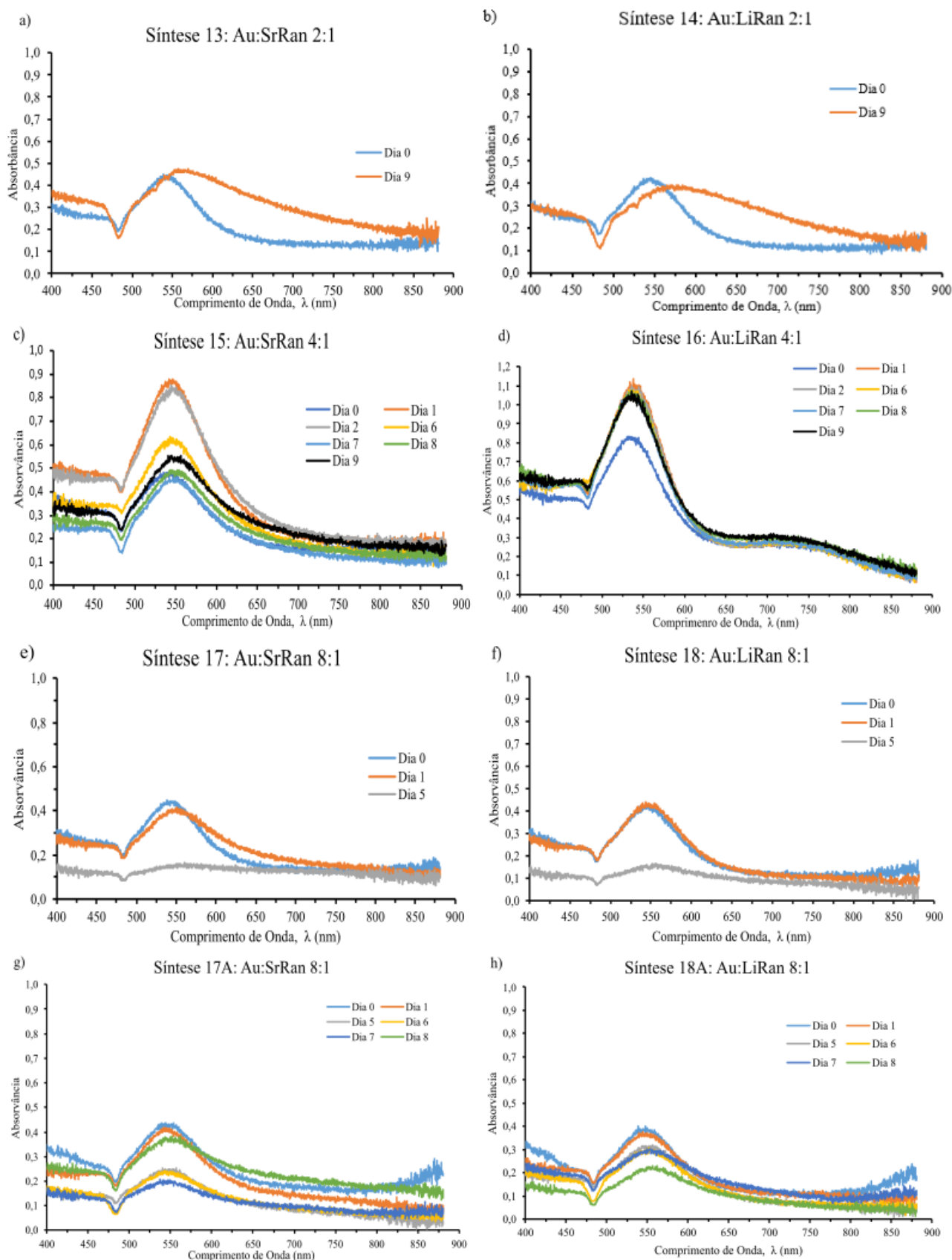
Síntese	Dia 0	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5	Dia 6	Dia 7	Dia 8	Dia 9
11	0,192	-	-	-	0,121	0,158	-	0,142	-	-
12	0,281	-	-	-	0,255	0,260	-	0,285	-	-
13	0,465	0,389	-	0,378	-	-	0,373	0,413	-	0,383
14	0,321	0,310	-	0,306	-	-	0,290	0,317	-	0,311
15	0,410	0,809	-	0,808	-	-	-	0,580	0,422	0,438
16	0,838	1,062	-	1,068	-	-	-	1,022	1,014	1,007
17	0,410	0,400	-	-	-	0,074	-	-	-	-
18	0,379	0,424	-	-	-	0,092	-	-	-	-
17A	0,383	0,421	-	-	-	0,303	0,387	0,365	0,322	-
18A	0,333	0,368	-	-	-	0,254	0,248	0,221	0,190	-

**Tabela 6:** Dados de absorvância de nanopartículas em 535 nm ao longo do tempo de análise.

Analisando os dados de potencial zeta foi possível obter apenas uma síntese que se mantivesse acima do módulo de 30 mV, indicação padrão de estabilidade, o que confere com o pequeno aumento de tamanho observado para a síntese 14 ao longo do tempo (variação de apenas 2,1%). Quanto à síntese 16, um dos melhores resultados ainda analisando apenas a evolução de tamanho, o valor de potencial apresentou um aumento de 25,1% no decorrer de 9 dias e, em nenhum momento, alcançou o padronizado como estável.

Em sequência, os resultados de absorvância em 535 nm apresentam seu maior valor na síntese 16, resultado concomitante com a análise visual, visto que foi a síntese que apresentou a coloração mais intensa e com a menor diminuição deste parâmetro qualitativo ao longo do tempo, não apresentando precipitações ao final. Outro resultado de grande interesse encontra-se no aumento da absorvância entre o dia 0 e o dia 1, na maioria das sínteses onde esses dois dias em particular foram avaliados. Tal resultado pode ser um indício de que 1 h de reação não seja o suficiente para que a nanopartícula alcance sua maturidade e que o tempo ao longo de 24 h seja necessário para sua estabilidade final. Uma hipótese para explicar o comportamento encontra-se no fenômeno de envelhecimento de Ostwald, onde as partículas menores (mais solúveis) são incorporadas às partículas maiores, em um processo de cinética mais lenta. Para melhor compreensão dessa cinética, entretanto, experimentos voltados para a influência do tempo de síntese nas propriedades finais deveriam ser conduzidos.

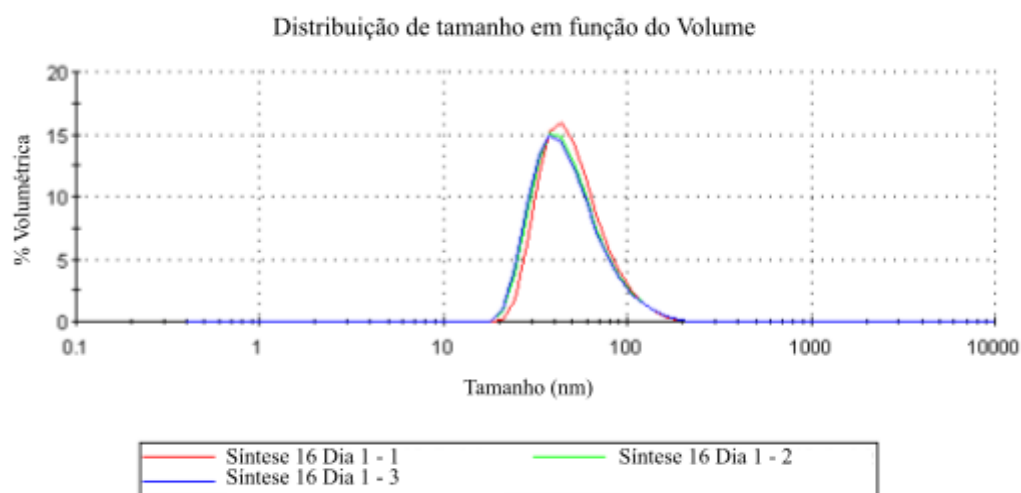
Por fim, abaixo encontram-se os espectros de UV-Vis das sínteses 13 a 18A ao longo do tempo (Figuras 30).



**Figura 30:** Evolução do espectro de extinção para sínteses de proporções 2:1, 4:1, 8:1 entre ouro e ranelato de estrôncio (a, c, e, g) e lítio (b, d, f, h).



Com o estudo de evolução do espectro com o tempo, percebe-se clara influência do tempo de armazenamento na largura da banda e no deslocamento do pico em função da proporção. Em uma análise puramente visual, as nanopartículas da síntese 16 se apresentaram como as mais estáveis ao longo de 9 dias. Tal conclusão é retirada analisando a alteração do espectro: observa-se uma modificação do espectro entre o dia 0 e o dia 1, que pode ser atribuído a continuidade do amadurecimento do produto e indica a necessidade de um acompanhamento de cinética de reação para estabelecer a otimização do tempo de síntese, e uma variação muito pequena entre o dia 1 e o dia 9, indicando estabilidade, que não é vista em nenhuma das outras análises. Esta também é a única síntese que apresenta o comportamento relatado por Rocha et al.,<sup>[70]</sup> onde há uma segunda banda de extinção na região entre 700 nm e 850 nm, um indicador de partículas anisotrópicas ou da presença de partículas de maior diâmetro, que como demonstrados pela Figura 31, não é o caso para uma replicata da síntese nas condições do ponto 16. A distribuição de tamanhos foi retirada no dia seguinte ao da síntese (dia 1).



**Figura 31:** Distribuição de tamanho de nanopartículas por volume no dia 1 da síntese 16.

Em outros espectros percebe-se claramente ou a diminuição de extinção ou a mudança da forma da banda, devido a seu alargamento e deslocamento de máximo, ambos indicando um agreamento não resolvido apenas pelo sonicador.

Com todas as análises realizadas e levando em consideração todos os resultados de estabilidade, a síntese 16, de condições 4:1 entre ouro e ranelato de lítio, foi considerada a mais estável para a continuidade de testes de agregação por aumento de salinidade, por dar mais tempo ao analista para realizá-las sem precisar refazer a síntese.

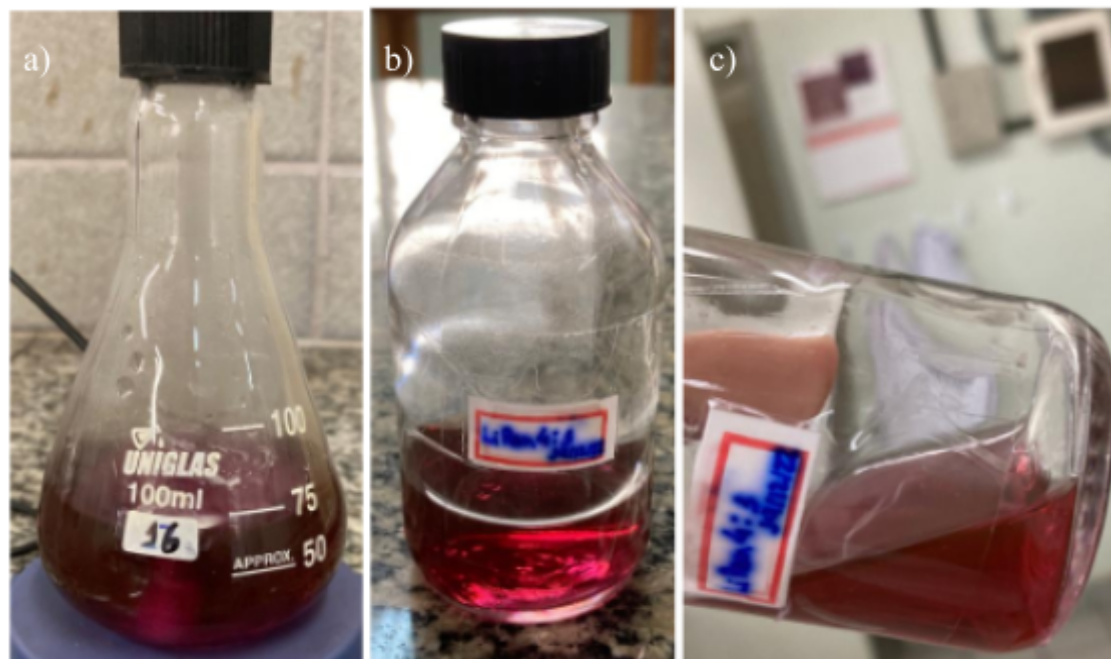
Como forma de testar a reprodutibilidade das condições da síntese 16, uma duplicata foi realizada e seus resultados comparados ao teste. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

