



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANA DANIELLE DE QUEIROZ MELO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COACERVATOS DE  
POLIFOSFATO DE SÓDIO NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E MAGNÉTICAS**

**Fortaleza-Ceará,  
2011**

**ANA DANIELLE DE QUEIROZ MELO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE COACERVATOS DE  
POLIFOSFATO DE SÓDIO NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E MAGNÉTICAS**

**Dissertação submetida à  
Coordenação do Curso de Pós-  
Graduação em Química como  
requisito parcial para obtenção  
de mestre.**

**Área de Concentração: Química  
Inorgânica**

**Orientador: Prof. Dr. Francisco  
Audísio Dias Filho.**

M485e Melo, Ana Danielle de Queiroz

Estudo da utilização de coacervatos de polifosfato de sódio na obtenção de materiais com nanopartículas metálicas e magnéticas / Ana Danielle de Queiroz Melo. – 2011.

89 f. : il. color., enc.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho

Área de concentração: Química Inorgânica

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica. Fortaleza. 2011.

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor Dr. Audísio Filho, pela orientação, paciência, confiança e ensinamentos adquiridos durante as discussões.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de crescimento científico, assim como o corpo docente.

Ao Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica pelo acolhimento pessoal e pelo suporte laboratorial para a realização dos experimentos do presente trabalho.

Aos amigos que fazem parte do laboratório de Bioinorgânica, do Curso de Pós-Graduação em Química: Éder, Nayara, Adilson, Ordelei, Socorro, Solange, Tércio, Marquinhos, Dayane, Elis, Pedro, Willame, Thiago, Jefferson, Aldenor e Michele.

As minhas irmãs Cristina, Gilmara e Manuela pela amizade, companheirismo e lealdade.

Aos Laboratórios de Raios-X, Espalhamento RAMAN e de Microscopia Avançada do Departamento de Física pela viabilidade de experimentos complementares a este trabalho.

Ao Laboratório de Mössbauer do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais pela colaboração nos experimentos de Mössbauer.

Aos Órgãos Financiadores, CAPES, FUNCAP e CNPq pelo suporte financeiro concedido.

A minha família: Ivoneide (minha mãe), Alexandre, Iran, Ireuda, Mãe Fransquinha, tia Dete, tia Wilma, Bá, tia Cléia e vovó– amo todos vocês.

Ao meu namorado, Felipe, pelo apoio e compreensão

**Aquele que não ama não conhece a Deus; porque Deus é amor. Nisto manifestou o amor de Deus para conosco: em que Deus enviou seu Filho unigênito ao mundo, para que por meio deles vivamos. Nisto está o amor...se Deus assim nos amou, nós também devemos amar-nos uns aos outros.**

**(I João 4.8-11)**

## RESUMO

A preparação das nanopartículas de prata nos sóis de polifosfato de sódio (solução e coacervato) é abordada considerando parâmetros experimentais relevantes na etapa de síntese de nanopartículas metálicas de prata e nanopartículas magnéticas de ferro. Para as nanopartículas de prata os seguintes parâmetros experimentais foram avaliados: i) o efeito da concentração da solução de polifosfato de sódio em função da concentração de prata, ii) melhor razão molar agente redutor/prata com o intuito de otimizar a melhor condição de obtenção das nanopartículas, iii) o efeito do pH e iv) efeito da temperatura no comportamento das nanopartículas. Adicionalmente, foi testada a preparação de nanopartículas de prata por uma rota alternativa a fotoirradiação que dispensa a adição de agentes químicos redutores. A preparação das nanopartículas magnéticas seguiu o procedimento descrito na literatura que é baseado na co-precipitação. A etapa seguinte tratou da obtenção de coacervatos com as nanopartículas considerando alterações na metodologia tradicional de obtenção dos coacervatos para incorporação das nanopartículas. A influência do tipo de cátion e ânion na estrutura do sal que interage com a cadeia de polifosfato foi avaliada. Para as ambas propostas foi possível obter coacervatos com nanopartículas metálicas de prata e coacervatos com nanopartículas magnéticas de ferro. O tamanho das partículas metálicas e magnéticas nos coacervatos foi estimado através do refinamento dos difratogramas de raios-x com o auxílio da equação de Scherrer e mostrou ser condizente com a presença de nanopartículas. Para caracterização dos sistemas utilizou-se espectroscopia vibracional da região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Mossbauer e análises reológicas.

## ABSTRACT

The preparation of nanoparticles of silver in sol of polyphosphate of sodium (solution and coacervate) is boarded considering excellent experimental parameters in the stage of metallic synthesis of nanoparticles of magnetic silver and nanoparticles of iron. For nanoparticles of silver the following experimental parameters had been evaluated: i) the effect of the concentration of the solution of polyphosphate of sodium in function of the silver concentration, II) more good molar reason agent reducer/silver with intention to optimize the best condition of attainment of nanoparticles, III) the effect of pH and IV) effect of the temperature in the behavior of nanoparticles. Additionally, the photoirradiation was tested the preparation of nanoparticles of silver for an alternative route that excuses the addition of reducing chemical agents. The preparation of nanoparticles magnetic followed the described procedure in the literature that is based on the co-precipitation. The following stage dealt with the attainment of coacervates with nanoparticles considering alterations in the traditional methodology of attainment of the coacervates for incorporation of nanoparticles. The influence of the type of cation and anion in the structure of the salt that interacts with the polyphosphate chain was evaluated. For the both proposals it was possible to get metallic coacervates with nanoparticles of silver and magnetic coacervates with nanoparticles of iron. The size of metallic and magnetic particles in the coacervate was esteem through the refinement of the spectrum of X-Ray Diffraction with the aid of the equation of Scherer and showed to be agree with the presence of nanoparticles. For characterization of the systems vibrational, spectroscopic in the region of infrared was used, electronic spectroscopy, thermogravimetric methods, scanning electronic microscopy, Mössbauer spectroscopy and analyses reological.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	I
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	lii
<b>ÍNDICE DE QUADROS</b>	lv
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	V
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	16
1.1. Coacervato	16
1.2. Nanopartículas	18
<b>2. OBJETIVOS</b>	23
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	24
<b>3.1. Preparação dos coacervatos</b>	24
<b>3.2. Preparação das nanopartículas de prata</b>	24
3.2.1. Estudo da concentração de $\text{NaPO}_3$	25
3.2.2. Estudo da razão molar $[\text{NaPO}_3]/[\text{Ag}]$	25
3.2.3. Estudo da razão molar $[\text{Ag}]/[\text{NaBH}_4]$	25
3.2.4. Efeito do pH e temperatura na preparação das nanopartículas de prata	25
3.2.5. Síntese de nanopartículas de prata por Fotoirradiação	25
<b>3.3. Preparação das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro</b>	26
<b>3.4. Preparação de coacervatos com nanopartículas de prata e de óxido de ferro</b>	
<b>3.5. Equipamentos e Técnicas Experimentais</b>	27
3.5.1. Espectroscopia de UV-Vis	30
3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho	30
3.5.3. Espectroscopia na região do UV-Vis	30
3.5.4. Análises Termogravimétricas (TG)	30
3.5.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	30
3.5.6. Difração de Raios-X	30
3.5.7. Fotólise	30
3.5.8. Análise Reológica	30
3.5.9. Espectroscopia Mössbauer	30
3.5.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31



<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>33</b>
4.2	Preparação dos coacervatos	33
4.3	Caracterização dos coacervatos	34
4.3.3	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	34
4.3.4	Análise Termogravimétrica (TG)	39
4.3.5	Análise Reológica	43
4.3.	<b>Estudo da formação de nanopartículas de prata em suspensão</b>	<b>49</b>
4.3.1.	Espectroscopia na região do UV-Vis	49
a)	Efeito da concentração de $\text{AgNO}_3$	49
b)	Efeito da razão molar $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$	50
c)	Concentração de $\text{NaPO}_3$	52
d)	Efeito do pH	53
e)	Efeito da Temperatura	55
f)	Fotoirradiação	57
4.4.	<b>Estudo e caracterização da incorporação de nanopartículas de prata no coacervato</b>	<b>58</b>
4.4.1.	Difração de Raios-X	64
4.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
4.5.	<b>Preparação e caracterização das nanopartículas magnéticas de ferro</b>	<b>68</b>
4.5.1.	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	69
4.5.2.	Difração de Raios-X	72
4.3.6	Espectroscopia Mössbauer	75
4.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
5.	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>81</b>
6.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização n.	16
<b>FIGURA 2</b> – Fluxograma das etapas de preparação das nanopartículas de óxido de ferro.	27
<b>FIGURA 3</b> – Fluxograma da incorporação das nanopartículas de prata no coacervato, onde <b>M</b> = $\text{Ca}^{2+}$ ou $\text{Zn}^{2+}$ .	28
<b>FIGURA 4</b> – Fluxograma da incorporação das nanopartículas de óxido de ferro no coacervato.	29
<b>FIGURA 5</b> – Espectro de infravermelho do polifosfato de sódio, em pastilha de KBr.	35
<b>FIGURA 6</b> – Descrição dos grupos fosfatos na cadeia do polifosfato de sódio.	35
<b>FIGURA 7</b> – Comparação entre os espectros vibracionais dos coacervatos preparados a partir dos cloretos com o polifosfato de sódio. (a) $\text{NaPO}_3$ ; (b) $\text{CaCl}_2$ ; (c) $\text{MgCl}_2$ e (d) $\text{ZnCl}_2$ .	37
<b>FIGURA 8</b> – Comparação entre os espectros vibracionais dos coacervatos preparados a partir dos nitratos com o polifosfato de sódio. (a) $\text{NaPO}_3$ ; (b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; (c) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e (d) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .	37
<b>FIGURA 9</b> – TG e DTG dos coacervatos preparados, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de ar sintético.	42
<b>FIGURA 10</b> - Curvas de fluxo oscilatório dos coacervatos a partir de sais de cloreto preparados.	44
<b>FIGURA 11</b> – Curvas de fluxo oscilatório dos coacervatos a partir de sais de nitrato preparados.	45
<b>FIGURA 12</b> – Curvas de fluxo oscilatório dos coacervatos a partir de sais de cálcio preparados.	46
<b>FIGURA 13</b> – Curvas de fluxo oscilatório dos coacervatos a partir de sais de magnésio preparados.	46
<b>FIGURA 14</b> – Curvas de fluxo oscilatório dos coacervatos a partir de sais de zinco preparados.	47
<b>FIGURA 15</b> – Espectro eletrônico na região do UV-Vis das NP's para concentrações de $\text{AgNO}_3$ de 0,1 e $1\text{mmol.L}^{-1}$ e $\text{NaBH}_4$ $0,04\text{mol.L}^{-1}$ .	49

<b>FIGURA 16</b> — Espectro eletrônico na região do UV-Vis para suspensões de NP's com diferentes razões molares entre $[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]$ .	51
<b>FIGURA 17</b> – Espectro eletrônico na região do UV-Vis para suspensões de NP's com diferentes razões molares entre $[\text{NaPO}_3]/[\text{AgNO}_3]$ .	52
<b>FIGURA 18</b> – Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito do pH na etapa de síntese das NP's Ag na ausência de $\text{NaPO}_3$ .	53
<b>FIGURA 19</b> - Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito do pH na etapa de síntese das NP's Ag na presença de $\text{NaPO}_3$ .	54
<b>FIGURA 20</b> - Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito da temperatura na etapa de síntese das NP's Ag com $\text{H}_2\text{O}$ .	55
<b>FIGURA 21</b> - Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito da temperatura na etapa de síntese das NP's Ag na presença de $\text{NaPO}_3$ .	56
<b>FIGURA 22</b> - Espectro na região do UV-Vis do acompanhamento da formação de NP's Ag por fotoredução, na ausência de $\text{NaPO}_3$ .	57
<b>FIGURA 23</b> – Espectro na região do UV-Vis do acompanhamento da formação de NP's Ag por fotoredução, na presença de $\text{NaPO}_3$ .	58
<b>FIGURA 24</b> – Espectro na região do UV-Vis para comparar a banda plasmon da prata como suspensão de NP's e incorporada no coacervato a partir de $\text{NaPO}_3$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .	60
<b>FIGURA 25</b> – Espectro eletrônico na região do UV-Vis para a síntese de NP's Ag pela seqüência 3, na forma de pastilha.	61
<b>FIGURA 26</b> – Espectro na região do UV-Vis para acompanhar a estabilidade da incorporação das NP's Ag em coacervatos a partir de $\text{NaPO}_3$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .	62
<b>FIGURA 27</b> – Espectro na região do UV-Vis para acompanhar a estabilidade da incorporação das NP's Ag em coacervatos a partir de $\text{NaPO}_3$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .	63
<b>FIGURA 28</b> – Fotos da suspensão de nanopartículas de prata e do coacervato incorporado com NP's Ag.	64
<b>FIGURA 29</b> – Difratoograma de Raios-X do coacervato incorporado com NP's Ag.	65
<b>FIGURA 30</b> – Difratoograma de Raios-X do coacervato a partir de nitrato de cálcio na ausência das NP's Ag.	66

<b>FIGURA 31</b> – Micrografias do coacervato incorporado com NP's Ag nas resoluções de 200nm e 500nm.	68
<b>FIGURA 32</b> – Fotos do coacervato a partir de NaPO <sub>3</sub> e CaCl <sub>2</sub> , das nanopartículas de óxido de ferro liofolizadas e do coacervato incorporado com nanopartículas de óxido de ferro.	69
<b>FIGURA 33</b> – Espectros de IV das NP's OFe em diferentes temperaturas, e pastilha de KBr.	71
<b>FIGURA 34</b> – Difractogramas de Raios-X das NP's OFe em diferentes temperaturas.	74
<b>FIGURA 35</b> – Difractogramas de Raios-X do coacervato incorporado com NP's OFe a 15°C.	75
<b>FIGURA 36</b> – Espectros de Mössbauer das NP's OFe em diferentes temperaturas.	78
<b>FIGURA 37</b> – Micrografias das NP's OFe nas resoluções de 20 µm e 100µm.	80

## ÍNDICE DE TABELAS

- TABELA 1** – Grupos estruturais correspondentes as bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para o polifosfato de sódio. 36
- TABELA 2** – Comparação entre as bandas dos grupos fosfato dos coacervatos preparados a partir das soluções de cloreto de Ca, Mg e Zn com as bandas do polifosfato. 38
- TABELA 3** – Comparação entre as bandas dos grupos fosfato dos coacervatos preparados a partir das soluções de nitrato de Ca, Mg e Zn com as bandas do polifosfato. 38
- TABELA 4** - Grupos estruturais correspondentes as bandas observadas nos espectros vibracionais das amostras de NP's OFena região do infravermelho. 70
- TABELA 5** - Parâmetros da Espectroscopia Mössbauer das amostras de NP's OFe em diferentes temperaturas. 77

## ÍNDICE DE QUADROS

**QUADRO 1** – Valores de entalpias de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidratação}}$ ) para os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . 34

**QUADRO 2** – Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica,  $\eta^*$  48 em escala logartímica, obtidos na reologia de fluxo oscilatório, a partir dos diferentes coacervatos produzidos, mantendo fixo o valor de frequência de 10 Hz.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**NP = Nanopartículas**

**NP's Ag = Nanopartículas de prata**

**NP's OFe = Nanopartículas de óxido de ferro**

**TG = Análise Termogravimétrica**

**DSC = Análise Calorimetria Diferencial de Varredura**

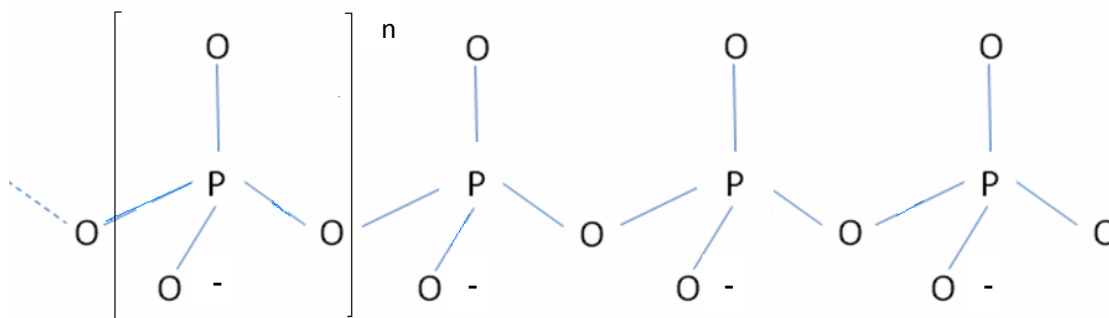
**MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura**

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Coacervato

Os polifosfatos são insolúveis em solventes orgânicos e inorgânicos, sendo o sal de sódio o único sal solúvel em água. O polifosfato de sódio, comercialmente conhecido como Sal de Graham se caracteriza por ser um composto de sódio produto de uma mistura de vidros com diferentes distribuições de comprimentos de cadeia com um grau de polimerização de 15, ou seja, a unidade  $\text{PO}_3$  se repete ao longo da cadeia polimérica 15 vezes conforme demonstrado na Figura 1 (WILLOT et al., 2002).

Os polifosfatos são constituídos por unidades básicas ( $\text{PO}_3^-$ ), onde o valor de  $n$  significa o grau de polimerização da estrutura. Cada grupamento apresenta geometria tetraédrica, na qual um átomo de fósforo (P) em posição central se encontra circundado por quatro átomos de oxigênio (O), sendo que um deles forma uma ligação dupla ( $\text{P}=\text{O}$ ) e unidades repetidas de ( $\text{PO}_3^-$ ) formam a cadeia, o que a torna carregada negativamente. (PEREIRA, 2007).



**FIGURA 1.** Estrutura química do polifosfato com grau de polimerização  $n$ .

Estudos sugerem que o polifosfato de sódio pode agir como agente estabilizante de nanopartículas (ERSHOV, 2006) e ainda, que coacervatos a partir de polifosfato podem estabilizar semicondutores, tais como CdS em escala nanométrica, com a possibilidade desta metodologia também poder ser aplicada para nanopartículas metálicas e magnéticas, especificamente a



incorporação das nanopartículas de prata e nanopartículas magnéticas de ferro. (DIAS FILHO, 2003)

Coacervato é uma palavra derivada do latim cujo significado é co (união) e acerv (agregação). A coacervação é uma separação de duas fases líquidas que diferenciam entre si pela viscosidade e concentração em colóides. A fase mais rica em colóide, e que apresenta maior viscosidade, é chamada coacervato e a fase com menor viscosidade e, conseqüentemente pobre em colóide, é chamada de líquido de equilíbrio ou sobrenadante. A coacervação pode ser de dois tipos: a) coacervação simples ou separação de fase agregativa - onde ocorre uma separação de fases oriunda da interação entre soluções de um polieletrólito e sais multivalentes e, b) coacervação complexa ou separação de fase associativa - onde ocorre uma separação de fase oriunda da interação entre duas soluções de polieletrólitos diferentes (DIAS FILHO, 2003).

De forma geral, os coacervatos correspondem a uma nova classe de materiais poliméricos formados via interação eletrostática entre polieletrólitos complementares (coacervação complexa descrita acima) ou entre um polieletrólito e o seu íon correspondente (coacervação simples descrita acima). Existem diversas aplicações para os coacervatos, nas quais se destacam a purificação de proteínas e imobilização de enzimas. (SINGH, 2007)

Em solução aquosa, os coacervatos podem ser obtidos pela mistura de polifosfato de sódio que por ser um polímero aniônico devem ser adicionados a ele cátions. Desta forma costumam ser adicionados sais de metais divalentes de iodetos, cloretos, nitratos, fluoretos, sulfatos, acetatos e gluconatos (WILLOT et al., 2002).

Os coacervatos a partir de polifosfato de sódio são precursores vítreos obtidos via rota úmida e a baixas temperaturas o que representa uma vantagem relevante na etapa de síntese em relação aos vidros tradicionais a base de sílica. (OTAIGBE, 2000).

## 1.2. Nanopartículas (NP'S)

O termo *nano* tem origem no grego que significa anão, sendo um nanômetro correspondente a um bilionésimo de metro ( $10^{-9}$  m) e caracteriza materiais cujo tamanho pode variar de 1 a 100 nm.

Os materiais apresentam propriedades únicas (sendo estas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas distintas contrastando com seus volumes equivalentes) e vistas somente quando estão em escala nanométrica com aplicações em áreas como conversão de energia solar, catálise, medicina e tratamento de água dentre outras (VIRENDER, 2009). Porém estas aplicações são limitadas por variáveis que definem as propriedades das nanopartículas e, estas são definidas crucialmente na etapa de síntese.

A busca por novos procedimentos para a síntese de nanomateriais com tamanho e morfologia definidas (nanoesferas, placas triangulares, nanodiscos circulares ou nanocubos de prata e, no caso das magnéticas de ferro um polimorfismo que se diferencia por apresentar fases com diferentes tipos de magnetismo), tem sido alvo de muitos estudos (WANG, 2005).

Existem dois métodos para a síntese de nanopartículas, são eles: os métodos físicos e os químicos: O método físico (ou top down, com tradução do inglês “de cima para baixo”) se caracteriza pela manipulação do material em escala macro que passa por macerações até que as partículas estejam compreendidas em escalas nanométricas. O método químico (ou bottom up, com tradução do inglês “de baixo para cima”) se caracteriza pela manipulação do material em escala atômica e apresenta a vantagem de garantir um controle efetivo da forma, tamanho, composição e estrutura das nanopartículas.

Um dos motivos que fazem a etapa de síntese das nanopartículas serem fundamental no resultado da formação destas está no fato de que nesta etapa as partículas tendem a se aglomerar por apresentarem uma alta área superficial como consequência do tamanho e a crescer para que, assim, ocorra uma diminuição da energia total do sistema. A adição de um agente estabilizante ao sistema que iniba esta aglomeração é imprescindível

(normalmente a escolha é por um composto de elevado massa molar) como é o caso do polifosfato de sódio de longa cadeia polimérica aniônica (ERSHOV, 2006). Dentre as nanopartículas que podem ser preparadas destacam-se as nanopartículas metálicas e magnéticas que apresentam importantes singularidades em propriedades elétricas, ópticas, catalíticas, biológicas e magnéticas.

Nanopartículas de metais nobres normalmente apresentam colorações intensas, quando estão em suspensões, e exibem uma relação do tamanho e a morfologia respectiva com a localização da banda de superfície plásmon, característica de cada metal, no espectro eletrônico na região do visível. Estas bandas são resultantes de oscilações coletivas de elétrons na superfície do metal induzidas por um campo eletromagnético (SONG, 2008).

O estudo da prata remonta da antiguidade e ainda intriga os cientistas por suas propriedades bactericidas tão utilizadas em casos de tratamento de queimaduras e ferimentos infectados (BASHIRI et al, 2008). E assim como a prata outros metais nobres como o ouro e o cobre quando estão em escala nanométricas apresentam propriedades ópticas relevantes e, ainda as nanopartículas de prata, ouro e platina apresentam propriedades biológicas amplamente exploradas (BHATTACHARYA, 2008), como no tratamento da AIDS (BASHIRI et al, 2008), no tratamento do câncer (CHOI et al, 2009), no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos (DURAN et al, 2006) dentre outras aplicações biológicas.

A utilização de nanopartículas de prata ainda se destaca, por estas exibirem um melhor desempenho antibacteriano e ser economicamente mais viável em relação à preparação de nanopartículas a partir de outros metais, como o ouro. Porém, os processos para obtenção de nanopartículas metálicas e os mecanismos envolvidos na formação das morfologias possíveis ainda não são bem conhecidos, o que desperta curiosidade por parte dos pesquisadores na sua completa elucidação.

Nanopartículas de metais nobres exibem absorção em comprimentos de onda específicos para cada metal na região do visível, chamada banda

plasmon. Esta banda é fortemente dependente do tamanho e da morfologia das nanopartículas e caracteriza a existência de elétrons livres na banda de condução em partículas de tamanho nanométrica (SHARMA, 2009).

O método convencional para obtenção de nanopartículas metálicas consiste na redução do sal do metal em solvente adequado para conseguir nanopartículas deste metal. Os agentes redutores mais utilizados são os ácidos orgânicos, açúcares, aldeídos, alcoóis e como redutores mais fortes os boridretos (PATUNGWASA, 2008).

Atualmente existe uma variedade de métodos para a obtenção de nanopartículas de prata, tais como: fotoredução (EUSTIS et al., 2006), redução química (CHANDRA et al., 2009) ou irradiação a laser (RAI et al., 2009). Estes métodos têm como enfoque um controle rígido nas concentrações dos reagentes, morfologias e tamanho das nanopartículas. Métodos que utilizam para a síntese de nanopartículas de prata, a fotoredução apresenta a vantagem de dispensar aditivos como surfactantes e agentes redutores que influenciam no fator diluição das suspensões obtidas.

Assim como as nanopartículas metálicas, as magnéticas vêm ganhando espaço no cenário tecnológico e científico. O ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre e suas propriedades químicas são inalteráveis à temperatura ambiente e quando exposto ao ar seco, mas em presença de ar úmido sofre oxidação transformando-se em óxido de ferro (SOUZA, 2007). Os óxidos de ferro existem em muitas formas na natureza, tais como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Dentre as nanopartículas magnéticas destacam-se as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pelo seu ferromagnetismo, com relevantes aplicações médicas, principalmente como agentes de contraste para monitoramento molecular com imagem, diagnóstico precoce de doenças e na terapia do câncer. Para tanto, cada vez mais são requeridas nanopartículas com altos valores de magnetização, tamanhos inferiores a 100 nm e monodispersas (LAURENT et al., 2008).

Nanopartículas magnéticas são uma classe de nanopartículas que podem ser manipuladas pela interação de um campo magnético externo e são

compostas por elementos magnéticos, tais como o ferro, o níquel, o cobalto e seus óxidos (SHUBAYEV et al., 2009). Neste sentido, nanopartículas magnéticas surgem também como materiais interessantes devido as suas propriedades magnéticas com possíveis aplicações industriais e científicas. Assim como acontece com as rotas de síntese de nanopartículas metálicas, existe um crescente interesse em estudar rotas de síntese versáteis que favoreçam a estabilidade das partículas produzidas, ou seja, dificultem a aglomeração destas partículas (WANG et al., 1999).

Nanopartículas de óxido de ferro são de grande relevância no cenário acadêmico tanto pelas propriedades fundamentais originárias dos estados de oxidação multivalentes do ferro, polimorfismo quanto pelo tamanho em escala nanométrica das partículas, como também pelas variadas aplicações tecnológicas (WOO et al., 2004). Técnicas convencionais para a preparação de nanopartículas incluem o processo sol-gel, por vapor condensação, por microemulsão, pelo método da combustão, por pirólise, pelo processo hidrotermal, por eletroquímica dentre outras (MAAZ et al., 2009).