<b>Propriedade</b>	<b>Síntese 16</b>	<b>Síntese 16.1</b>	<b>Síntese 16.2</b>
Diâmetro Médio (nm)	36	47	34
Desv. Padrão (nm)	20	25	19
Potencial Zeta (mV)	-22	-36	-21
Abs em 535 nm	0,838	0,718	0,861

**Tabela 7:** Resultados da triplicata realizada sob as condições de 4:1 entre ouro e ranelato de lítio.

Realizando testes estatísticos de hipótese para o caso onde a variância é igual (visto que o diâmetro é uma média entre três medidas realizadas pelo equipamento), pelas análises de F-Snedecor e Teste t para valores críticos de 19,00 e 4,30, respectivamente, com 95% de confiança. Realizou-se as análises considerando as três medidas que dão o diâmetro médio exposto na Tabela 7 e comparou-se os valores calculados com os limites críticos, considerando-se os pares 16 e 16.1, 16 e 16.2 e 16.1 e 16.2. Todos os valores calculados encontram-se abaixo do crítico, indicando não haver diferença entre as médias de tamanho e seus respectivos desvios padrão. Portanto, a síntese em questão de tamanho é reprodutível.

Para o potencial zeta e para a absorbância, utilizou-se apenas um teste t para encontrar o intervalo de confiança de 90% entre as medidas, devolvendo valores de  $-26,4 \text{ mV} \pm 8,5 \text{ mV}$  para potencial zeta e  $0,806 \pm 0,078$  para absorbância. A síntese 16.2, inclusive, apresentou alta estabilidade, não apresentando precipitações ou deposições nas paredes do frasco mesmo depois de 4 meses de armazenamento (Figura 32).



**Figura 32:** Alteração de cor da síntese em proporções 4:1 ouro e ranelato de lítio após a) 1 hora, b) 3 meses, c) 4 meses.

#### 5.4 AUMENTO DE SALINIDADE

A diferenciação entre os sais utilizados se deu como forma de analisar a influência do tamanho do cátion ( $Ba^{2+}$  x  $Ca^{2+}$ ) e da carga entre cátions de tamanhos parecidos ( $Na^{+}$  x  $Ca^{2+}$ ).

Iniciando a análise com o cloreto de sódio, o padrão de agregação e mudança do espectro de extinção encontram-se abaixo nas Tabelas 8, 9 e 10 e na Figura 33.

Volum e NaCl 1 M adicionado ( $\mu$ L)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	45,2	24,5	0	0
10	54,3	30,1	2,0	116,8
20	75,2	48,6	4,0	233,1
30	236,6	145,7	6,0	348,9
40	409,1	286,3	7,9	464,3

**Tabela 8:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de NaCl.

Volum e de NaCl 0,1 M adicionado ( $\mu$ L)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	45,2	24,5	0	0
10	53,1	30,1	0,2	11,7
20	55,8	33,7	0,4	23,3
30	58,6	36,7	0,6	34,9
40	64,2	40,5	0,8	46,4
50	72,8	44,8	1,0	57,9
60	130,6	78,0	1,2	69,4
70	245,6	147,1	1,4	80,8

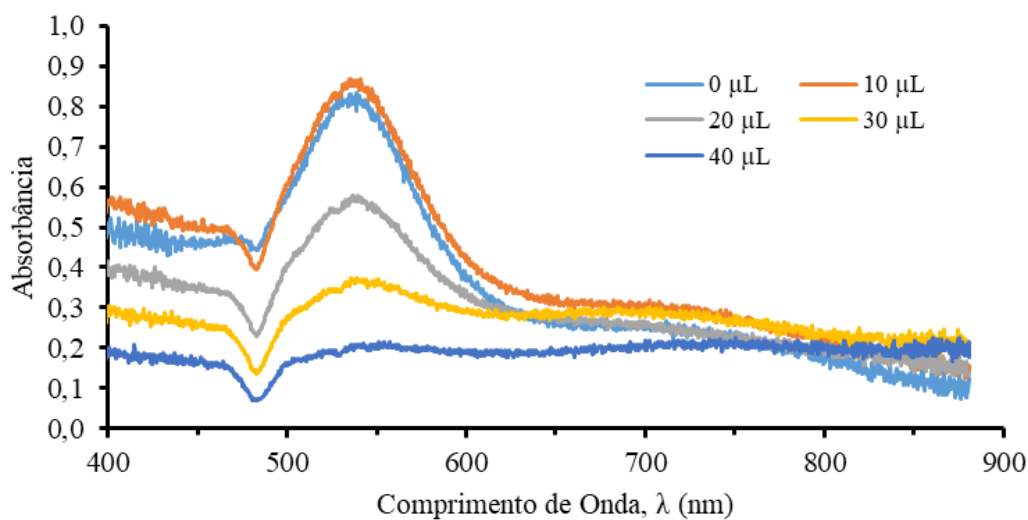
**Tabela 9:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de NaCl.

Volume de NaCl 0,01 M adicionado ( $\mu$ L)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	45,2	24,5	0	0
10	47,4	28,5	0,02	1,2
20	47,9	28,6	0,04	2,3
30	48,5	29,1	0,06	3,5
40	49,8	29,0	0,08	4,6
50	49,7	29,7	0,10	5,8
60	51,4	29,5	0,12	6,9
70	52,3	30,4	0,14	8,1
80	53,5	29,3	0,16	9,2
90	53,1	30,9	0,18	10,3
100	54,1	30,0	0,20	11,5
110	54,7	31,2	0,22	12,6
120	56,2	31,4	0,23	13,7
130	57,3	31,7	0,25	14,8
140	56,9	35,1	0,27	15,9
150	58,7	35,3	0,29	17,0
160	59,0	37,0	0,31	18,1
170	62,9	37,7	0,33	19,2
180	65,5	40,8	0,35	20,3
190	69,9	41,9	0,37	21,4
200	73,3	46,3	0,38	22,5

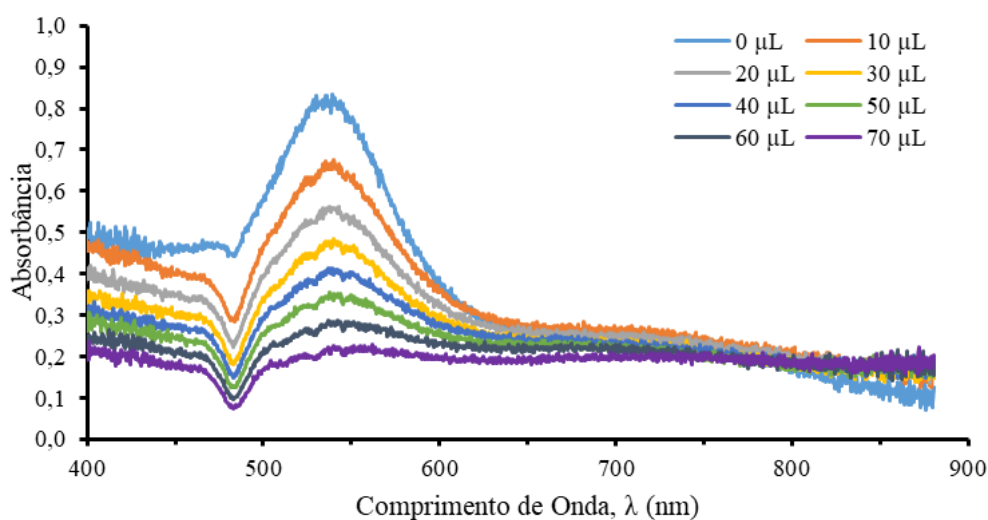
**Tabela 10:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de NaCl.

O aumento de tamanho é claro em maiores concentrações de sal, enquanto que para a concentração molar de 0,01 de NaCl, o aumento é sutil inicialmente tornando-se pronunciado com o aumento do tempo de contato entre solução e sal e a adição de sal no meio. Entretanto, a agregação ocorre, independente da concentração final de sal no meio, em extensões diferentes. A análise de tamanho de nanopartículas é mais demorada e retira a proposta inicial de uma análise *in situ* e um monitoramento *online*, visto que a nanopartícula estaria depositada em um suporte de fibra óptica, por exemplo, e propriedades de interação com a luz seriam mais interessantes nesse caso, pois não teríamos que retirar a fibra óptica para analisar diâmetro sempre que deposições fossem constatadas. Por isso, as medidas de tamanho foram realizadas apenas como forma de comprovar a agregação e acompanhar os espectros mostrados daqui em diante.

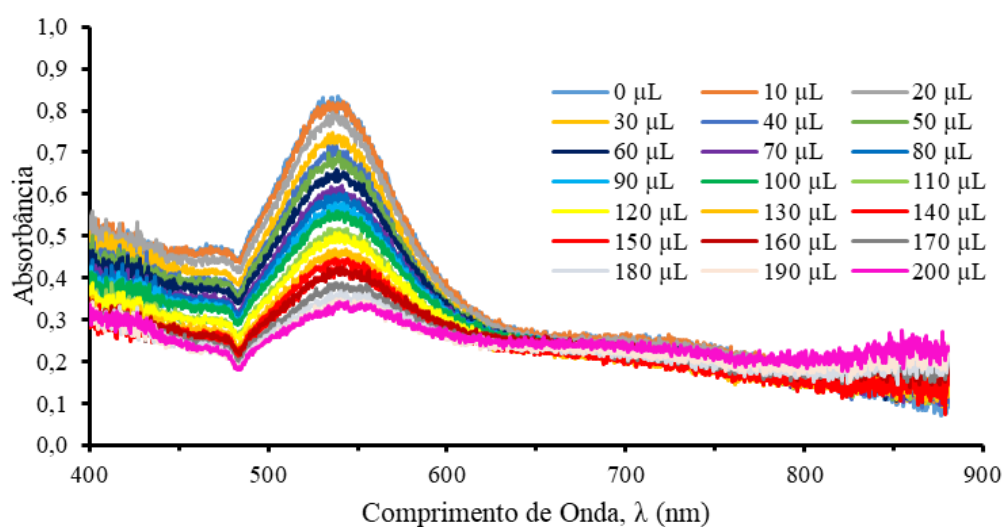
### Espectro de Extinção com adição de NaCl 1 M



### Espectro de Extinção com adição de NaCl 0,1 M



### Espectro de Extinção com adição de NaCl 0,01 M



**Figura 33:** Espectro de extinção do padrão de agregação com NaCl.

Percebe-se, portanto, uma diminuição da extinção na região de 535 nm enquanto que ao mesmo tempo surge uma banda relativamente mais larga na região de 700 nm com o aumento da concentração de sal no meio (aumento da força iônica causando agregação), em concomitância com os resultados de aumento de diâmetro expostos nas tabelas anteriores. Dessa forma, é possível, por meio do espectro Uv-Vis, analisar a presença de sais em um meio líquido, neste caso, aquoso, e o espectro retornado é diferenciável pela quantidade de sais no meio, indicando que as nanopartículas podem ser utilizadas como um sensor de detecção de sais inorgânicos por meio de acompanhamento espectrofotométrico do meio de interesse.