Entretanto, o método de precipitação química, ou coprecipitação é o mais indicado para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro por apresentar relativamente o melhor controle de tamanho e morfologia das nanopartículas produzidas (WEI, 2006).

As três possíveis fases de nanopartículas de óxido de ferro se diferenciam dentre outras propriedades, pelo tipo de magnetização (a hematita sendo fracamente ferromagnética ou antiferromagnética, a magnetita sendo ferromagnética e a magnemita sendo ferrimagnética), sistema cristalográfico (a hematita pode ser romboédrica ou hexagonal, a magnetita como sendo cúbica, o que justifica o ferromagnetismo pelas arestas apresentarem valores iguais e a magnemita pode ser cúbica ou tetraédrica) e o tipo de estrutura (a hematita como forma de corundum, a magnetita na forma de Spinel inverso e a magnemita na forma de um Spinel defeituoso) (TEJA, 2009).

O motivo principal das diversas aplicações das nanopartículas magnéticas são a magnetização destes materiais, o átomo de ferro apresenta forte momento magnético por ter 2 elétrons desemparelhados no orbital de

valência 3d. Porém, quando os cristais nanoestruturados de óxido de ferro estão se formando diferentes estados magnéticos podem aparecer. Ou seja, o paramagnetismo natural do átomo pode gerar três outros tipos de estados magnéticos. São eles: os materiais ferromagnéticos apresentam naturalmente os momentos magnéticos alinhados sem que haja necessidade de um campo magnético; os materiais anti-ferromagnéticos apresentam os momentos magnéticos anti-paralelos de mesma extensão; e por fim, os materiais ferrimagnéticos apresentam os momentos magnéticos anti-paralelos de extensões distintas provenientes de momentos magnéticos diferentes de dois átomos (sendo possível somente uma parte dos momentos magnéticos destes dois últimos serem alinhados ao expor o material a um campo magnético).

Especificamente, a utilização de nanopartículas magnéticas em aplicações médicas exige que estas sejam menores que 20 nm para que sejam consideradas como superparamagnéticas com boa uniformidade de dispersão de tamanhos no meio a fim de garantir propriedades físicas e químicas definidas (WOO, 2004).

O intuito do trabalho é produzir um material híbrido que una as propriedades inerentes a cada um de seus componentes, ou seja, as propriedades descritas anteriormente no texto das nanopartículas metálicas, magnéticas e do coacervato, ao produzir coacervatos dopados com nanopartículas de prata e de óxido de ferro. Enfim, estudar uma rota de síntese de materiais vítreos incorporado com nanopartículas, como é o caso do coacervato, que sejam capazes de aprisionar nanopartículas vislumbrado outras aplicações, como por exemplo, em telecomunicações.

## 2. OBJETIVOS

A pesquisa foi motivada pela potencialidade em se aplicar coacervatos a partir de soluções aquosas de polifosfato de sódio na dispersão de nanopartículas metálicas e magnéticas, onde ainda não se tem relatos na literatura.

Este trabalho tem como objetivo geral:

A preparação e caracterização de coacervatos obtidos a partir de soluções aquosas de diferentes sais metálicos de cloretos e nitratos de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e polifosfato de sódio. Em seguida a preparação e o estudo das propriedades de coacervatos com nanopartículas metálicas de prata e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

Como objetivos específicos destacam-se:

1 – Preparar nanopartículas de prata em soluções de polifosfato de sódio e em coacervatos;

2 – Estudar a influência do pH, da temperatura, concentração do agente redutor, concentração de polifosfato de sódio e da natureza do sal divalente, como também da ordem de adição dos reagentes envolvidos na incorporação de nanopartículas de prata nos coacervatos;

3 – Estudar rotas de sínteses relevantes para a preparação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro;

4 – Caracterizar as nanopartículas por Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer;

5 – Caracterizar os coacervatos por Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho, Análise Térmica e Análise Reológica;

6 – Caracterizar os coacervatos incorporados com nanopartículas por Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis, Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho e Difração de Raios-X.

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Preparação dos coacervatos**

Os coacervatos foram preparados pela mistura de uma solução aquosa de polifosfato de sódio,  $\text{NaPO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  (25mL) de procedência MERCK com uma solução aquosa de um sal divalente – sais de cloreto ou nitrato de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  de procedência VETEC -  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (25mL), onde o sal divalente escolhido foi adicionado gota a gota à solução de polifosfato de sódio, sob agitação magnética por 3 horas. Em seguida, foi obtido um sistema com duas fases líquidas distintas, onde a fase menos viscosa chamada de líquido de equilíbrio ou sobrenadante foi descartada, e a fase mais viscosa chamada de coacervato foi liofilizada. Vale ressaltar que nos coacervatos obtidos a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  foi necessário a adição de 4mL de álcool etílico de procedência SYNTH.

#### **3.2. Preparação das nanopartículas de prata (NP's Ag)**

As nanopartículas de prata foram preparadas seguindo a metodologia descrita na literatura (ZIELINSKA, 2009) com duas rotas de síntese, em ambas utilizou-se uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  de procedência QEEL como fonte de prata  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  (3mL) e  $\text{NaBH}_4$  de procedência VETEC como agente redutor  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  (5 mL).

Na primeira rota, a síntese foi realizada com  $\text{NaPO}_3$  como agente dispersante  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (2mL) e na segunda, a síntese de nanopartículas foi realizada na ausência de  $(\text{NaPO}_3)_n$  pela substituição deste reagente por água destilada com o volume correspondente. A metodologia na execução das rotas das sínteses foi à mesma, em ambas inicialmente foi misturado uma solução de nitrato de prata com o polifosfato de sódio, ou água destilada com o volume



respectivo de 2 mL (na ausência de polifosfato) e em seguida, foi adicionado gota a gota uma solução de boridreto de sódio, após 10 minutos sob agitação magnética foi obtido uma suspensão de nanopartículas de prata.

As nanopartículas de prata sofrem influências no seu tamanho, morfologia e polidispersão crucialmente na etapa de síntese, logo se faz necessário um estudo de certos parâmetros experimentais, tais como: a concentração de  $\text{AgNO}_3$ , a razão molar entre  $[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]$ , a razão molar entre  $[\text{NaPO}_3]/[\text{AgNO}_3]$ .

### **3.2.1. Estudo da concentração de $\text{NaPO}_3$**

O preparo das amostras foi realizado da seguinte forma: 10 mL de solução aquosa de polifosfato de sódio nas concentrações de 0,01; 0,1; 0,5; 1; 2 e 4  $\text{mol.L}^{-1}$  foi misturado com 10mL de uma suspensão de nanopartículas de prata recém-preparadas (na composição de  $\text{AgNO}_3$  1 $\text{mmol.L}^{-1}$ /3mL mais  $\text{NaBH}_4$  0,04  $\text{mol.L}^{-1}$ /5mL e mais 2 mL de água para completar o volume final de 10 mL), os sistemas foram preparados a temperatura ambiente e pH sem correção.

### **3.2.2. Estudo da razão molar $[\text{NaPO}_3]/[\text{Ag}]$**

O preparo das amostras foi realizado da seguinte forma: 3mL de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  nas concentrações de 0,01; 0,1 e 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  foi misturado a 5mL de uma solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$  e 2 mL de água destilada a fim de completar um volume de 10 mL. Os sistemas ficaram sob agitação magnética por 10 minuto a temperatura ambiente e pH sem correção.

### **3.2.3. Estudo da razão molar $[\text{Ag}]/[\text{NaBH}_4]$**

O preparo das amostras foi realizado da seguinte forma: 3mL de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  1  $\text{mmol.L}^{-1}$  foi misturado a 2 mL de água destilada e, por último 5 mL de uma solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$  nas concentrações de 0,004; 0,04 e 0,4  $\text{mol.L}^{-1}$ . Os sistemas ficaram sob agitação magnética por 10 minutos a temperatura ambiente e pH sem correção.

### **3.2.4. Efeito do pH e temperatura na preparação das nanopartículas de prata**

As variáveis experimentais como o pH e a temperatura foram observadas para sistemas na presença e na ausência de  $\text{NaPO}_3$ . Para o estudo do efeito do pH, as amostras foram preparadas da seguinte forma: 3mL de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$   $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  foi misturado a 2 mL de água destilada e a uma solução aquosa de  $\text{NaPO}_3$   $4 \text{ mol. L}^{-1}$  e, por último foi adicionado ao sistema 5 mL de uma solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$ , com volume final de 20 mL. Foram divididas alíquotas de 5 mL cada para correção do pH, os pH's foram corrigidos para valores de 2, 4, 6, 8 e 10 (sem correção) utilizando soluções de HCl e NaOH nas concentrações de 1 e  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ .

### **3.2.5. Síntese de nanopartículas de prata por Fotoirradiação**

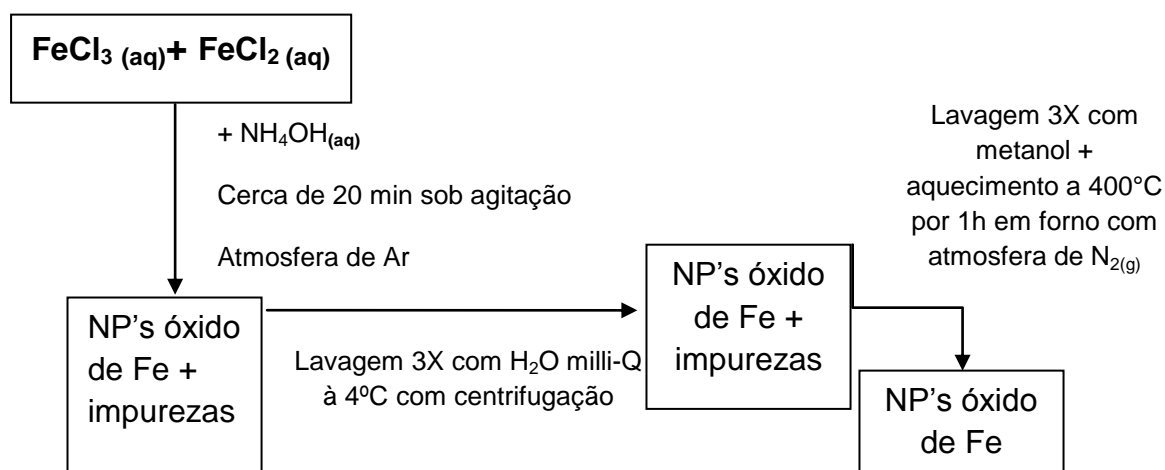
Outra forma de obtenção de nanopartículas de prata foi testada por fotoirradiação de lâmpadas de comprimento de onda de 277nm, com a vantagem experimental que dispensa a utilização de agente redutor, utilizaram-se dois sistemas para este teste: Em um dos sistemas uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  de concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  com um volume de 4 mL foi irradiada em uma cubeta com as quatro faces de quartzo em intervalos de 60 minutos e as medidas foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis ; no outro sistema foi misturado soluções aquosas de  $\text{AgNO}_3$  de concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $\text{NaPO}_3$  de concentrações  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e, volumes de 2,5 e 1,5 mL, respectivamente e as medidas foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, em intervalos de 60 minutos.

### **3.3. Preparação das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (NP's óxido de Fe)**

O procedimento para a síntese foi baseado em dados da literatura (BHATTARAI et al., 2007; BHATTARAI et al,2008) soluções aquosas com água milli-Q de  $\text{FeCl}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (30 mL) e  $\text{FeCl}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (15 mL) cujas procedências eram ACROS Organics e MERCK, respectivamente - foram misturadas e mantidas sob agitação por 10 minutos e posteriormente, foi

adicionada gota a gota uma solução  $\text{NH}_4\text{OH}$   $5\text{mol.L}^{-1}$  (3mL) de procedência VETEC à solução, com mais 1 minuto sob agitação. Em seguida, o sistema foi mantido por mais 20 minutos em atmosfera de argônio.

As partículas obtidas foram lavadas três vezes por centrifugação (600 rotações por minuto com duração de 20 minutos para cada rotação) com água milli-Q à  $4^\circ\text{C}$  e, ainda outra lavagem em triplicata a temperatura ambiente,  $27^\circ\text{C}$ , com metanol de procedência MERCK. Por fim, a amostra foi aquecida em um forno com atmosfera inerte à  $400^\circ\text{C}$  por 1 hora, numa razão de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Através do fluxograma (ver Figura 2) tem-se uma melhor visualização das etapas de preparação das nanopartículas.



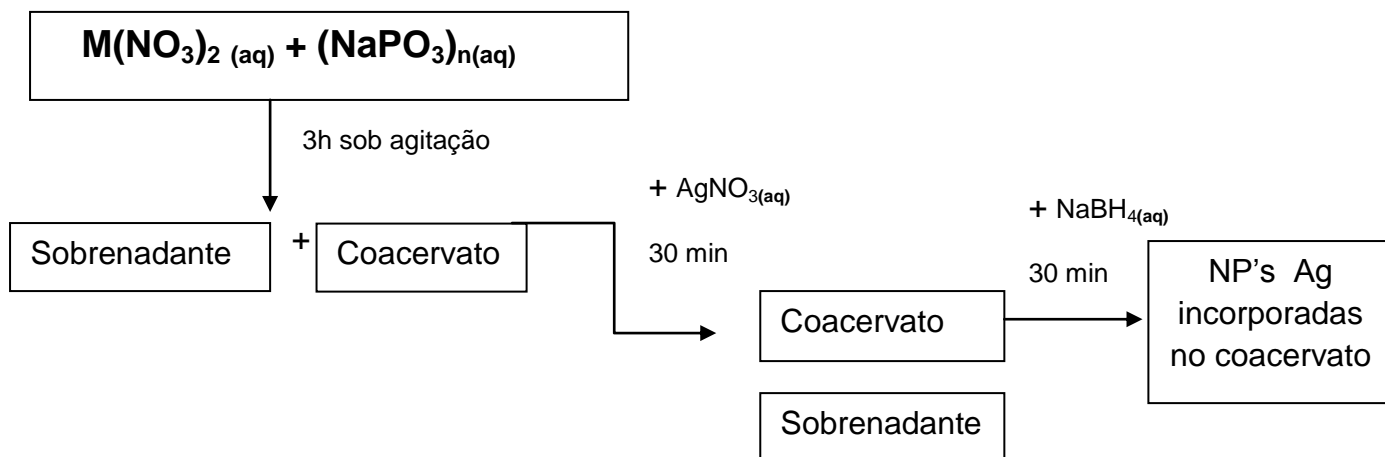
**FIGURA 2** – Fluxograma das etapas de preparação das nanopartículas de óxido de ferro.

#### 3.4. Preparação de coacervatos com nanopartículas de prata e de óxido de ferro

Para a incorporação de nanopartículas de prata foram utilizados os coacervatos a partir de  $\text{NaPO}_3$   $4\text{mol.L}^{-1}$  (10 mL) e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$   $2\text{mol.L}^{-1}$  (10 mL) e, somente após a formação do coacervato foi adicionado ao coacervato soluções de  $\text{AgNO}_3$   $1\text{mmol.L}^{-1}$  (3mL) sob agitação magnética por 30 minutos. Após este tempo descartou-se novamente o sobrenadante presente e foi adicionado o agente redutor  $\text{NaBH}_4$   $0,04\text{mol.L}^{-1}$  (5mL) mantido por agitação por mais 30 minutos e seguido pelo descarte do sobrenadante presente nesta

etapa. Através do fluxograma (ver Figura 3) tem-se uma melhor visualização das etapas de incorporação das nanopartículas nos coacervatos.

A metodologia empregada para incorporação de partículas foi a mesma empregada na preparação de coacervatos com sulfeto de cádmio CdS e de óxido de tungstênio  $WO_3$  (DIAS FILHO, 2003).



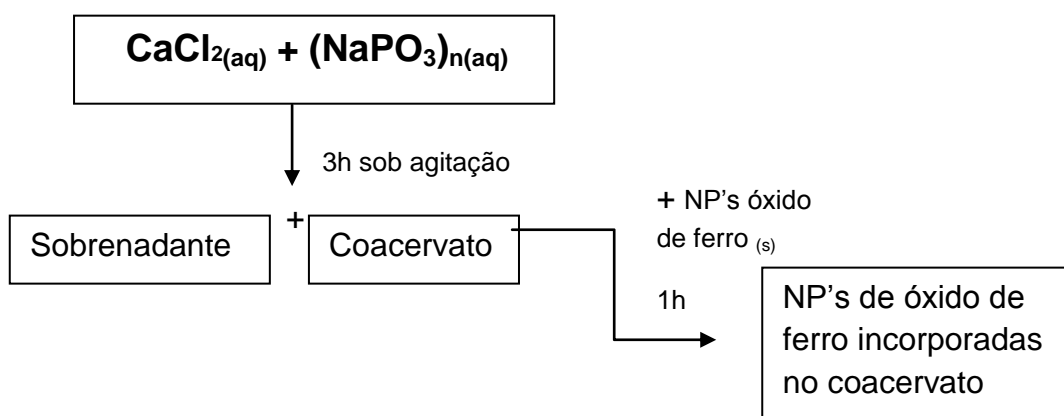
**FIGURA 3**– Fluxograma da incorporação das nanopartículas de prata no coacervato, onde  $M = Ca^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ .

Apenas os sais de nitrato possibilitaram a incorporação das nanopartículas de prata nos coacervatos a partir de  $Ca^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , o coacervato a partir de  $Mg^{2+}$  não ocorreu a incorporação e em relação aos sais de cloreto a incorporação não foi possível pelo fato de a prata reagir com ânion cloreto e formar  $AgCl$ , ou seja a prata ficou indisponível para interagir com a matriz do coacervato.

Para a preparação de coacervatos com nanopartículas de óxido de ferro a metodologia utilizada seguiu a metodologia de BHATTARAI e o sal escolhido para a coarcevação foi o  $CaCl_2$  (ver Figura 4). As nanopartículas de óxido de ferro previamente preparadas foram adicionadas ao coacervato formado a partir de polifosfato de sódio e cloreto de cálcio. Após a mistura, o sistema foi mantido sob agitação mecânica moderada por uma hora com controle de temperatura (nos valores de 15, 25 e 35°C). Uma etapa importante na síntese de NP's OFe é a lavagem que serve para remover as impurezas na forma de

íons no procedimento, tais como:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ; seguido da etapa de centrifugação e decantação com solventes polares como a água e o metanol a fim de remover os eletrólitos ainda presentes.

As nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas da seguinte forma: Soluções aquosas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeCl}_2$ , na razão molar de 2:1 respectivamente foram misturadas e em seguida, foi adicionada 0,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  7 mol.L<sup>-1</sup>.



**FIGURA 4**– Fluxograma da incorporação das nanopartículas de óxido de ferro no coacervato.

### **3.5. Equipamentos e Técnicas Experimentais**

#### **3.5.1. Espectroscopia na região do UV-Vis**

Os espectros eletrônicos, nas regiões do visível e ultravioleta, foram registrados em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode Array. Utilizou-se uma cubeta de quartzo retangular de caminho ótico de 1,0 cm para caracterização das nanopartículas em suspensão.

Os espectros eletrônicos das amostras em coacervatos foram registrados em um espectrofotômetro Varian, modelo CARY 500 UV-Vis-NIR. Utilizou-se uma cubeta de quartzo retangular de caminho ótico de 1,0 cm ou, ainda na forma de pastilha confeccionadas a partir somente da amostra para a caracterização das nanopartículas incorporadas nos coacervatos. Ambos os espectrofotômetros encontram-se disponíveis no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

#### **3.5.2. Análise Termogravimétrica (TG)**

As análises foram obtidas no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC com auxílio de uma balança modelo TGA-50 da marca Shimadzu. Todos os experimentos foram feitos numa razão de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar sintético. Nos ensaios, utilizaram-se massas de aproximadamente 10mg e temperatura máxima de 900°C.

#### **3.5.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, utilizando-se um espectrofotômetro FTLA 2000-102, ABR – BOMEM, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , usando pastilhas de KBr.

#### **3.5.4. Difração de Raios- X**

As medidas de difração de raios-X foram obtidas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC a partir de um difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB, consistindo de um tubo de raios-X (40 kV e 25mA), usando radiação  $\text{CoK}\alpha$  de  $\lambda = 1,74889\text{\AA}$ , intervalo angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  com uma velocidade de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ .

#### **3.5.6. Fotólise**

O equipamento utilizado na realização dos experimentos de fotólise foi um reator fotoquímico UNITEC-LAB UNP 001, disponível no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. A lâmpada escolhida foi de comprimento de onda específico de 277 nm.

#### **3.5.7. Análise Reológica**

As análises das amostras foram medidas através do sistema dinâmico ou oscilatório em sensor do tipo placa de diâmetro de 40 mm com um ângulo de  $0^\circ 59' 1''$  em um reômetro modelo AR550 da TA instruments no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. As análises foram realizadas à temperatura constante de  $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ . O tempo de medida foi de 5 minutos e a frequência de cisalhamento foi variada de 0 a 10 Hz, mantendo-se a tensão constante em 4 Pa (faixa de linearidade). O mesmo aparato foi utilizado nas medidas de fluxo com taxa de cisalhamento de 0 a  $100\text{ s}^{-1}$ .

#### **3.5.8. Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros de Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  foram obtidos por um espectrômetro de aceleração constante convencional com fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de ródio e geometria de transmissão padrão, no Laboratório de Mössbauer do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

### **3.5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório Microscopia Avançada do Departamento de Física da UFC através do equipamento TESCAN SEM (Modelo VEGA/XMU, Brno, Czech Republic), com acelerador de voltagem de 30Kv.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Preparação dos coacervatos

A formação dos coacervatos se deu pela mistura das soluções aquosas de polifosfato de sódio ( $\text{NaPO}_3$ ) com sais divalentes de cloretos, nitratos e sulfatos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Os sistemas utilizados respeitaram a razão molar de 2:1 de polifosfato de sódio e sal divalente, respectivamente. Foi verificado que a formação dos coacervatos depende da escolha do sal adicionado à solução de polifosfato de sódio e esta dependência é tanto em relação ao ânion, como também ao cátion escolhido. Por exemplo, os sais de nitrato iniciam a coacervação mais rapidamente. Entende-se como rapidamente o tempo necessário para se observar uma turbidez na solução ao adicionar o sal no polifosfato. No caso dos nitratos esse tempo foi menor comparado com os cloretos. O momento de turbidez indica o início da coacervação, ou seja, a formação de duas fases aquosas; uma rica em partículas coloidais (o coacervato) e outra fase pobre em colóides (o sobrenadante).

Para o coacervato a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  foi necessário adicionar 4 mL de álcool etílico à temperatura ambiente de  $27^\circ\text{C}$  a fim de diminuir a polaridade do sistema e forçar a coacervação que se inicia instantaneamente, uma vez que o etanol é menos polar que a água. Procedimento semelhante foi realizado para os sistemas de sulfato de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  porém com a necessidade de adicionar 6mL de álcool etílico. Após a adição observou-se uma turbidez permanente no sistema, porém o coacervato só se formou 5 horas após o sistema permanecer em repouso.

Quando se analisa a interação entre soluções aquosas de polifosfato de sódio e sais divalentes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  têm-se, no primeiro momento, a idéia de que a condição necessária para a formação do coacervato está relacionada somente à carga do íon metálico. Entretanto, os resultados mostram que a carga não parece ser o único fator determinante para o processo. Conforme descrito anteriormente, a formação de coacervato a partir de soluções de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ocorrem naturalmente pela simples mistura dos reagentes. Entretanto, a formação dos coacervatos com  $\text{Zn}^{2+}$ , especificamente

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ocorre somente após a adição de álcool. Ao observar as entalpias de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidratação}}$ ) dos íons metálicos é possível visualizar uma tendência que sugere uma explicação para o porquê da não formação de coacervato com Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. O quadro 1 mostra as entalpias de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidratação}}$ ) dos íons metálicos para sistemas monohidratados (TRACHTMAN et al., 1998)

**QUADRO 1.** Valores de entalpias de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidratação}}$ ) para os íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. (TRACHTMAN et a., 1998)

Cátions	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
( $\Delta H_{\text{hidratação}}$ ) kcal.mol <sup>-1</sup>	- 51,9	- 77,5	- 94,7

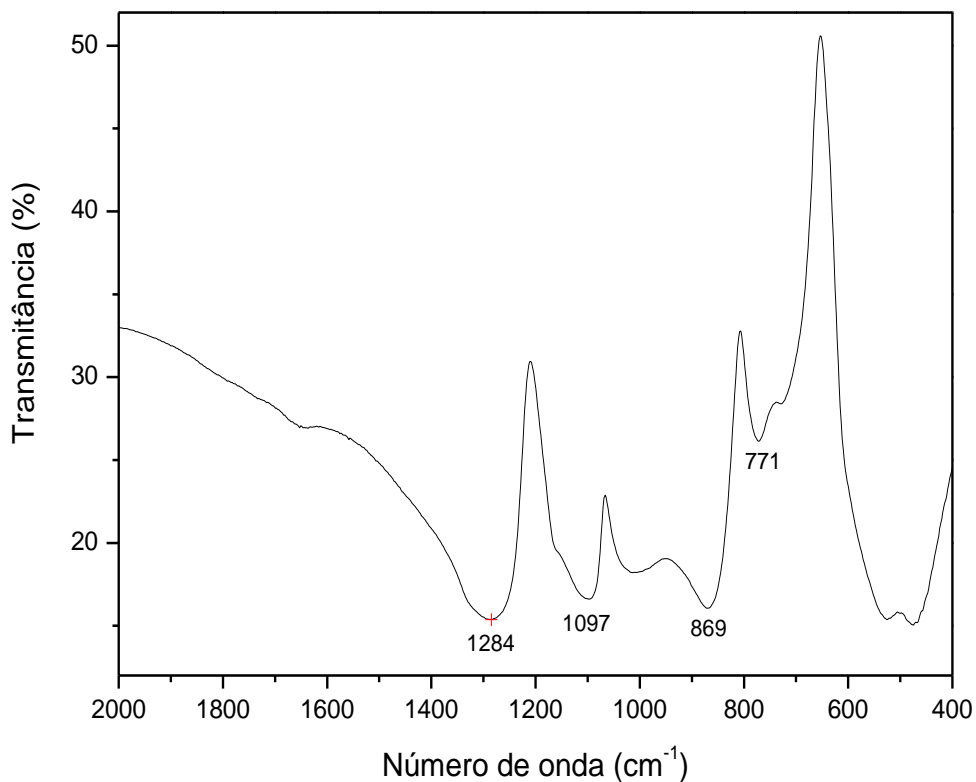
Observe que o valor de  $\Delta H_{\text{hidratação}}$  para o Zn<sup>2+</sup> é o valor mais negativo e, portanto, sugere que a interação entre o Zn<sup>2+</sup> e a água é mais forte e conseqüentemente a interação do Zn<sup>2+</sup> com o polifosfato de sódio mais difícil. De acordo com o quadro a facilidade de formação do coacervato segue a tendência: Ca > Mg > Zn.