Uma alternativa seria analisar somente a absorvância em um comprimento de onda específico, como no caso da Tabela 11, onde para diferentes concentrações de NaCl foram medidas sua absorvância em 535 e 740 nm, além de estimado seu comprimento de onda máximo do espectro de extinção.

[NaCl] (mmol/L)	Abs 535 nm	Abs 740 nm	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	[NaCl] (mmol/L) - 2	Abs 535 nm - 2	Abs 740 nm - 2	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) - 2	[NaCl] (mmol/L) - 3	Abs 535 nm - 3	Abs 740 nm - 3	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) - 3
0	0,893	0,235	535	0	0,812	0,235	536	0,00	0,814	0,235	530
2,0	0,829	0,286	541	0,2	0,550	0,252	540	0,02	0,799	0,227	533
4,0	0,558	0,244	540	0,4	0,543	0,234	542	0,04	0,764	0,227	536
6,0	0,362	0,275	541	0,6	0,378	0,230	540	0,06	0,730	0,217	536
7,9	0,222	0,212	551	0,8	0,314	0,213	542	0,08	0,697	0,202	538
-	-	-	-	1,0	0,254	0,210	544	0,10	0,676	0,208	539
-	-	-	-	1,2	0,191	0,208	548	0,12	0,642	0,207	539
-	-	-	-	1,4	0,135	0,204	555	0,14	0,612	0,199	540
-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,588	0,208	540
-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,562	0,208	542
-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,549	0,206	544
-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,522	0,192	543
-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	0,497	0,189	542
-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	0,476	0,173	544
-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	0,452	0,193	544
-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	0,432	0,179	547
-	-	-	-	-	-	-	-	0,31	0,410	0,214	549
-	-	-	-	-	-	-	-	0,33	0,383	0,194	551
-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	0,358	0,201	550
-	-	-	-	-	-	-	-	0,37	0,334	0,196	551
-	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,310	0,211	555

**Tabela 11:** Absorbância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de NaCl.

O mesmo processo analítico foi feito para cloreto de cálcio (Tabelas 12 a 15 e Figura 34) e cloreto de bário (Tabelas 16 a 19 e Figura 35).

Volum e CaCl <sub>2</sub> 1 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	33,9	18,9	0,0	0,0
10	536,7	292,3	2,0	221,5

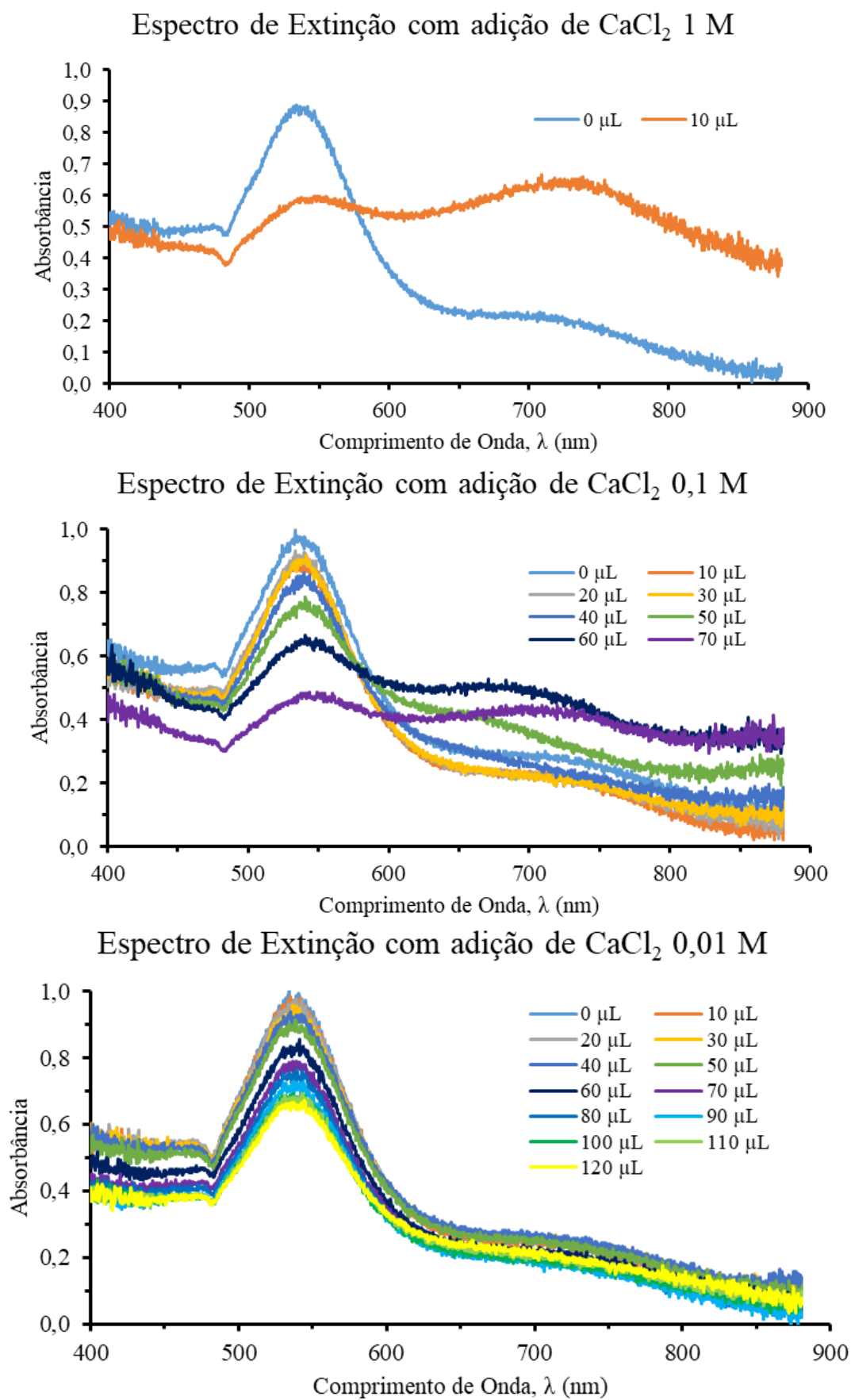
**Tabela 12:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de CaCl<sub>2</sub>.

Volum e CaCl <sub>2</sub> 0,1 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	33,9	18,7	0,0	0,0
10	36,9	20,4	0,2	22,2
20	42,8	23,5	0,4	44,2
30	43,0	27,3	0,6	66,2
40	46,1	29,5	0,8	88,1
50	62,1	36,1	1,0	109,9
60	99,3	62,7	1,2	131,6
70	165,2	98,3	1,4	153,2

**Tabela 13:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de CaCl<sub>2</sub>.

Volum e CaCl <sub>2</sub> 0,01 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	39,1	20,9	0,0	0,0
10	40,4	21,9	0,02	2,2
20	41,5	22,5	0,04	4,4
30	41,1	22,4	0,06	6,6
40	41,6	22,5	0,08	8,8
50	42,0	22,9	0,10	11,0
60	43,4	23,7	0,12	13,2
70	44,1	23,9	0,14	15,3
80	44,4	24,2	0,16	17,5
90	45,4	24,6	0,18	19,6
100	46,2	25,3	0,20	21,8
110	46,6	26,7	0,22	23,9
120	47,0	27,9	0,23	26,0

**Tabela 14:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de CaCl<sub>2</sub>.



**Figura 34:** Espectro de extinção do padrão de agregação com  $\text{CaCl}_2$ .



[CaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L)	Abs 535 nm	Abs 740 nm	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	[CaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L) - 2	Abs 535 nm - 2	Abs 740 nm - 2	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) - 2	[CaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L) - 3	Abs 535 nm - 3	Abs 740 nm - 3	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) - 3
0,0	0,861	0,184	533	0,0	0,904	0,263	533	0,00	0,981	0,225	534
2,0	0,591	0,629	549	0,2	0,874	0,201	535	0,02	0,935	0,223	536
-	-	-	-	0,4	0,876	0,193	537	0,04	0,918	0,235	539
-	-	-	-	0,6	0,843	0,200	541	0,06	0,897	0,235	539
-	-	-	-	0,8	0,790	0,214	544	0,08	0,880	0,248	542
-	-	-	-	1,0	0,695	0,291	550	0,10	0,861	0,240	543
-	-	-	-	1,2	0,562	0,436	553	0,12	0,849	0,192	544
-	-	-	-	1,4	0,415	0,401	560	0,14	0,819	0,192	541
-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,790	0,178	540
-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,763	0,158	544
-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,742	0,168	545
-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,713	0,182	545
-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	0,683	0,181	545

**Tabela 15:** Absorbância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de CaCl<sub>2</sub>.

A alteração do cátion do sal estudado alterou o padrão de agregação, o que pode ser visto, principalmente, pelo diâmetro médio medido, conforme mostrado nas Tabelas 8 a 10 e 12 a 14. Mantendo as mesmas concentrações molares em solução, visto que o volume adicionado em 5 mL de suspensão coloidal foi o mesmo, respeitando-se a mesma concentração de solução salina entre os diferentes sais de cloreto, o aumento do diâmetro apresentou resultados dependentes da concentração da solução salina. Em soluções mais concentradas (1 M), a precipitação com o cloreto de cálcio acontece quase que instantaneamente, necessitando-se apenas de 10  $\mu\text{L}$  para a agregação. Junto com este resultado, observando o espectro de extinção (Figura 37), percebe-se o deslocamento da maior banda de extinção na região próxima de 740 nm, corroborando com o deslocamento da banda plasmônica dependente do tamanho. Em contrapartida, a solução de cloreto de sódio 1 M não apresentou um aumento intenso dessa banda, apresentando-se como uma possível forma de identificar o tipo de cátion presente na deposição.

Uma explicação para essa diferença encontrada nos espectros é a forma geométrica com que as partículas se aglomeram, visto que as frequências plasmônicas são influenciadas também pela geometria. Em sais de cálcio, pode ter ocorrido uma complexação do cálcio com o ranelato que estabiliza a superfície das nanopartículas, um fenômeno não visto com o sódio, justificando um diferente padrão geométrico de agregação.

Em menores concentrações de sal (0,1 M e 0,01 M), para as mesmas concentrações molares no meio de ensaio, houve maior variação de diâmetro para o cloreto de sódio. O aumento da banda próximo de 740 nm não ocorre em nenhum ensaio com NaCl, enquanto que esta variação é encontrada para o cloreto de cálcio 1 M e 0,1 M. Para o ensaio com 0,1 M de cloreto de cálcio, a banda em 740 nm se apresenta pronunciada apenas em com maiores

adições de sal no meio, indicando que esse deslocamento é dependente tanto da concentração de cátions no meio quanto do tipo de cátion. Para o cloreto de cálcio 0,01 M, não houve aumento significativo da banda de 740 nm.

A variação das concentrações das soluções salinas se deu para ter-se menores concentrações de sal em contato com as nanopartículas e estipular-se um limite de detecção por espectrofotometria. Variações mais amplas de concentração variam mais a absorbância em 535 nm, enquanto que o fator tempo é mais influente no deslocamento do comprimento máximo de extinção. Lembrando que há um intervalo médio de 5 minutos entre cada medida, analisando a concentração de 2,0 mmol/L da solução de  $\text{CaCl}_2$  1 M, o desvio do máximo é de 16 nm, contando cinco minutos de contato entre solução salina e nanopartículas.

Em comparação, a concentração 1,4 mmol/L da solução 0,1 M (aproximadamente 35 min de contato) teve um deslocamento de 27 nm do comprimento máximo, mesmo apresentando uma concentração final mais baixa. O mesmo é visto comparando valores entre 0,1 M e 0,01 M, utilizando a concentração de 0,2 mmol/L para os dois ensaios: para 0,1 M (5 min de contato), a variação máxima foi de 2 nm, enquanto que para 0,01 M (50 min de contato), a variação foi de 21 nm. Esse comportamento indica influência da cinética de interação entre o ranelato, estabilizador de superfície com o cátion a ser detectado, muito provavelmente devido à cinética de troca do contraíon.

Observando-se os resultados obtidos dos ensaios com cloreto de bário, tal qual aconteceu com o cálcio, a banda em 740 nm foi percebida em maiores adições de sal na concentração 0,1 M e logo de início na concentração 1 M, antes da agregação se tornar tão extensa que o material deixou de interagir com a luz no visível e perder suas propriedades nanométricas de interesse. Assim como, para a concentração de 0,01 M, houve um aumento inicial da banda e subsequente diminuição.

Em questão de variação de diâmetro, quando comparado com o cloreto de cálcio, os ensaios com cloreto de bário apontam uma agregação mais rápida (com menores quantidades de sal adicionado) em todas as concentrações de sal utilizadas, indicando que o tamanho do cátion é um fator que influencia na extensão da agregação de nanopartículas no meio.

VOLUME BaCl <sub>2</sub> 1 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	43,6	24,1	0,0	0,0
10	521,2	280,2	2,0	487,6
20	1002,6	694,4	4,0	973,2
30	1278,7	1038,8	6,0	1456,9

**Tabela 16:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 1 M de BaCl<sub>2</sub>.

VOLUME BaCl <sub>2</sub> 0,1 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	43,6	24,1	0,0	0,0
10	50,4	32,5	0,2	48,8
20	75,5	48,1	0,4	97,3
30	199,3	127,8	0,6	145,7
40	362,7	247,9	0,8	193,9
50	531,8	382,2	1,0	241,9
60	700,7	507,7	1,2	289,7

**Tabela 17:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,1 M de BaCl<sub>2</sub>.

VOLUME BaCl <sub>2</sub> 0,01 M adicionado (μL)	Diâmetro Médio (nm)	Std.V (nm)	Concentração de sal (mmol/L)	Concentração de sal (mg/L)
0	43,6	24,1	0,0	0,0
10	50,4	29,3	0,02	4,9
20	54,8	31,7	0,04	9,7
30	56,5	34,9	0,06	14,6
40	46,9	27,2	0,08	19,4
50	48,8	29,8	0,10	24,2
60	50,1	32,1	0,12	29,0
70	55,1	32,0	0,14	33,7
80	58,6	37,4	0,16	38,5
90	69,4	44,8	0,18	43,2
100	187,7	121,1	0,20	47,9

**Tabela 18:** Padrão de agregação para nanopartículas 4:1 entre ouro e ranelato de lítio em 0,01 M de BaCl<sub>2</sub>.

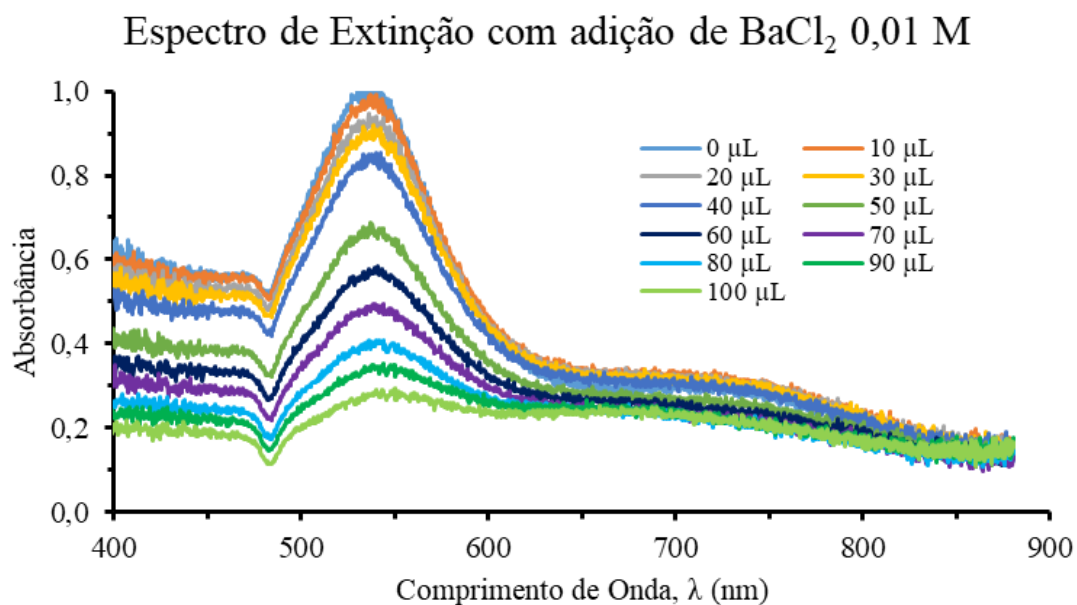
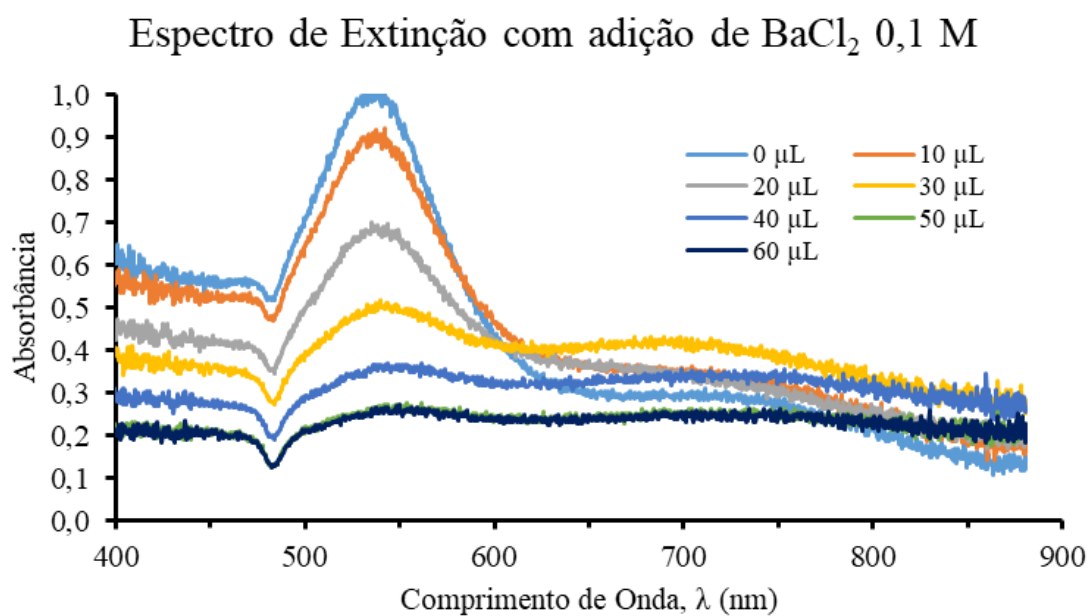
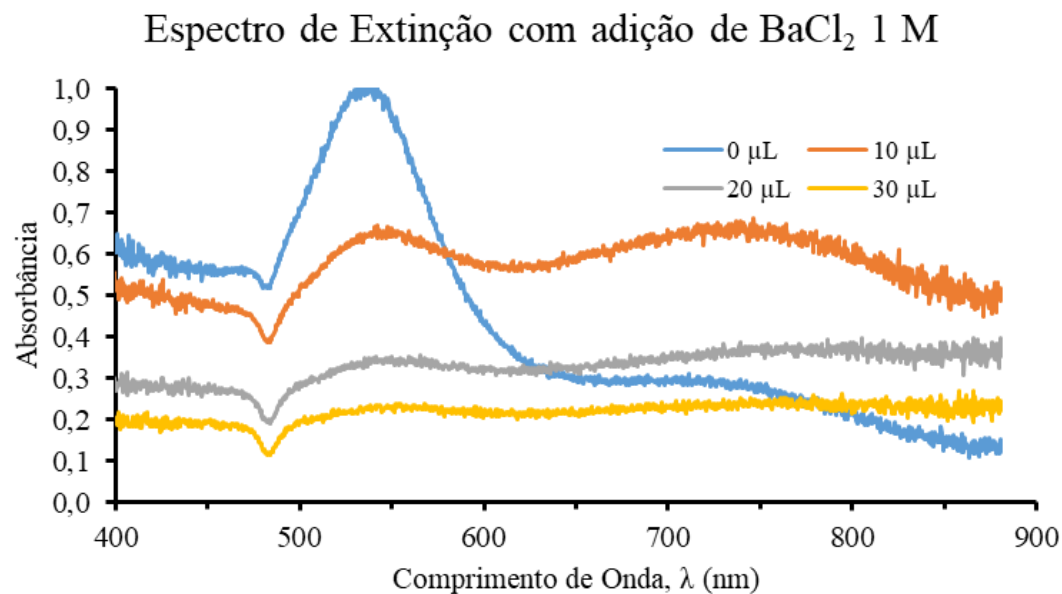


Figura 35: Espectro de extinção do padrão de agregação com  $\text{BaCl}_2$ .

[BaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L)	Abs 535 nm	Abs 740 nm	λ <sub>máx</sub> (nm)	[BaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L) - 2	Abs 535 nm - 2	Abs 740 nm - 2	λ <sub>máx</sub> (nm) - 2	[BaCl <sub>2</sub> ] (mmol/L) - 3	Abs 535 nm - 3	Abs 740 nm - 3	λ <sub>máx</sub> (nm) - 3
0,0	0,963	0,279	536	0,0	0,900	0,279	536	0,00	0,969	0,279	540
2,0	0,600	0,666	724	0,2	0,805	0,330	542	0,02	0,935	0,312	540
4,0	0,313	0,371	787	0,4	0,595	0,309	544	0,04	0,889	0,300	544
6,0	0,213	0,238	790	0,6	0,390	0,397	544	0,06	0,857	0,298	542
-	-	-	-	0,8	0,259	0,340	548	0,08	0,804	0,292	544
-	-	-	-	1,0	0,185	0,255	554	0,10	0,638	0,257	544
-	-	-	-	1,2	0,175	0,245	556	0,12	0,543	0,236	545
-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,460	0,222	548
-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,377	0,203	549
-	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,315	0,218	554
-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	0,263	0,209	554

**Tabela 19:** Absorbância em 535 e 740 nm e comprimento de onda máximo para diferentes concentrações de BaCl<sub>2</sub>.

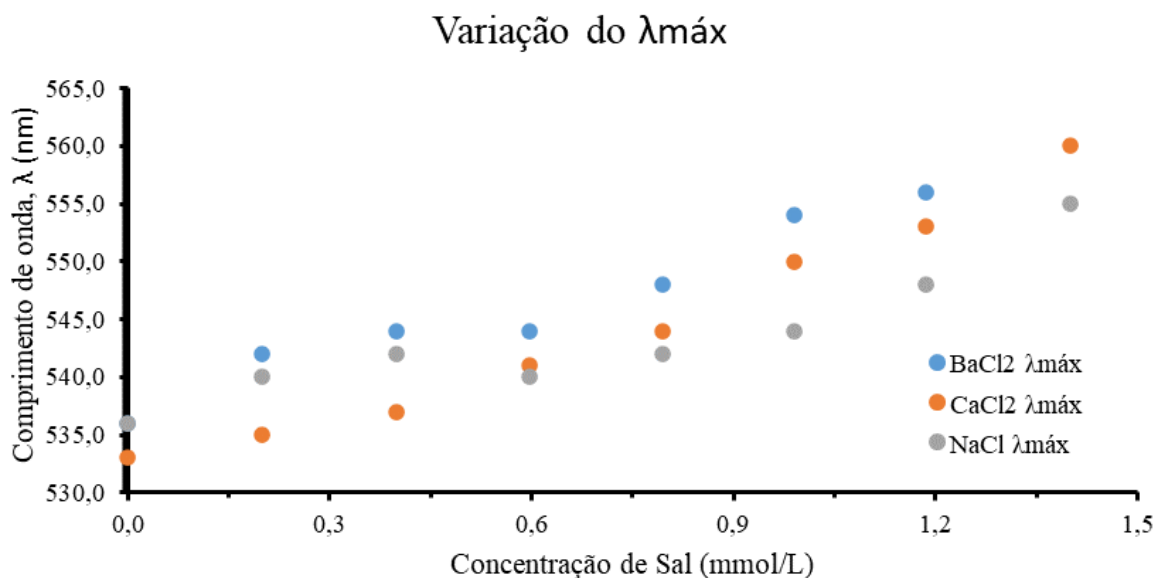
Na Figura 35, é importante ressaltar que as curvas obtidas com a adição de 50 µL e 60 µL encontram-se sobrepostas, no ensaio de 0,1 M de cloreto de bário, indicando que a saturação foi alcançada e a variação de concentração não afetaria mais o espectro.