Já a influência na formação do coacervato pela escolha do ânion ou contra-íon pode ser entendida pelo efeito de desolvatação que está relacionado a uma diminuição na estabilidade do coacervato e apresenta uma tendência de: Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ou seja, os coacervatos a partir de cloretos demonstram maior facilidade de formação e estabilidade.

## 4.2. Caracterização dos coacervatos

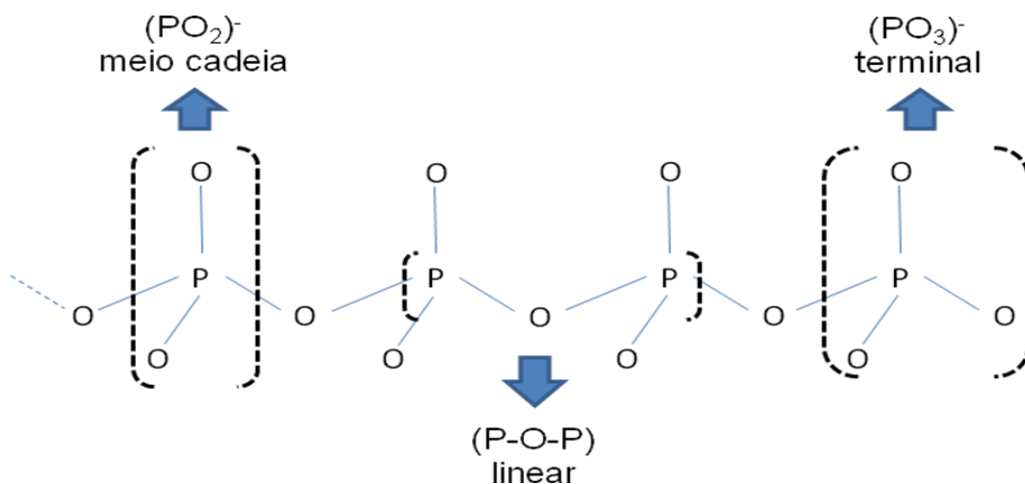
### 4.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A figura 5 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do polifosfato de sódio e a tabela 1 lista as bandas que caracterizam a cadeia polimérica do NaPO<sub>3</sub> comparando as absorções das bandas nesse trabalho com relatos da literatura.



**FIGURA 5** - Espectro de infravermelho do polifosfato de sódio, em pastilha de KBr.

Basicamente três grupos merecem destaque nos espectros. O grupo fosfato terminal da cadeia  $(\text{PO}_3)^-$ , o grupo  $(\text{P-O-P})$  que se refere à estrutura linear da cadeia e o grupo  $(\text{PO}_2)^-$  que se refere aos grupos do meio da cadeia. A ilustração desses grupos é apresentada na figura 6.



**FIGURA 6** - Descrição dos grupos fosfatos na cadeia do polifosfato de sódio.

**TABELA 1-** Grupos estruturais correspondentes as bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para o polifosfato de sódio.

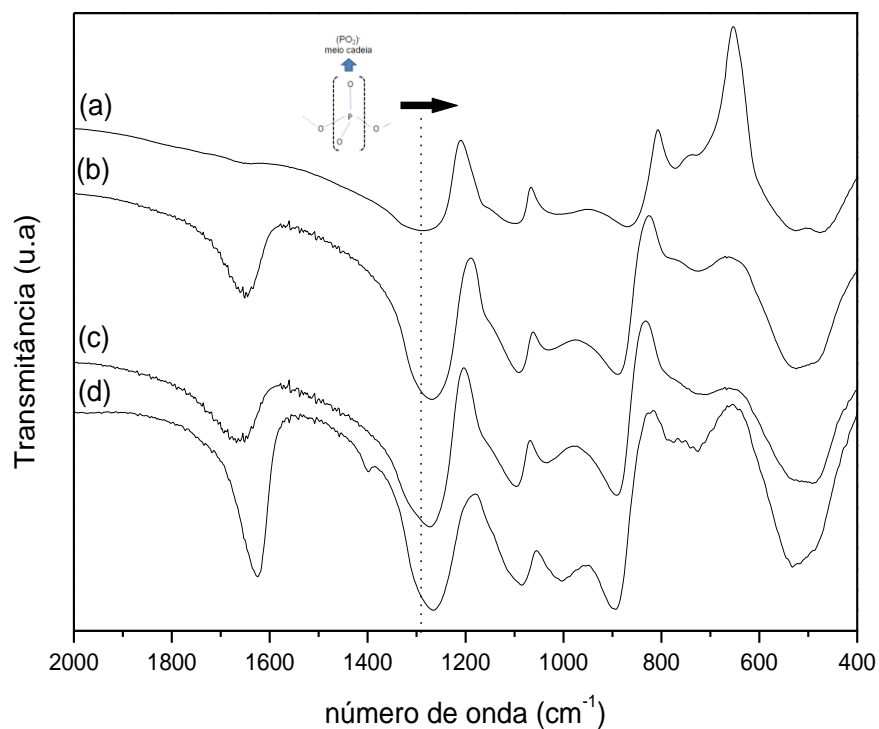
Grupos fosfatos	NaPO <sub>3</sub> (este trabalho) cm <sup>-1</sup>	NaPO <sub>3</sub> (literatura) cm <sup>-1</sup>
v <sub>s</sub> (P-O-P) (linear)	771	780 Honkanen et al. (1991)
v <sub>as</sub> (P-O-P) (linear)	869	900 Dayanand et al (1996)
V <sub>s</sub> (PO <sub>3</sub> ) (terminal)	1097	1030 Bartholomew (1972)
N <sub>as</sub> (PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (meio cadeia)	1284	1270 Barbosa et al. (1996)

As figuras 7 e 8 comparam os espectros vibracionais dos coacervatos preparados a partir dos cloretos e nitratos de cálcio, magnésio e zinco com o espectro do polifosfato de sódio, respectivamente.

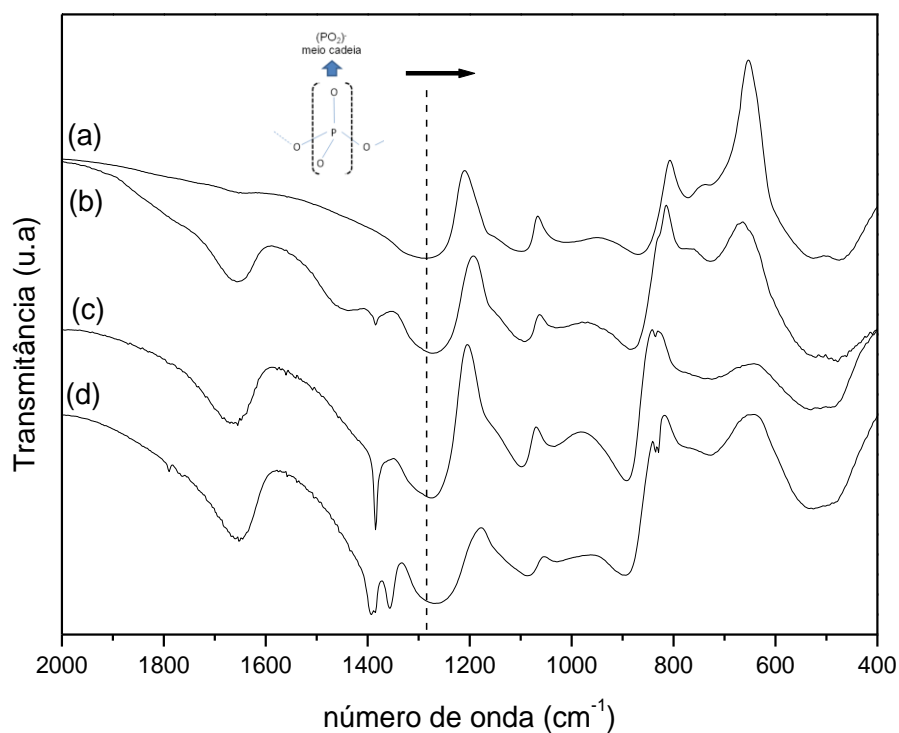
Uma comparação entre os espectros vibracionais dos coacervatos com o espectro vibracional do polifosfato nos fornece informações importantes quanto à interação entre os íons metálicos divalentes e a cadeia de polifosfato. Através dos espectros é possível verificar que a banda em torno de 1280 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos grupos PO<sub>2</sub><sup>-</sup> (meio da cadeia) sofre um deslocamento para regiões de menor energia. Essa tendência é observada tanto para os coacervatos a partir de cloretos como para os coacervatos preparados a partir de nitratos. Isso sugere que a coordenação dos metais ocorre nos oxigênios desses grupos e não nos oxigênios dos fósforos do final da cadeia, já que não se observa variações significativas nas bandas desses grupos conforme pode ser visto nas tabelas 2 e 3.

Observa-se também que a formação dos coacervatos parece não destruir o polímero inorgânico. Os espectros são mais condizentes com uma situação de coordenação entre os metais e a cadeia de polifosfato

Outra diferença que pode ser apontada entre os espectros de polifosfato de sódio e dos coacervatos é a presença de água que como já foi dito difere entre os ânions, caracterizada pela banda em torno de 1640 cm<sup>-1</sup>. Mesmo os coacervatos passando por um processo de liofilização foi possível observar a presença de água



**FIGURA 7-** Comparação entre os espectros vibracionais dos coacervatos preparados a partir dos cloretos com o polifosfato de sódio. (a)  $\text{NaPO}_3$ ; (b)  $\text{CaCl}_2$ ; (c)  $\text{MgCl}_2$  e (d)  $\text{ZnCl}_2$ .



**FIGURA 8-** Comparação entre os espectros vibracionais dos coacervatos preparados a partir dos nitratos com o polifosfato de sódio. (a)  $\text{NaPO}_3$ ; (b)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; (c)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e (d)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

**TABELA 2-** Comparação entre as bandas dos grupos fosfato dos coacervatos preparados a partir das soluções de cloreto de Ca, Mg e Zn com as bandas do polifosfato.

	Ca (cm <sup>-1</sup> )	Mg (cm <sup>-1</sup> )	Zn (cm <sup>-1</sup> )	NaPO <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )
$v_{as}(P-O-P)$	725	707	725	771
$v_s(P-O-P)$	869	891	892	869
$v_s(PO_3^-)$	1091	1095	1083	1097
$v_{as}(PO_2^-)$	1269	1272	1265	1284

**TABELA 3-** Comparação entre as bandas dos grupos fosfato dos coacervatos preparados a partir das soluções de nitrato de Ca, Mg e Zn com as bandas do polifosfato.

	Ca (cm <sup>-1</sup> )	Mg (cm <sup>-1</sup> )	Zn (cm <sup>-1</sup> )	NaPO <sub>3</sub> (cm <sup>-1</sup> )
$v_{as}(P-O-P)$	727	725	727	771
$v_s(P-O-P)$	885	892	894	869
$v_s(PO_3^-)$	1091	1097	1065	1097
$v_{as}(PO_2^-)$	1272	1274	1267	1284

A banda que aparece em torno de 1400 cm<sup>-1</sup> nos espectros dos coacervatos preparados a partir de nitratos é característica da ligação N-O do grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (BUENO, 1989).

#### 4.2.2. Análise Termogravimétrica (TG)

Esta técnica relaciona a perda de massa da amostra com o aumento da temperatura do sistema. Para as amostras dos coacervatos a partir de sais de nitratos, têm-se a seguinte ordem de perda de massa:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ , entretanto para os coacervatos a partir de sais de cloreto a ordem de perda de massa foi de  $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$  (ver Figura 9).

As perdas de massa para os sais de nitrato foram de aproximadamente de 16% para o Ca, 24% para o Mg e 18% para o Zn diferentes das perdas de massa apresentadas pelos sais de cloreto que foram de aproximadamente de cloretos 18% para o Ca, 24% para o Mg e 30% para o Zn.

É importante ressaltar que, em virtude da característica química do polifosfato de sódio, ou seja, um precursor vítreo que não sofre degradação química quando submetido ao aquecimento nessa faixa de temperatura, a variação de massa observada é atribuída à perda água ou algum resíduo de álcool para aqueles sistemas que necessitaram desse reagente para formar o coacervato.

Diante disso, os perfis das curvas termogravimétricas mostram comportamentos distintos entre os sistemas. Para o coacervato preparado a partir de cloreto de cálcio dois platôs são observados. O primeiro, mais claro de visualizar, numa temperatura entre 100-200°C, associado a uma perda de massa de 7,2% e o segundo numa temperatura próximo de 350°C associado a uma perda massa de 13,2%. Esses resultados sugerem que a água está aprisionada no coacervato em sítios ou cavidades diferentes.

A interação da água com o coacervato parece forte, já que a presença de platô indica um separação distinta entre as variações de massa. Isso é visto para ambos os sistemas, cálcio e magnésio.

Quando se analisa a curva termogravimétrica para o coacervato preparado a partir do cloreto de magnésio apenas um evento se mostra evidente, numa temperatura em torno dos 200°C.