Os espectros de extinção obtidos durante os ensaios de adição de sal apresentaram variações tanto em seus máximos de extinção quanto em suas intensidades em todas as concentrações, assim como de forma nas concentrações mais altas. Tal resultado é um indício de que as propriedades ópticas de relativa facilidade de medição podem ser utilizadas para sensoriamento, visto que apresentam uma resposta à alteração do meio químico onde estão inseridas.

A variabilidade nas respostas (o delta de variação da absorbância, o delta de deslocamento do comprimento máximo, o surgimento ou não da banda em 740 nm) entre os sais utilizados indica como o tipo de cátion (carga/tamanho) altera o tipo de resposta obtida. Uma possível explicação encontra-se exatamente no tipo de interação entre o cátion e a superfície da nanopartícula, que está estabilizada pelo ranelato.

Considerando o mecanismo proposto por Rocha et al.<sup>[70]</sup> exposto na Figura 26, alguns centros de coordenação possíveis do ranelato para os cátions são os oxigênios do ácido carboxílico ou até mesmo o enxofre do anel de tiofeno. Como cada tipo de interação apresenta uma energia diferente, o deslocamento da banda plasmônica é diferenciada em função de qual centro de coordenação é utilizado, alterando as propriedades ópticas e o padrão de agregação. Uma forma de comprovar esta teoria seria por cálculos de DFT em um sistema simplificado utilizando um cluster metálico estabilizado por moléculas de ranelato, ou experimentalmente por espectroscopia Raman.

Com os valores das Tabelas 11, 15 e 19 é possível construir gráficos de variação de propriedades ópticas em função da concentração de diferentes tipos de sais no meio, como na Figura 36 abaixo, feita com os ensaios a 0,1 M.



**Figura 36:** Variação do  $\lambda$  máximo em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu\text{L}$  de soluções 0,1 M.

Percebe-se uma variação considerável do pico ao longo do aumento de concentração, sendo possível construir uma curva de calibração, para que em função do comprimento de onda máximo obtido possamos traduzir este sinal para uma concentração molar da solução analisada. Os valores de comprimento de onda em 0,0 mM para o cloreto de sódio e para o cloreto de bário são iguais e, portanto, encontram-se sobrepostos na Figura 36. O último ponto, em 1,4 mM, não foi feito para o cloreto de bário pois a suspensão de nanopartículas já havia passado do seu limite de saturação e, visualmente, foi possível identificar a precipitação de sólido no fundo do béquer.

Esta curva obtida também indica a maior afinidade das nanopartículas a cátions divalentes, visto que o delta de variação do comprimento de onda máximo é maior nos casos do cálcio e bário em relação ao sódio, ou seja, o sensor teria uma maior sensibilidade e eficiência na detecção destes.

O mesmo tratamento foi realizado para todas as variações de absorbância a 535 nm, absorbância a 740 nm e pico máximo de extinção, em todas as concentrações (1 M, 0,1 M e 0,01 M) de todos os sais (NaCl, CaCl<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub>). Os gráficos encontram-se organizados nas Figuras 37 a 44 do Apêndice A.

O padrão visto nesses ensaios foi muito parecido ao apresentado pela Figura 36, onde as maiores variações de propriedades ópticas ocorreram com os cátions divalentes. As análises considerando a variação da concentração de sal em função da alteração das absorções em 535 nm e 740 nm, apresentaram o mesmo padrão: as absorções tendem a diminuir mais nesses comprimentos específicos nos ensaios com cálcio e bário, independente da concentração da solução salina. Entretanto, como visto nos espectros de extinção (Figuras 33, 34 e 35), o aparecimento da banda em 740 nm não é um fenômeno universal, então, por mais que haja uma variação da propriedade, ela não é a mais indicada para ser acompanhada. Desta forma, o acompanhamento do UV-Vis de amplo espectro ou da absorbância em 535 nm são análises mais interessantes, e mais fáceis, para sensoriamento.

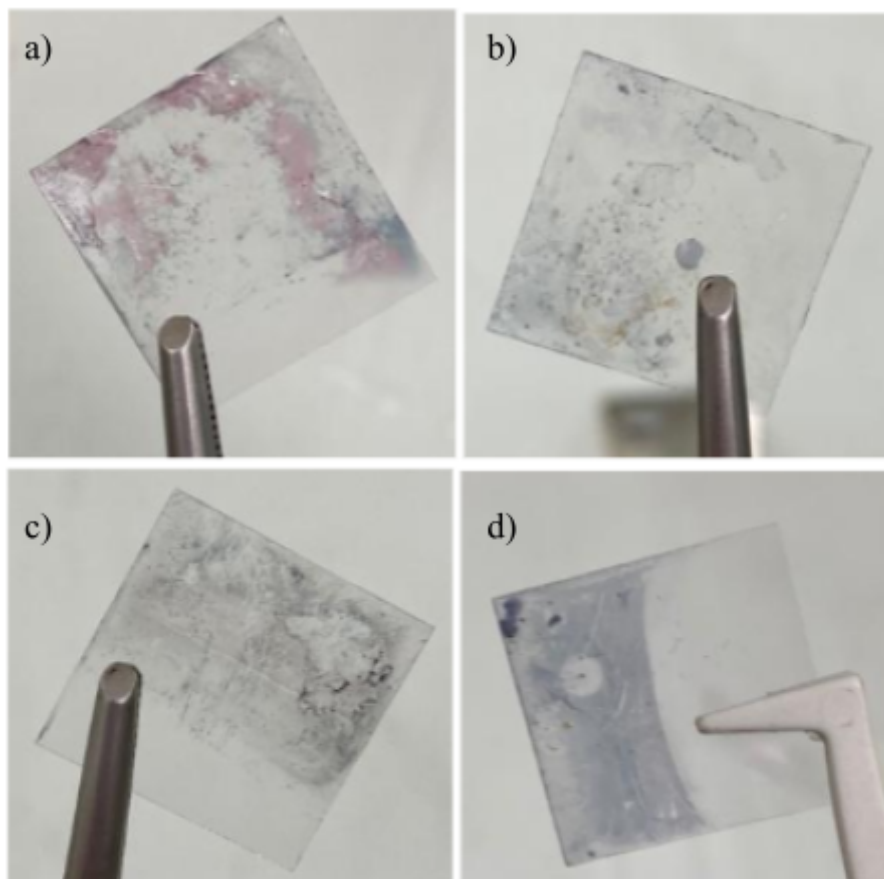
Vale ressaltar que a variação da absorbância é, também, afetada pela diluição do meio, visto que o ensaio aumenta o volume total de solução enquanto mantém-se a quantidade de nanopartículas invariável. Porém, como o ensaio que teve maior adição de sal foi o com cloreto de sódio 0,01 M e foi uma adição de apenas 0,2 mL em 5,0 mL inicial de suspensão (variação de volume de 4%), a queda de absorbância observada é, majoritariamente, devido à agregação.

Além disso, é importante notar que o ânion foi fixado para todos os ensaios de adição salina, então minimizou-se da melhor forma sua influência no aumento da força iônica do meio, para que fosse possível considerar apenas a variação das propriedades de nanopartículas em diferentes concentrações de diferentes tipos de cátions.

## 5.5 DEPOSIÇÃO EM FILME DE SÍLICA

O objetivo final da deposição em filmes de sílica encontra-se na aplicabilidade das nanopartículas fora da suspensão coloidal na construção do sensor. Para isso, aplicou-se uma deposição em sílica tentando manter o aspecto visual (cor) parecido em suspensão e no filme.

Os resultados ao longo dos 21 dias de imersão do filme de sílica na suspensão de nanopartículas encontram-se na Figura 45.



**Figura 45:** Deposição de nanopartículas em suporte de sílica ao longo de a) 3 dias, b) 7 dias, c) 14 dias e d) 21 dias.

Observa-se, inicialmente, que não houve boa ativação do suporte de sílica, visto que partes do suporte foram capazes de interagir com as nanopartículas, depositando-as na superfície, enquanto que partes não foram capazes de fazer o mesmo. Isso indica uma não homogeneidade de deposição ao longo da superfície, algo que deve ser evitado. Vale ressaltar que esta foi a primeira tentativa de ativação dos sítios do suporte de sílica e todos foram feitos durante o mesmo procedimento, portanto, a não homogeneidade pode ser explicada por um erro neste momento.

O segundo resultado obtido encontra-se na alteração de cor entre a solução e a nanopartícula depositada, de rosa para azul. Isso é um indicativo que, durante o processo de deposição, há agregação e aumento de tamanho, justamente o que se pretende evitar.

O aumento do período de contato entre a solução e o suporte aumenta a área de deposição, uma constatação feita visualmente comparando-se as imagens da Figura x de a) a d), porém a ausência de homogeneidade novamente influencia no resultado final, adicionando uma dúvida de se não foi depositada por conta da não ativação da superfície, ou se foi devido ao pouco tempo de contato.



Resultados em 3 dias indicam uma deposição na superfície ainda na coloração desejada, porém o mais correto para subseqüentes tentativas de deposição seria refazer substratos de sílica e analisar tempos até 3 dias.

## 6. CONCLUSÕES

A metodologia de síntese proposta por Rocha foi aplicada com eficácia e reprodutibilidade, obtendo-se nanopartículas sintetizadas utilizando ranelato como estabilizante e agente redutor com diâmetros médios a partir de 34 nm e alcançando até 100 nm, apenas variando a proporção entre o precursor metálico e o ranelato.

Com uma seqüência de sínteses feitas, foi possível determinar a melhor proporção de Au:ranelato para seguir na análise de aumento de salinidade, observando-se as variações de tamanho: que não agregassem naturalmente a diâmetros próximos de 100 nm e que mantivessem constantes seu potencial zeta, absorvância em 535 nm e apresentassem um espectro de extinção com pouco variabilidade, tanto em questão de diminuição da intensidade do pico quanto de seu deslocamento.

Levando em consideração todas as propriedades analisadas ao longo de 10 a 14 dias, a síntese que se apresentou mais propensa para continuação dos estudos foi a síntese 16, de proporções 4:1 entre ouro e ranelato de lítio.

Outro resultado de interesse foi a variação observada entre os resultados de síntese ao utilizar o ranelato de lítio ou estrôncio, um indicador que o contraíon do agente redutor pode ter um papel no mecanismo de redução e estabilização. Comparando-se lítio e estrôncio, pode-se levantar questões de carga do cátion ou até mesmo seu tamanho, entretanto uma análise mais específica voltada para esta influência deve ser feita para que se possa afirmar sobre este desvio observado.

Quanto aos ensaios salinos, observou-se clara influência do cátion do sal, tanto na forma da variação do espectro com a adição do sal, quanto da forma de agregação. Em geral, nos espectros de cátions divalentes, em maiores concentrações molares no meio, houve um aumento pronunciado da banda de 740 nm e sua subseqüente diminuição ao adicionar-se mais sal, até não se observar mais a presença de uma banda de extinção, um indicativo de que houve a precipitação completa das nanopartículas. Em concentrações menores, este aumento

não foi observado, entretanto a diminuição da intensidade do máximo de extinção, ainda é um indicativo dessa agregação.

Para o ensaio com o cátion monovalente, não se observa a intensificação da banda na região de 740 nm em nenhuma das concentrações utilizadas, mesmo com o apontamento de agregação medido pelo DLS. As variações no espectro podem ser, portanto, uma forma de identificar o tipo de deposição que está ocorrendo no meio.

Uma vez que os sensores propostos se baseiam em propriedades ópticas, o acompanhamento de tamanho não é o mais indicado, e portanto as variações de espectro se tornam mais interessantes.

As variações de espectro foram perceptíveis nos ensaios com todos os sais, em todas as concentrações, assim como a variação em um comprimento de onda específico, dando a possibilidade de construir uma curva de calibração com a variação de uma certa propriedade óptica em função da concentração molar de cada sal no meio. Dessa forma, por uma medida, é possível estimar a concentração. As nanopartículas, portanto, são alternativas viáveis para um sensoriamento óptico de alterações salinas no meio.

Por fim, o último experimento feito foi a deposição em filmes de sílica. 4 deposições foram feitas com diferentes tempos de interação, entretanto nenhuma teve um resultado satisfatório: a cor final da deposição se alterou de rosa a roxo, que é a cor da solução quando as nanopartículas estão agregadas. Outro problema encontrado na deposição foi a não uniformidade de filme, então novos experimentos deveriam ser conduzidos desde a preparação da superfície do filme, até os ensaios de deposição, com menores tempos de contato entre o filme e a suspensão.

Para este trabalho, não foi possível estabelecer o protocolo final de deposição das nanopartículas em filme de sílica, que seria o mesmo processo utilizado para funcionalizar a superfície da fibra óptica, substrato proposto para a criação dos sensores. Portanto, isso fica como perspectiva de um futuro projeto. Como uma forma de avaliar as alterações das interações entre o ranelato e os cátions estudados, seria de grande interesse o uso da espectroscopia Raman, o que não foi possível durante este projeto. Incluindo mais um objetivo que não foi alcançado nessa lista: o estudo da variação das propriedades ópticas das nanopartículas depositadas em sílica. Uma vez que o sensor em si não utiliza as

nanopartículas em solução, a forma como essas propriedades variam no sensor pode ser diferente de como elas variam em solução e, por isso, essa variabilidade deveria ser estudada.

## REFERÊNCIAS

- [1] BAYDA, S. et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, v. 25, n. 1, p. 112, 27 dez. 2019.
- [2] KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. *Nanoscale Materials in Chemistry*. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.
- [3] RAO, R.; ACHIM MÜLLER; CHEETHAM, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials*. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.
- [4] SHARON, M. *History of Nanotechnology : From Pre-Historic to the 21st Century*. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated, 2019.
- [5] GALIB et al. Therapeutic potentials of metals in ancient India: A review through Charaka Samhita. *Journal of Ayurveda and Integrative Medicine*, v. 2, n. 2, p. 55, 2011.
- [6] FAMÍLIA, A. M. DA R. DE et al. Charaka Samhita: A Escola De Clínica Médica Ayurvédica. Disponível em: <<https://ayurveda.com.br/charaka-samhita-a-escola-de-clinica-medica-ayurvedica/>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [7] Wootz Steel: 2.400 anos de fabricação de aço em um cadinho. Disponível em: <<https://www.greelane.com/pt/ci%C3%A1ncia-tecnologia-matem%C3%A1tica/ci%C3%A1ncias-sociais/wootz-steel-raw-material-damascus-blades-173235/>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [8] Damascus steel -- Britannica Online Encyclopedia. Disponível em: <<https://www.britannica.com/print/article/150467>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [9] Carbon nanotechnology in an 17th century Damascus sword. Disponível em: <<https://www.nationalgeographic.com/science/article/carbon-nanotechnology-in-an-17th-century-damascus-sword>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [10] Maya Blue: The sacred color pigment used by Mayans. Disponível em: <<https://www.chichenitza.com/blog/maya-blue-the-sacred-color-pigment-used-by-mayans>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [11] PÉREZ-ARANTEGUI, J. et al. Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 2, p. 442–46, 20 dez. 2004.
- [12] NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE. *Applications of Nanotechnology | National Nanotechnology Initiative*. Disponível em: <<https://www.nano.gov/about-nanotechnology/applications-nanotechnology>>. Acesso em: 4 de março. 2023.
- [13] KHAN, S. et al. A review on nanotechnology: Properties, applications, and mechanistic insights of cellular uptake mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, p. 118008, nov. 2021.
- [14] HUSSEIN, HALA. S. The state of the art of nanomaterials and its applications in energy saving. *Bulletin of the National Research Centre*, v. 47, n. 1, 23 jan. 2023.

- [15] ALSABA, M. T.; AL DUSHAISHI, M. F.; ABBAS, A. K. A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2 jan. 2020.
- [16] NILE, S. H. et al. Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives. *Nano-Micro Letters*, v. 12, n. 1, jan. 2020.
- [17] AJAYAN, P. M. *Nanocomposite science and technology*. Weinheim: Wiley-Vch ; Chichester, 2008.
- [18] YANG, P. *The chemistry of nanostructured materials*. [s.l.] New Jersey World Scientific, 2011.
- [19] THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 8 jul. 2014.
- [20] C DUPAS; LAHMANI, M.; SPRINGERLINK (ONLINE SERVICE. *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [21] TEIXEIRA, W. . S. R., PAIVA, R. DE S., LEITE, A. C. ., CORREA, J. DE S., MOREIRA, M. P., & GRASSESCHI, D. Plasmonic Nanomaterials: Part III: Formation Mechanisms and Synthesis Methods. 2021. In *SciELO Preprints*: <https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.3329>
- [22] ASHA, A. B.; NARAIN, R. Nanomaterials properties. *Polymer Science and Nanotechnology*, p. 343–359, 2020.
- [23] RAMALINGAM, G. et al. Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials. *Quantum Dots - Fundamental and Applications*, 24 jun. 2020.
- [24] 6.6: De Broglie's Matter Waves. Disponível em: <[https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University\\_Physics/Book%3A\\_University\\_Physics\\_\(OpenStax\)/University\\_Physics\\_III\\_-\\_Optics\\_and\\_Modern\\_Physics\\_\(OpenStax\)/06%3A\\_Phons\\_and\\_Matter\\_Waves/6.06%3A\\_De\\_Broglies\\_Matter\\_Waves](https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University_Physics/Book%3A_University_Physics_(OpenStax)/University_Physics_III_-_Optics_and_Modern_Physics_(OpenStax)/06%3A_Phons_and_Matter_Waves/6.06%3A_De_Broglies_Matter_Waves)>. Acesso em: 17 de março. 2023.
- [25] Shape influences the properties of nanomaterials. Disponível em: <<https://agencia.fapesp.br/shape-influences-the-properties-of-nanomaterials/30878/>>. Acesso em: 17 de março. 2023.
- [26] LAI, F.; CHEN, Y.; GUO, H. Inverse Wulff construction for surface energies of coexisting and missing surfaces of crystal particles. *Journal of Crystal Growth*, v. 508, p. 1–7, fev. 2019.
- [27] LI, Q. *Anisotropic Nanomaterials*. [s.l.] Springer, 2015.
- [28] LIU, P. et al. Surface Coordination Chemistry of Metal Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 6, p. 2122–2131, 26 jan. 2017.
- [29] XIONG, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium. *Advanced Materials*, v. 19, n. 20, p. 3385–3391, 25 set. 2007.

- [30] FAN, S. et al. Geometry effect of copper nanoparticles and nanowires on polyetheretherketone-matrix nanocomposites: Thermal conductivity, dynamic mechanical properties and wear resistance. *Composites Science and Technology*, v. 219, p. 109224, mar. 2022.
- [31] ZIJLSTRA, P. *et al.*, *Nature Lett*, 2009, 459, 410-413.
- [32] MAYEEN, A. et al. Morphological Characterization of Nanomaterials. *Characterization of Nanomaterials*, p. 335–364, 2018.
- [33] KUNC, F. et al. Surface chemistry of metal oxide nanoparticles: NMR and TGA quantification. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 414, n. 15, p. 4409–4425, 2 mar. 2022.
- [34] Synergetic Crystallography 101. Disponível em: <<http://www.4dsolutions.net/ocn/xtals101.html>>. Acesso em: 25 de março. 2023.
- [35] SONG, T. et al. A review of the role and mechanism of surfactants in the morphology control of metal nanoparticles. *Nanoscale*, v. 13, n. 7, p. 3895–3910, 2021.
- [36] BAKSHI, M. S. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Crystal Growth & Design*, v. 16, n. 2, p. 1104–1133, 30 dez. 2015.
- [37] THIRY, J. *Surface Modification Of Polymers*. [s.l: s.n.].
- [38] THIRUPPATHI, R. et al. Nanoparticle Functionalization and Its Potentials for Molecular Imaging. *Advanced Science*, v. 4, n. 3, p. 1600279, 16 dez. 2016.
- [39] SANITÀ, G.; CARRESE, B.; LAMBERTI, A. Nanoparticle Surface Functionalization: How to Improve Biocompatibility and Cellular Internalization. *Frontiers in Molecular Biosciences*, v. 7, 26 nov. 2020.
- [40] Potencial Zeta. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/measurement-type/zeta-potential>>. Acesso em: 27 de março. 2023.
- [41] GHOSH, C. K. Quantum Effect on Properties of Nanomaterials. *Introduction to Nano*, p. 73–111, 2015.
- [42] MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 6, p. 3828–3857, 8 jun. 2011.
- [43] FONSACA, J. E. S. et al. Surface Plasmon Resonance Platforms for Chemical and Bio-Sensing. *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, p. 316–353, 2023.
- [44] MAIER, S. A.; SPRINGERLINK (ONLINE SERVICE). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, Ny: Springer Us, 2007.
- [45] GRASSESCHI, D.; DOS SANTOS, D. NANOMATERIAIS PLASMÔNICOS: PARTE I. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA DE NANOPARTÍCULAS E SUA RELAÇÃO COM O EFEITO SERS. *Química Nova*, 2020.
- [46] GRASSESCHI, Daniel. Uma abordagem fundamental sobre nanopartículas de ouro. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015

- [47] PATIL, T. et al. Gold Nanoparticles: Synthesis Methods, Functionalization and Biological Applications. *Journal of Cluster Science*, 4 jun. 2022.
- [48] DARUICH DE SOUZA, C.; RIBEIRO NOGUEIRA, B.; ROSTELATO, M. E. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 798, p. 714–740, ago. 2019.
- [49] HAMMAMI, I. et al. Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. *Journal of King Saud University - Science*, v. 33, n. 7, p. 101560, 1 out. 2021.
- [50] AKINTELU, S. A.; OLUGBEKO, S. C.; FOLORUNSO, A. S. A review on synthesis, optimization, characterization and antibacterial application of gold nanoparticles synthesized from plants. *International Nano Letters*, v. 10, n. 4, p. 237–248, 24 out. 2020.
- [51] Os Metais Mais Caros para fazer Negociações em 2023. Disponível em: <<https://pt.fxssi.com/os-metais-mais-caros-para-fazer-negociacoes>>. Acesso em: 1 de abril. 2023.
- [52] Ouro - Tabela Periódica e Propriedades Atômicas. Disponível em: <<https://material-properties.org/pt-br/ouro-tabela-periodica-propriedades-atomicas/>>. Acesso em: 1 de abril. 2023.
- [53] BAI, X. et al. The Basic Properties of Gold Nanoparticles and their Applications in Tumor Diagnosis and Treatment. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 7, p. 2480, 1 jan. 2020.
- [54] Gold Nanoparticles: Properties and Applications. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/gold-nanoparticles?&msclkid=1073d3e2587712bc3e1b7c088da40e3&utm\\_source=bing&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=all%20substances\\_dsa\\_WW\\_\(bing%20ebizpfs\)&utm\\_term=product%20aldrich%20&utm\\_content=all%20substances&gclid=1073d3e2587712bc3e1b7c088da40e3&gclidsrc=3p.ds](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/gold-nanoparticles?&msclkid=1073d3e2587712bc3e1b7c088da40e3&utm_source=bing&utm_medium=cpc&utm_campaign=all%20substances_dsa_WW_(bing%20ebizpfs)&utm_term=product%20aldrich%20&utm_content=all%20substances&gclid=1073d3e2587712bc3e1b7c088da40e3&gclidsrc=3p.ds)>. Acesso em: 1 de abril. 2023.
- [55] Introduction to Gold Nanoparticle Characterization. Disponível em: <<https://www.cytodiagnosics.com/pages/introduction-to-gold-nanoparticle-characterization>>. Acesso em: 1 de abril. 2023.
- [56] TOMA, H. E. et al. The coordination chemistry at gold nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 7, p. 1158–1176, 2010.
- [57] FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, v. 26, n. 2, p. 163–166, maio 1974.
- [58] Espectroscopia Raman | LACAPC. Disponível em: <<https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>>. Acesso em: 2 de abril. 2023.
- [59] STROSKI, P. N. O que é espectroscopia Raman? Disponível em: <<https://www.electricalibrary.com/2021/03/20/o-que-e-espectroscopia-raman/>>. Acesso em: 2 de abril. 2023.
- [60] HASHEMKHANI SHAHNAZARI, G.; DARVISH GANJI, M. Understanding structural and molecular properties of complexes of nucleobases and Au<sub>13</sub> golden nanocluster by DFT calculations and DFT-MD simulation. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, 11 jan. 2021.