Quando a análise é estendida para as regiões das curvas acima dos 200°C vê-se a diferença do comportamento térmico em função do cátion. O aparecimento de um segundo platô, somente para o cálcio, sugere que dois tipos de água estão presentes no coacervato. O segundo platô é condizente com a presença de uma água mais fortemente aprisionada à matriz de fosfato, já que necessita de uma temperatura maior para ser eliminada. Isso sugere que a estrutura do coacervato com cálcio deve possuir dois conjuntos de cavidades ou sítios de aprisionamento da água comportamento que não é observado para o coacervato de magnésio.

Já para o coacervato preparado a partir de cloreto de zinco não se observa nenhum platô. Isso sugere que a eliminação de água ocorre de maneira contínua e que a natureza de interação da água com o coacervato é menor do que nos sistemas com cálcio e magnésio.

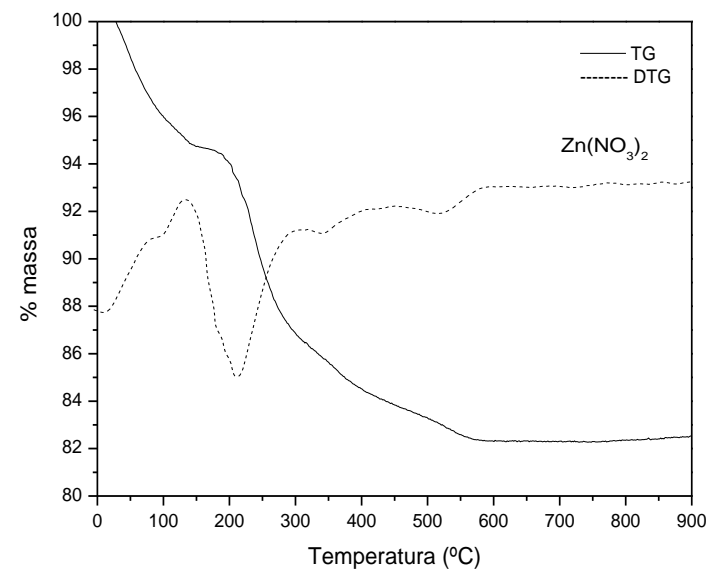
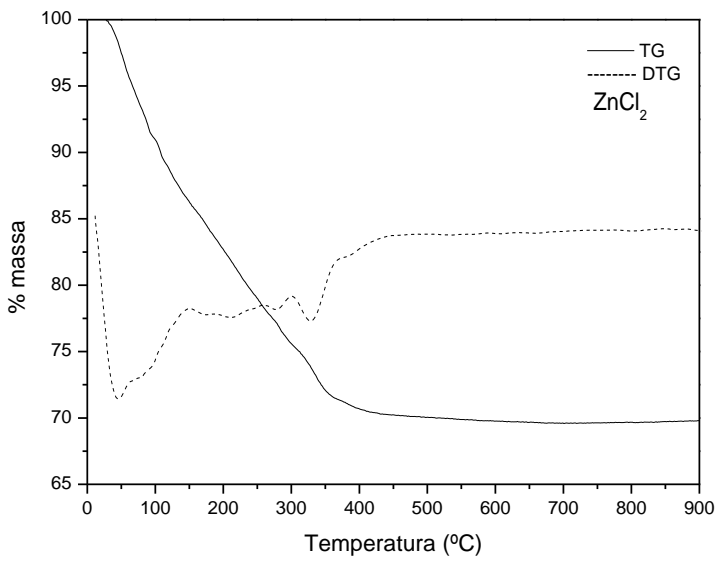
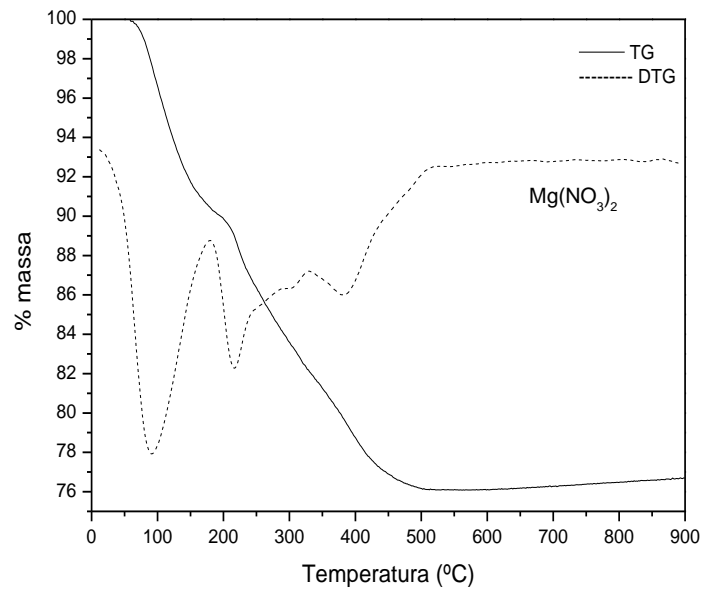
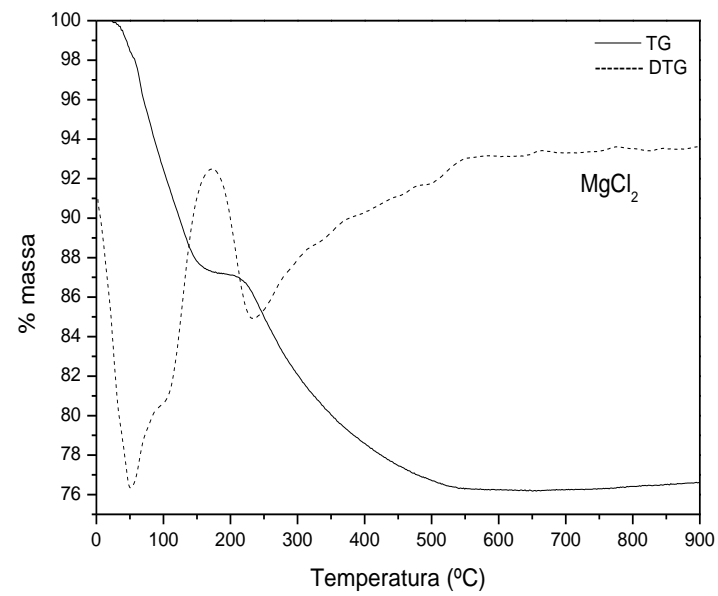
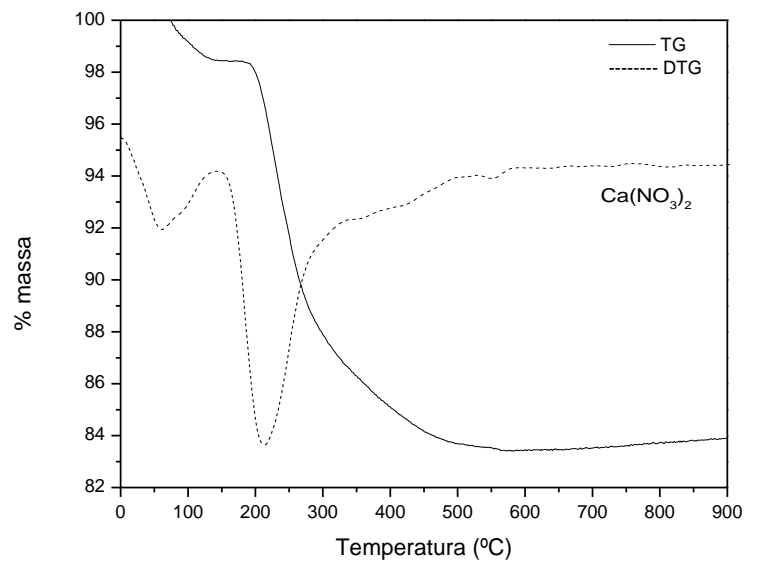
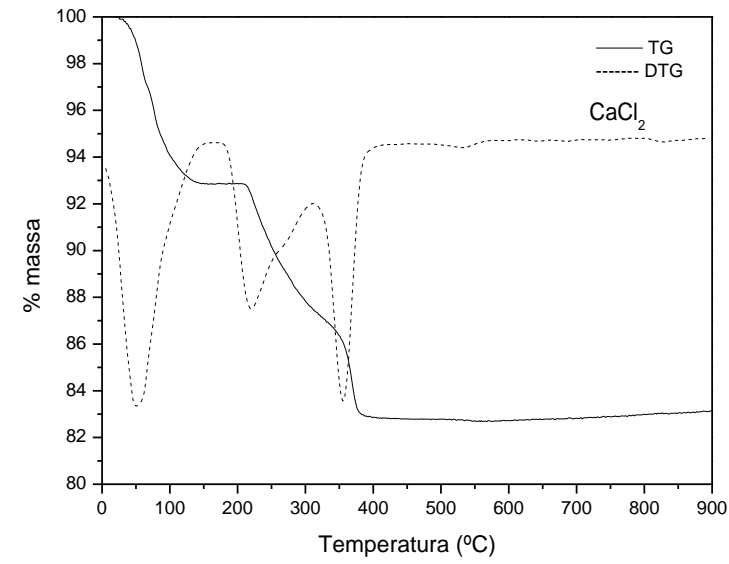
Para os sistemas preparados a partir dos nitratos as curvas termogravimétricas mostraram comportamentos semelhantes. Em ambos os sistemas parece evidente a presença de um único platô. Para o coacervato com cálcio o platô é visualmente mais fácil de verificar. Isso vai de encontro à discussão feita para os coacervatos preparados a partir dos cloretos sugerindo que não só o tipo de cátion influencia na formação e estrutura do coacervato mas também a natureza do ânion.

Um fato importante a se destacar é a semelhança da curva do zinco com as do cálcio e magnésio. A formação do coacervato a partir de nitrato de zinco exigiu a adição de álcool, entretanto, o perfil da curva é muito semelhante às curvas dos coacervatos de cálcio e magnésio. Isso é uma indicação forte de que a adição de álcool age somente no equilíbrio da solução e, portanto, não deve interferir na interação entre cátion metálico e a cadeia de polifosfato e, portanto, a separação de fase que ocorre durante a preparação é exclusivamente associada à formação de coacervato.

Nas curvas termogravimétricas dos coacervatos provenientes de sais de nitrato, foi observado um número de eventos de perda de massa inferior às observadas para os coacervatos provenientes de sais de cloreto.



Pelas curvas de DTG, os eventos observados para os coacervatos a partir de sais de nitrato demonstraram 2 eventos de perda de massa a partir de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 4 eventos para de perda de massa a partir de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e 4 eventos de perda de massa a partir de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e, comportamento diferente foi encontrado para os coacervatos a partir de sais de cloreto que demonstraram 3 eventos de perda de massa a partir de  $\text{CaCl}_2$ , 3 eventos de perda de massa a partir de  $\text{MgCl}_2$  e 5 eventos de perda de massa a partir de  $\text{ZnCl}_2$ . Desta forma, concluí-se que o tipo de ânion e de cátion do sal divalente influencia na formação do coacervato com diferenças também no comportamento térmico das amostras.



**FIGURA 9**-TG e DTG dos coacervatos preparados, com razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético.

### 4.2.3. Análise Reológica

A Reologia é um ramo da Física que descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões e podem ser divididas em dois tipos gerais: a Reologia de fluxo contínuo e a Reologia de fluxo oscilatório, onde a diferença entre elas está na forma em que o material é tensionado ou cisalhado por um pistão sob uma superfície metálica fixa (SCHARAMM, 2006).

A técnica baseia-se em aplicar uma força ou tensão com o auxílio de um pistão de rotação controlável em uma amostra depositada em um suporte fixo (uma placa metálica) a fim de gerar uma deformação no material, dependente da constituição deste. E o que distingue um fluido do outro é a velocidade com a qual a deformação aumenta em relação ao tempo (também chamada de tensão de cisalhamento).

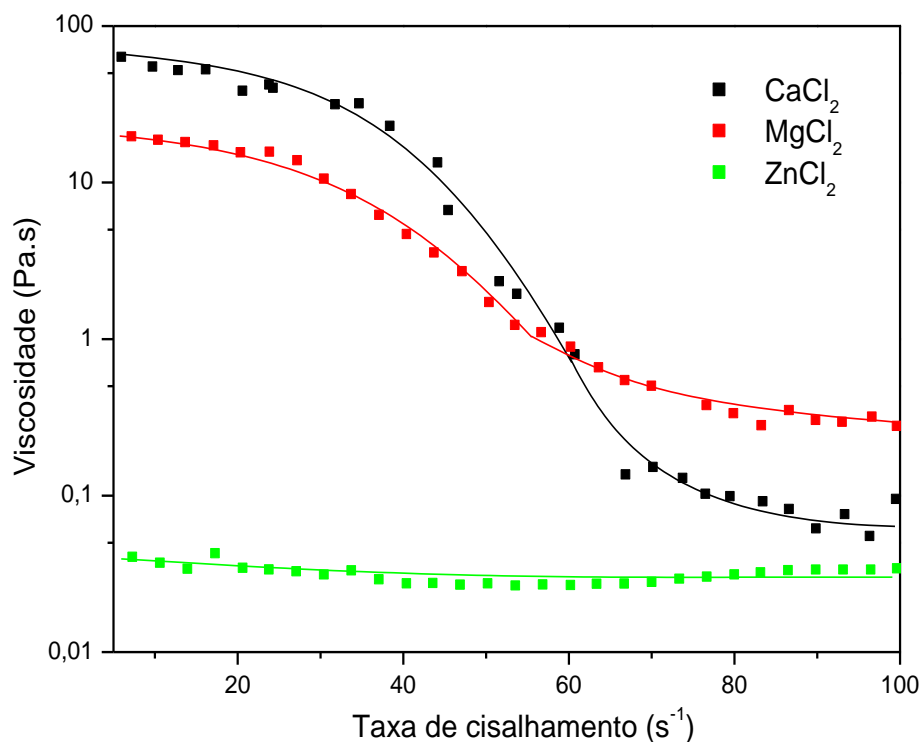
Os coacervatos foram analisados por Reologia de fluxo contínuo e Reologia de fluxo oscilatório, uma limitação observada durante a experimentação foi o comportamento do material que, por vezes, gelifica antes do término da análise de 5 minutos impedindo que o pistão rotacione livremente e, assim influenciando no resultado da análise.