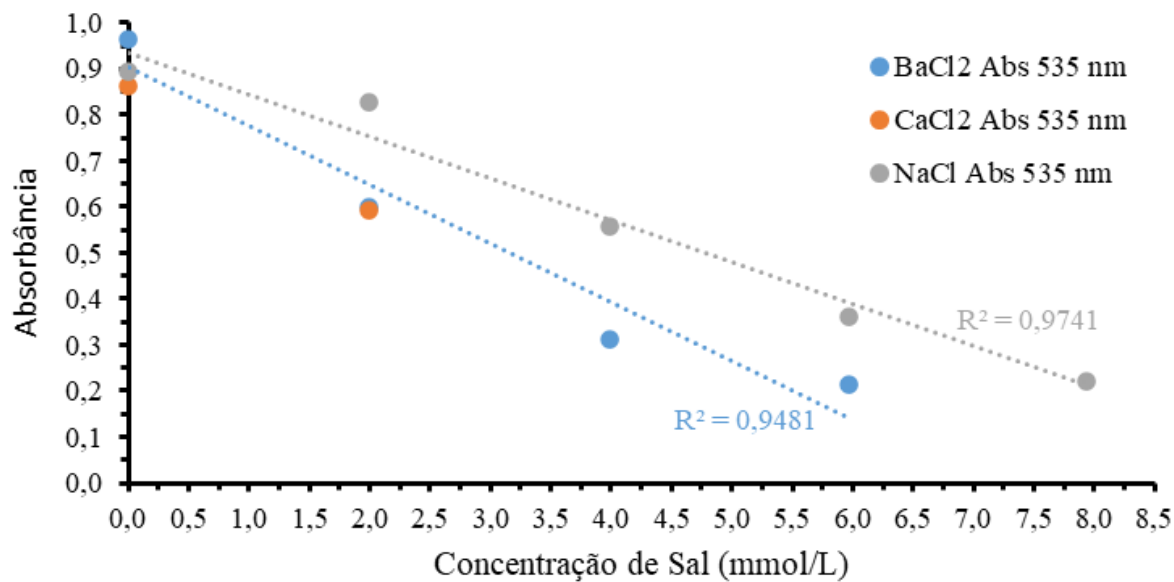
- [61] ENGEL, J.; FRANCIS, S.; ROLDAN, A. The influence of support materials on the structural and electronic properties of gold nanoparticles – a DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 35, p. 19011–19025, 2019.
- [62] IQBAL, T. et al. A DFT study of electronic, vibrational and optical properties of gold clusters. *Optical and Quantum Electronics*, v. 54, n. 2, 4 jan. 2022.
- [63] AL-JOHANI, H. et al. The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles. *Nature Chemistry*, v. 9, n. 9, p. 890–895, 27 mar. 2017.
- [64] PROVORSE, M. R.; AIKENS, C. M. Binding of carboxylates to gold nanoparticles: A theoretical study of the adsorption of formate on Au<sub>20</sub>. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 987, p. 16–21, maio 2012.
- [65] SHUKLA, M. et al. Experimental and DFT calculation study of interaction between silver nanoparticle and 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Heliyon*, v. 7, n. 1, p. e06065, jan. 2021.
- [66] GRYS, D.-B. et al. Citrate Coordination and Bridging of Gold Nanoparticles: The Role of Gold Adatoms in AuNP Aging. *ACS Nano*, v. 14, n. 7, p. 8689–8696, 16 jun. 2020.
- [67] Citrate - wikidoc. Disponível em: <<https://www.wikidoc.org/index.php/Citrate>>. Acesso em: 4 de abril. 2023.
- [68] DEEKS, E. D.; DHILLON, S. Strontium Ranelate. *Drugs*, v. 70, n. 6, p. 733–759, abr. 2010.
- [69] RODRIGUES, T. A. et al. Strontium ranelate as a possible disease-modifying osteoarthritis drug: a systematic review. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 51, n. 8, 2018.
- [70] ROCHA, Julio Cesar da. A química do ranelato: aspectos fundamentais da estrutura eletrônica e reatividade. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- [71] MARIA JORGE VINHOZA, M. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS METAIS CHUMBO E MERCÚRIO NA PRESENÇA DO 1-DODECANOTIOL E DO ÁCIDO HEXANÓICO EM MATRIZ DE HIDROCARBONETOS. [s.d.].
- [72] GOMES, L. H. ESTUDO DO PETRÓLEO E SUAS PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS. Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA. 2013
- [73] BARCZA, M. V. Capítulo 1 - Introdução 3. In: PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III Classificação e Qualificação do Petróleo. [s.l.] EEL - USP, [s.d.].
- [74] RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: geologia e exploração. *Revista USP*, v. 0, n. 95, p. 33, 30 nov. 2012.
- [75] Características - Pré-sal. Disponível em: <<https://www.presalpetroleo.gov.br/caracteristicas/>>. Acesso em: 7 de abril. 2023.
- [76] Pré-Sal novo | Petrobras. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 7 de abril. 2023.



- [77] ROSTRON, P. Critical Review of Pipeline Scale Measurement Technologies. *Indian Journal of Science and Technology*, v. 11, n. 17, p. 1–18, 1 maio 2018.
- [78] MORIGAKI, M. K. et al. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 607–612, 2010.
- [79] MARAIS, A. . et al. Time-Resolved Fluorescence for Real-Time Monitoring of Both Scale and Corrosion Inhibitors: A Game-Changing Technique. *All Days*, 11 maio 2016.
- [80] ANTONY, A. et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science*, v. 383, n. 1, p. 1–16, 1 nov. 2011.
- [81] NOÏK, C. et.al. Development of Electrochemical Quartz Crystal Microbalance to Control Carbonate Scale Deposit. 1999.
- [82] AMJAD, Z. *The Science and Technology of Industrial Water Treatment - Chapter 21: Analytical Techniques for Identifying Mineral Scales and Deposits* [s.l.] CRC Press, 2010.
- [83] BOERKAMP, M.; LAMB, D. W.; LYE, P. G. Using an intrinsic, exposed core, optical fibre sensor to quantify chemical scale formation. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 76, p. 012016, 1 jul. 2007.
- [84] Scale problems in production. Disponível em: <[https://petrowiki.spe.org/Scale\\_problems\\_in\\_production](https://petrowiki.spe.org/Scale_problems_in_production)>. Acesso em: 9 de abril. 2023.
- [85] MATTIONI, J. V. et al. Nanohydrometallurgical extraction of gold based on ranelate induced nanoparticles formation. v. 213, p. 105936–105936, 1 ago. 2022.
- [86] WANG, W. et al. Zeta-potential data reliability of gold nanoparticle biomolecular conjugates and its application in sensitive quantification of surface absorbed protein. v. 148, p. 541–548, 1 dez. 2016.

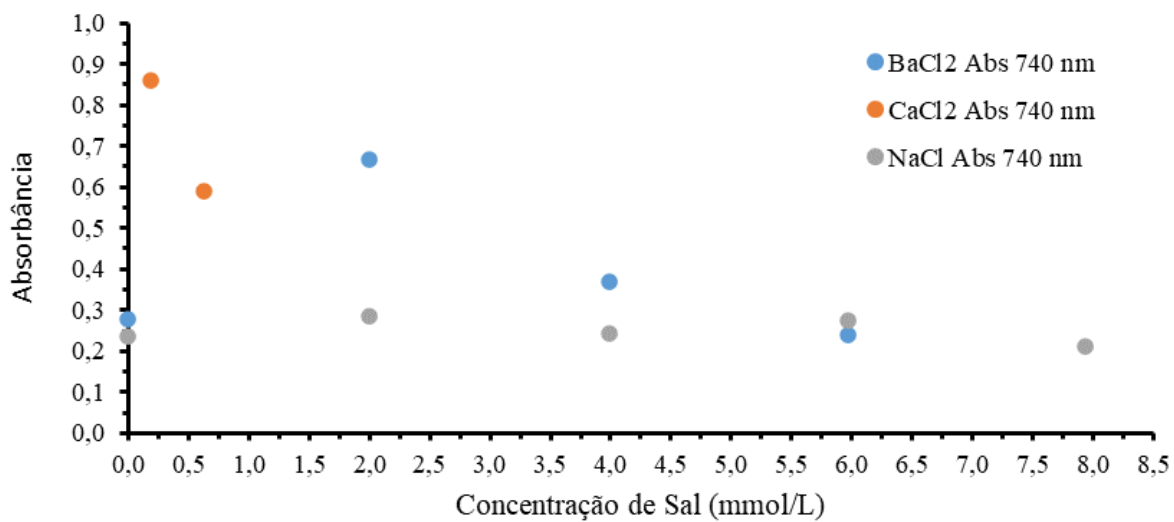
## APÊNDICE A

## Variação da Absorbância em 535 nm



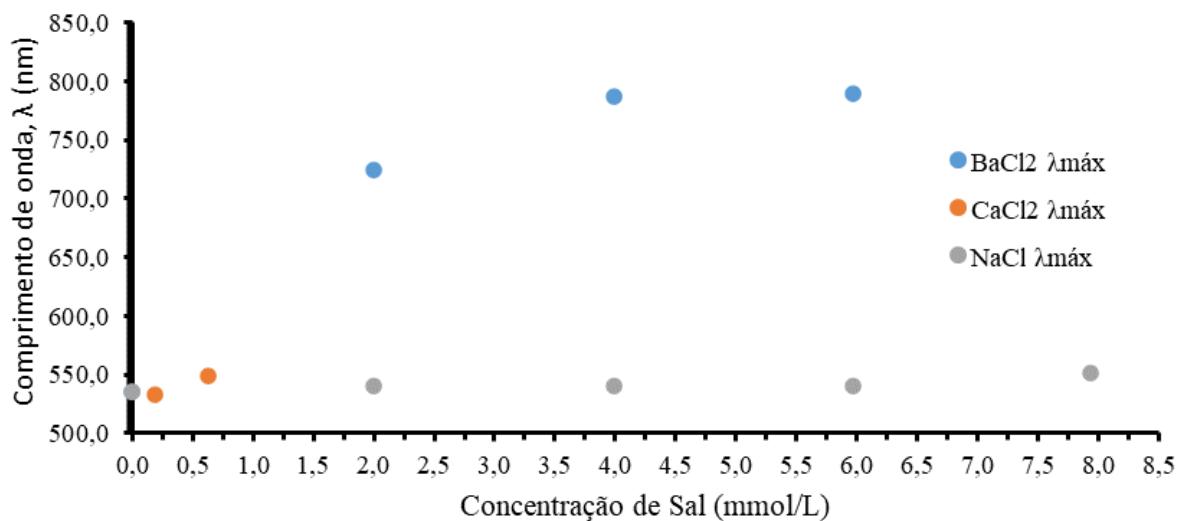
**Figura 37:** Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 1 M.