O polifosfato de sódio não foi analisado isoladamente devido a elevada afinidade deste por metais (material que constitui a base a serem depositadas as amostras) que representaria um risco ao suporte utilizado para a realização dos experimentos para efeito de comparação com os coacervatos.

As medidas reológicas dos coacervatos foram analisadas após o processo de coacervação de 3 horas e um tempo adicional para que os sistemas (entenda como sobrenadante e coacervato) entrassem em equilíbrio. É sabido que cadeias poliméricas lineares como a do polifosfato contribuem para uma elevação da viscosidade do sistema (MORRIS, 1995), porém este efeito na viscosidade para as amostras de coacervato a partir de polifosfato é dependente do ânion e do cátion utilizado (SINGH, 2007).

Os coacervatos analisados por reologia de fluxo contínuo tiveram suas curvas plotadas em função dos sistemas com mesmo ânion, coacervatos a

partir de cloretos na Figura 10 e os coacervatos a partir de nitratos na Figura 11 a fim de se observar a influência do cátion.

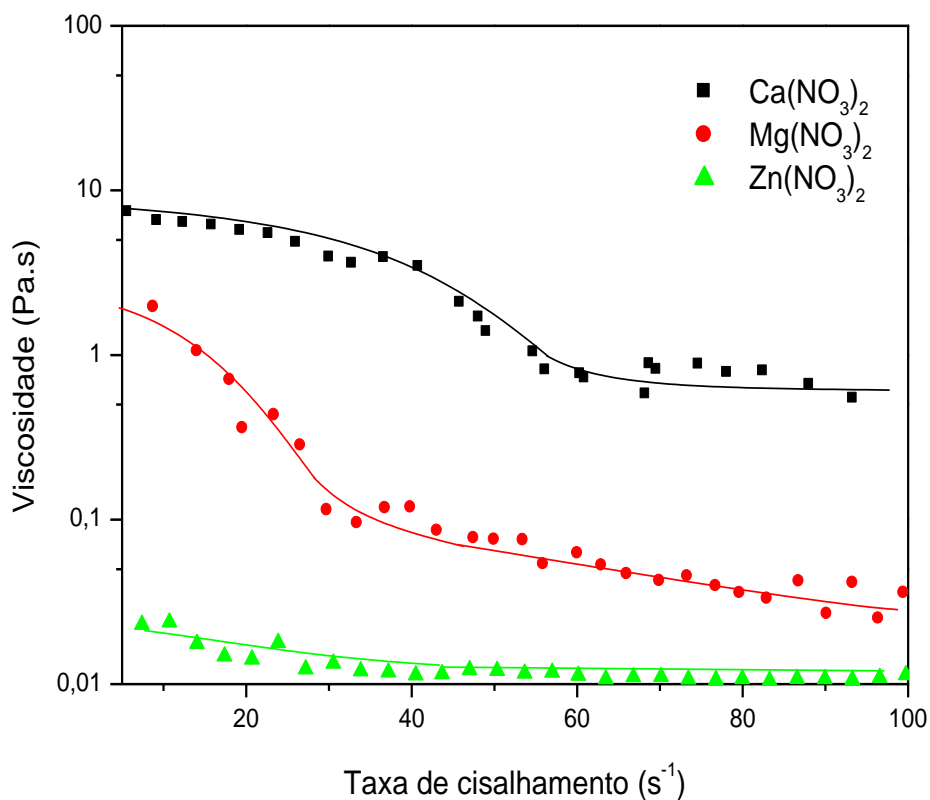


**FIGURA 10-** Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de cloreto preparados.

Os coacervatos de cálcio demonstraram uma maior viscosidade em relação aos demais, tanto para os cloretos quanto para os nitratos e o zinco por sua vez demonstrou uma menor viscosidade justificada pelo valor de  $\Delta H$  de hidratação do  $Zn^{2+}$  ser menor que o  $\Delta H$  do  $Mg^{2+}$ , favorecendo a interação com a cadeia aniônica do polifosfato por estar menos protegido por moléculas de água (BOCK et al., 1995).

Pelo comportamento das curvas, pode-se concluir que o coacervato a partir de zinco apresenta comportamento Newtoniano, ou seja, um perfil linear da curva que indica que a viscosidade praticamente não variou com a tensão de cisalhamento, como fora observado em trabalhos anteriores (PALAVIT, 1995). Em relação aos outros coacervatos, o comportamento foi pseudoplástico, pois se observa uma perda da viscosidade com o aumento da

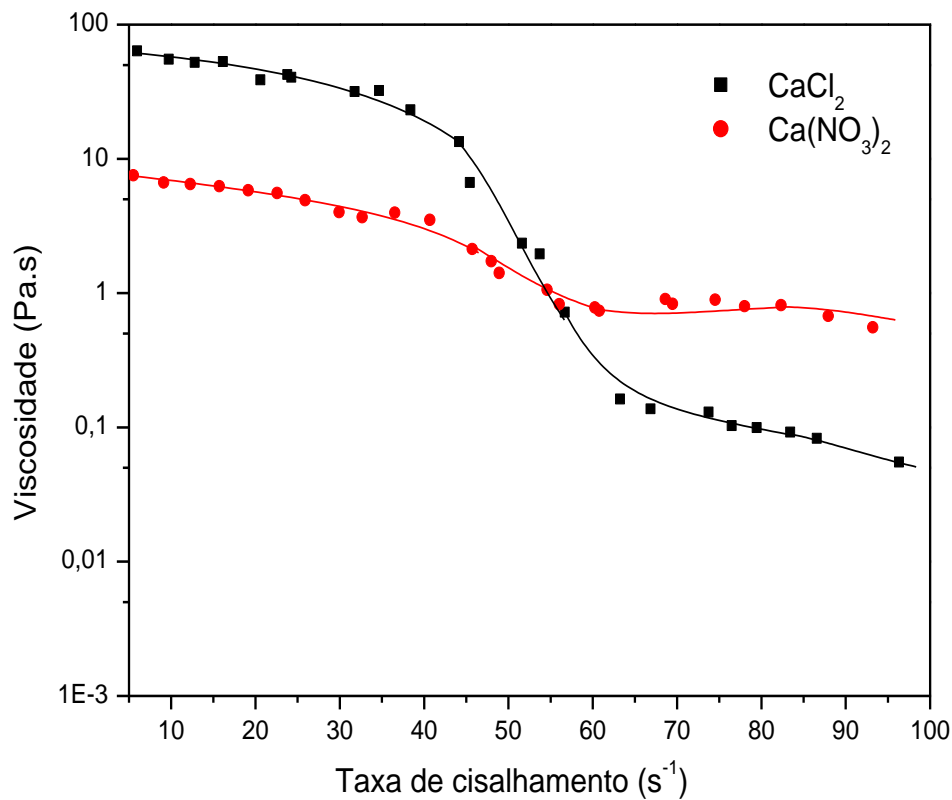
tensão de cisalhamento. Porém foram observadas regiões em que o material se comporta como Newtoniano (com dois platôs newtonianos em aproximadamente de 0 a 40  $s^{-1}$  e de 65 a 100  $s^{-1}$ ), esta quebra da linearidade deve-se a pseudoplasticidade do material.



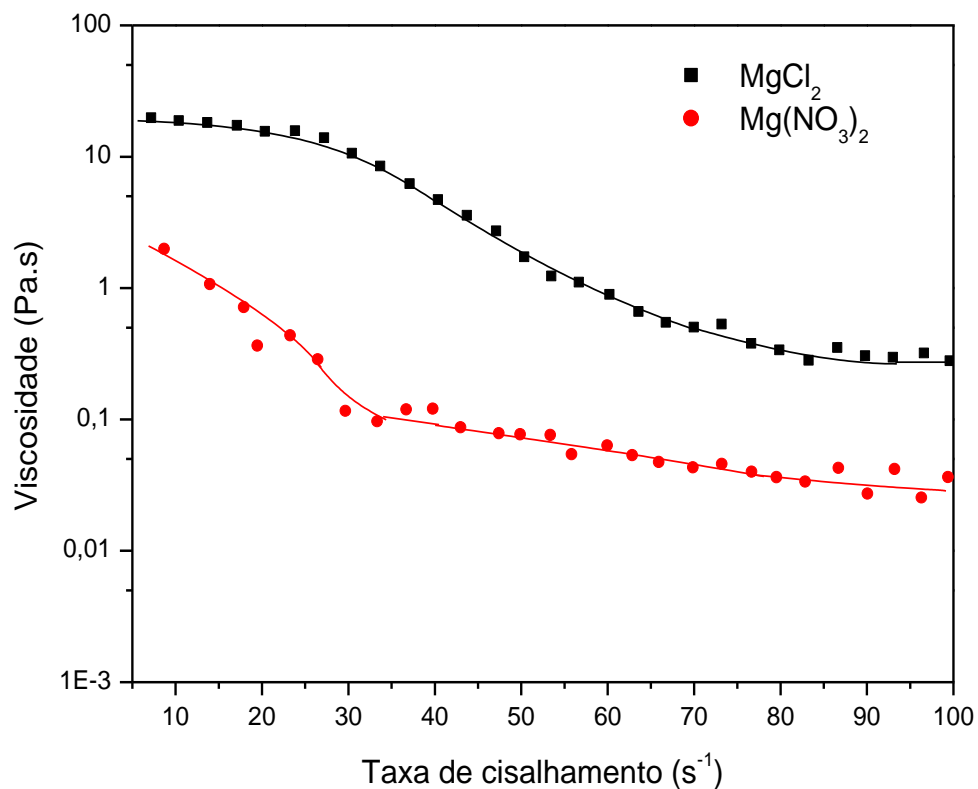
**FIGURA 11-** Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de nitrato preparados.

Uma discussão semelhante pode ser aplicada aos coacervatos a partir de nitrato, porém a diferença está no fato de que estes apresentaram uma viscosidade menor em relação aos cloretos para todos os coacervatos.

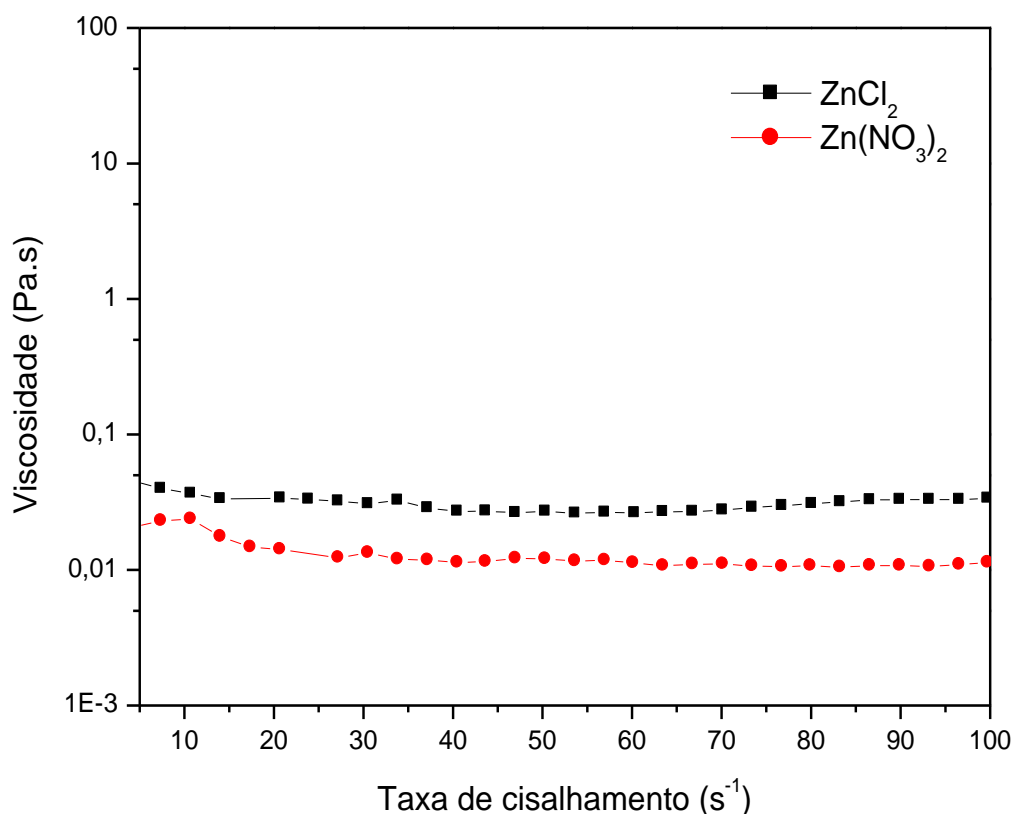
Com o objetivo de se observar a influência do ânion, as curvas foram plotadas em pares com o mesmo cátion em sua composição, com as curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de cálcio reunidos na Figura 12, os de magnésio na Figura 13 e os coacervatos a partir de sais de zinco na Figura 14, isoladamente.