## Variação da Absorbância em 740 nm



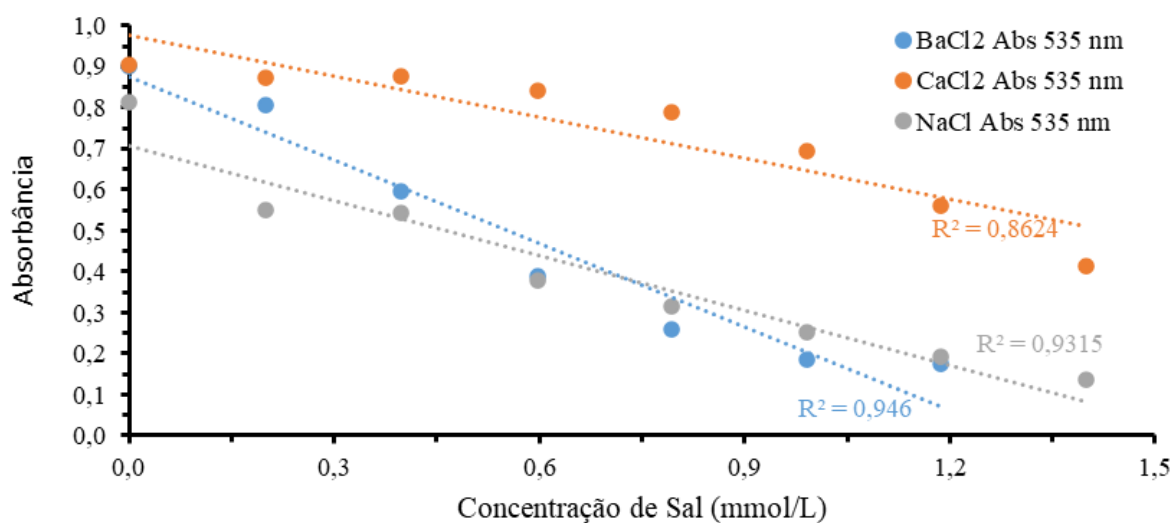
**Figura 38:** Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 1 M.

### Varição do $\lambda_{\text{máx}}$



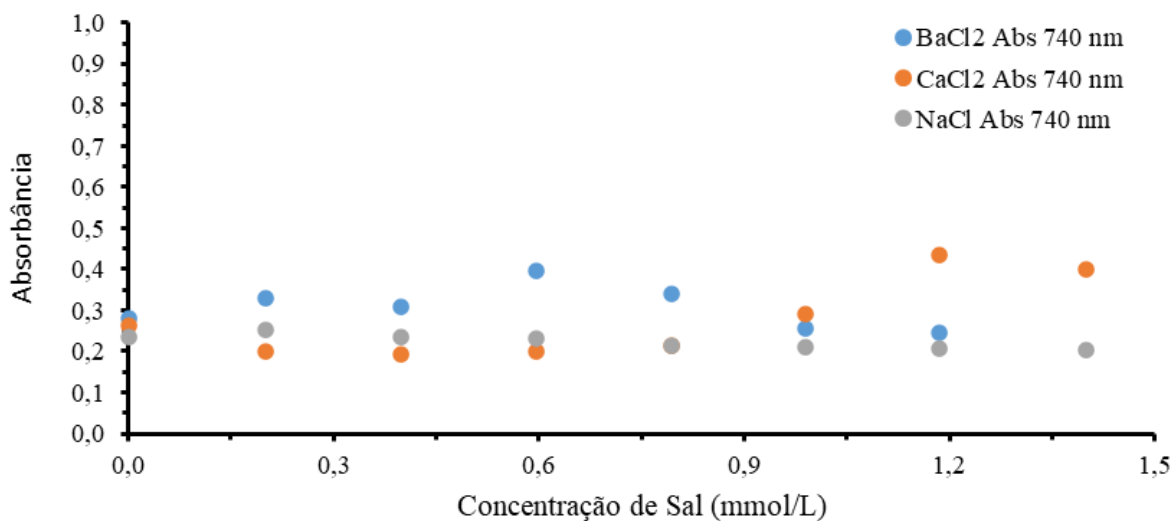
**Figura 39:** Variação do  $\lambda$  máximo em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu\text{L}$  de soluções 1 M.

### Varição da Absorbância em 535 nm



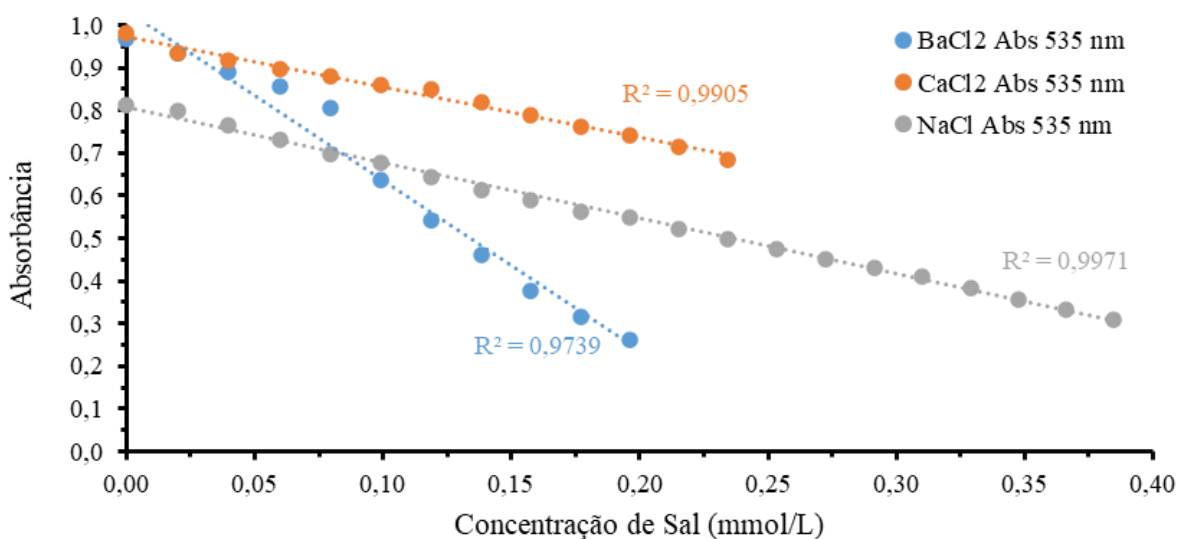
**Figura 40:** Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu\text{L}$  de soluções 0,1 M.

### Varição da Absorbância em 740 nm



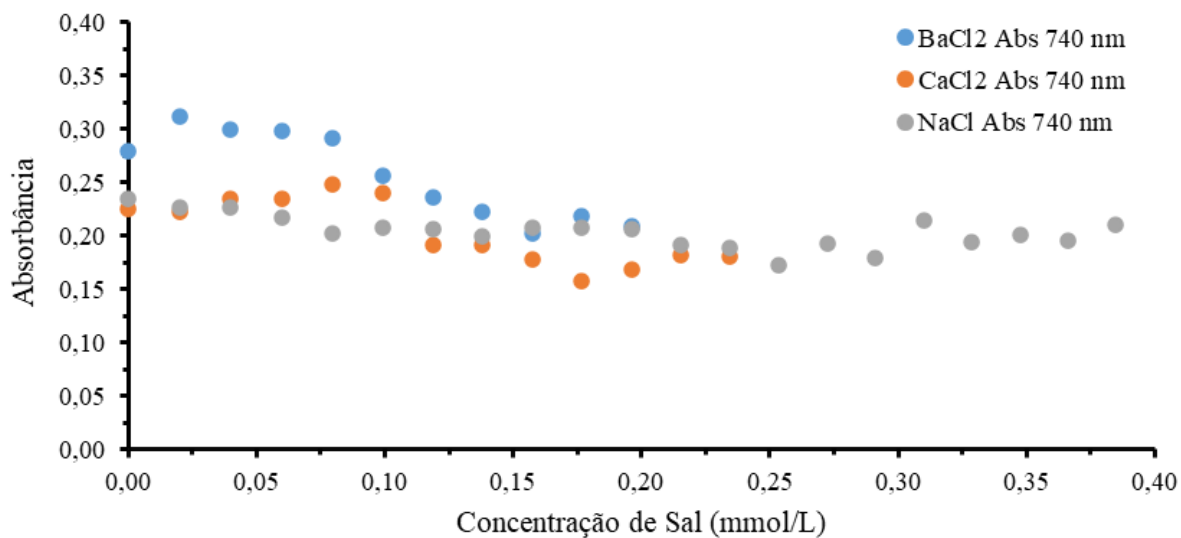
**Figura 41:** Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu\text{L}$  de soluções 0,1 M.

### Varição da Absorbância em 535 nm



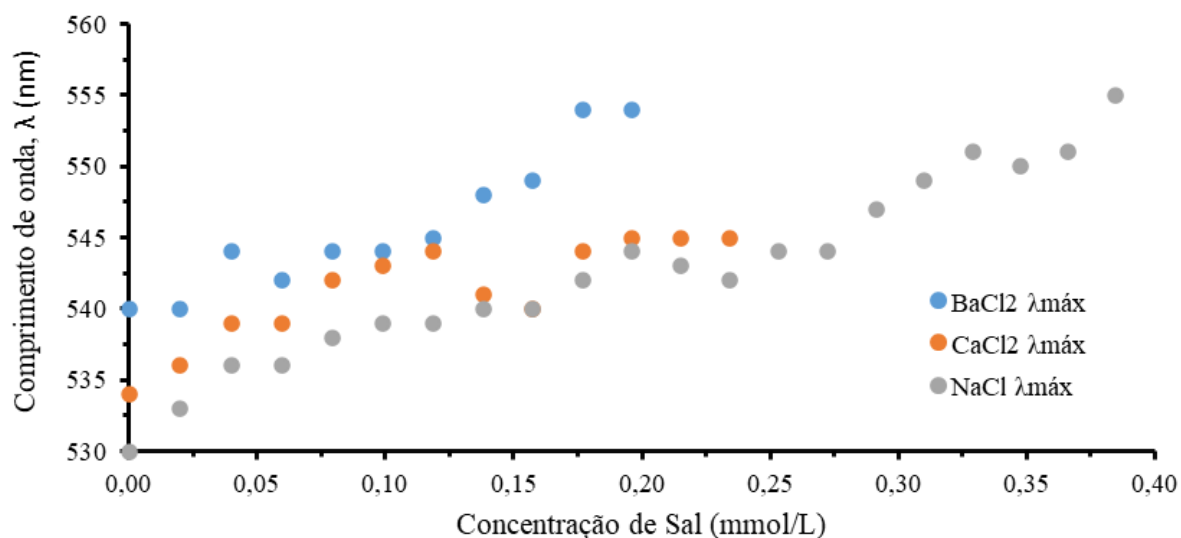
**Figura 42:** Variação da absorbância em 535 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu\text{L}$  de soluções 0,01 M.

### Varição da Absorbância em 740 nm



**Figura 43:** Variação da absorbância em 740 nm em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,01 M.

### Varição do $\lambda_{\text{máx}}$



**Figura 44:** Variação do  $\lambda_{\text{máx}}$  em função da concentração de sal com adições de 10  $\mu$ L de soluções 0,01 M.