**FIGURA 12-** Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de cálcio preparados.



**FIGURA 13-** Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de magnésio preparados.



**FIGURA 14-** Curvas de fluxo contínuo dos coacervatos a partir de sais de zinco preparados.

A influência dos ânions em todas as curvas pode ser explicada pelo grau de hidratação dos ânions que tornam mais ou menos disponível a interação do cátion, ligado inicialmente a ele, com a cadeia polimérica também aniônica do polifosfato.

Neste sentido, a viscosidade aumenta à medida que a interação da dupla camada elétrica, do cátion com a cadeia aniônica de polifosfato, torna-se mais efetiva. Uma etapa que precede a formação da dupla camada ou do coacervato é a de dessolvatação do ânion (FLORENCE, 2003) e como fora anteriormente discutido a tendência de perda de solvente, neste caso água, do cloreto é maior que a do nitrato (favorecendo a coacervação ao tornar mais disponível o cátion à cadeia do polifosfato como também torna a interação entre estes mais forte e, assim torna o coacervato mais resistente à fluidez).

Vale ressaltar que o coacervato a partir de nitrato de zinco demonstrou uma viscosidade maior em relação ao coacervato a partir de cloreto de zinco devido ao fato de que para o nitrato foi necessário a adição de álcool etílico para a formação do coacervato (ou seja, tornando-o menos hidratado e menos polar e, conseqüentemente mais favorecido para a coacervação).

Com a reologia de fluxo oscilatório, tornou-se possível uma comparação entre os resultados obtidos pela análise de fluxo contínuo a fim de sugerir uma ordem de viscosidade para os diferentes coacervatos pelos efeitos do ânion e do cátion escolhidos. Os valores de viscosidade dinâmica encontrados para os diferentes coacervatos estão mostrados no Quadro 2.

**QUADRO 2-** Comparação entre os valores de viscosidade dinâmica,  $\eta^*$  em escala logartímica, obtidos na reologia de fluxo oscilatório, a partir dos diferentes coacervatos produzidos, mantendo fixo o valor de freqüência de 10 Hz.

	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$\eta^*$	53,8	36,8	0,72	32,0	21,9	14,4

Pela interpretação dos resultados, uma ordem de viscosidade pode ser sugerida para os coacervatos a partir de cloreto:  $Zn^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$  e, para os coacervatos a partir de nitrato:  $Zn^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$  pelos valores de  $\eta^*$  encontrados, seqüência também sugerida nas curvas de fluxo contínuo e confirmada nas curvas de fluxo oscilatório.

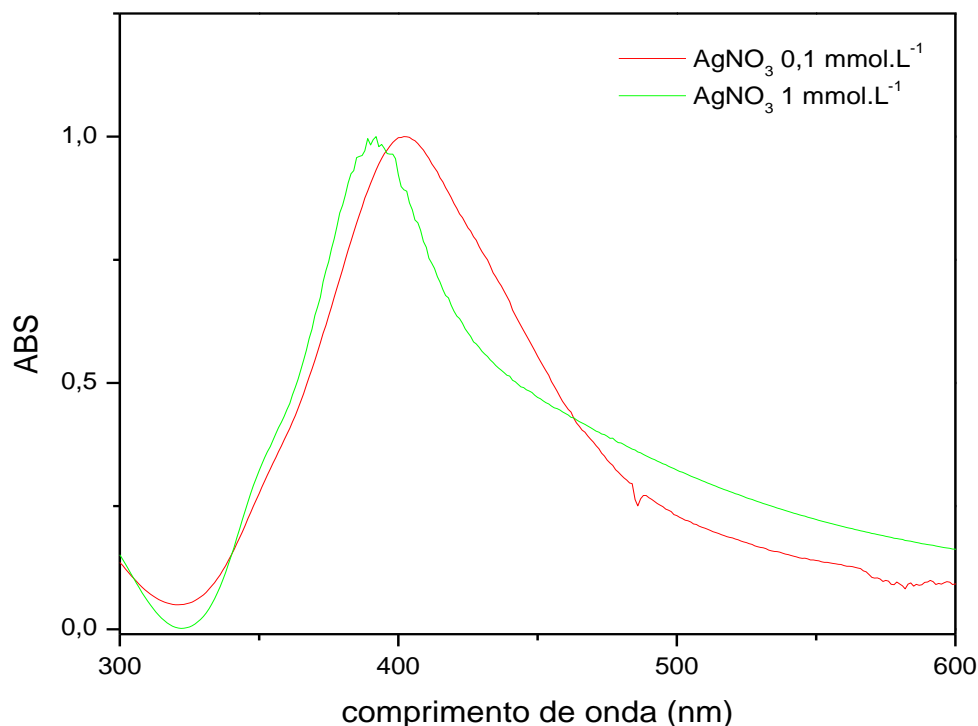


### 4.3. Estudo da formação de nanopartículas de prata em suspensão

Com o intuito de entender, e otimizar a formação das nanopartículas de prata em suspensão estudou-se o efeito de alguns parâmetros experimentais na banda plasmon de prata. Os parâmetros experimentais estudados foram: a) concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$ ; b) razão molar  $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$ ; c) concentração de  $\text{NaPO}_3$ ; d) pH; e) temperatura e f) fotoirradiação. A influência de cada um desses parâmetros foi acompanhada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis conforme descrito anteriormente. A discussão detalhada de cada parâmetro com relação à formação das nanopartículas é feita a seguir.

#### a) Efeito da concentração de $\text{AgNO}_3$

A Figura 15 mostra o efeito da concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$  na formação das nanopartículas de prata. Os espectros foram normalizados para uma melhor visualização.



**FIGURA 15-** Espectro eletrônico na região do UV-Vis das NP's para concentrações de  $\text{AgNO}_3$  de  $0,1$  e  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $\text{NaBH}_4$   $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Destacam-se duas características nos espectros. São elas: em ambos os casos observou-se a formação das nanopartículas de prata em virtude da presença da banda plasmon da prata no espectro eletrônico. Porém o centro da banda apresentou um discreto deslocamento em função da concentração de nitrato de prata utilizada. Para a concentração de prata igual a  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  a banda aparece em  $391 \text{ nm}$  e para o sistema com concentração de prata  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  a banda aparece em  $402 \text{ nm}$ .

A região em torno de  $390 \text{ nm}$  sugere que as nanopartículas formadas assumem uma morfologia do tipo esférica (SONG et al., 2008), que posteriormente foi confirmada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Outro importante aspecto é que para a concentração de prata  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ , o centro da banda é deslocado para região de maior energia. Esse deslocamento da banda plasmon para regiões de maior energia sugere que o tamanho das nanopartículas é menor. Essa diminuição está associada com o aumento do gap da nanopartícula (SARKAR, 2009).

Uma segunda característica importante do sistema é a seguinte, para uma concentração de prata  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  a banda sofreu um alargamento para regiões de maior comprimento de onda. Esse alargamento é um indicativo da formação de clusters e, portanto, sugere que durante a formação das nanopartículas o aumento da concentração de prata promove a formação de espécies com diferentes tamanhos.

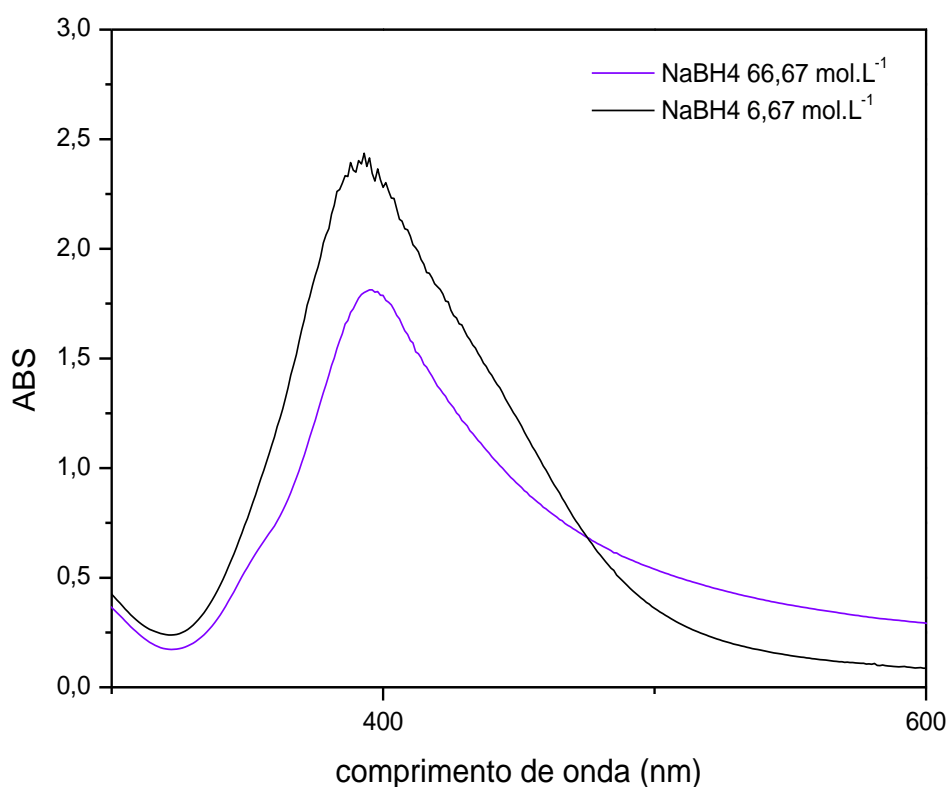
A utilização da concentração de prata de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  pode favorecer a formação de nanopartículas com tamanhos menores porém, em contrapartida, a polidispersão da amostra é maior, como evidenciado pelo alargamento da banda para maiores comprimentos de onda. A utilização da concentração de prata  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  não é mais recomendada para obtenção de partículas menores, entretanto, parece a mais indicada para assegurar uma menor dispersão de tamanho entre as partículas.

## **b) Efeito da razão molar $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$**

Estudou-se três diferentes razões molares de  $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$  variando de 6,67; 66,67 e 666,67. A Figura 16 mostra os espectros eletrônicos para os

sistemas de razão molar 6,67 e 66,67. Onde o sistema com razão molar 666,67 não é apresentado por não mostrar o surgimento da banda plasmon da prata (visualmente foi observada prata macroscópica e sólida, depositada no fundo do béquer).

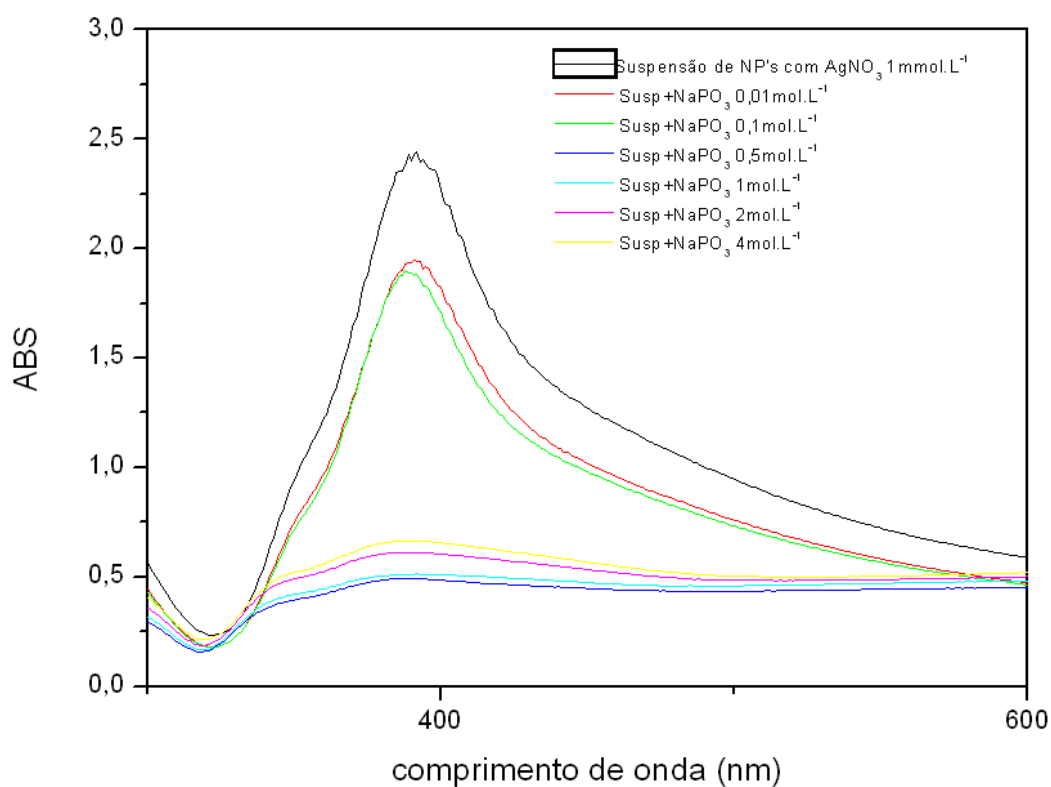
Analisando os espectros vê-se que quando se opta por razões molares menores de  $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$  a intensidade da banda plasmon da prata é mais intensa sugerindo a formação de um maior número de nanopartículas como já reportado na literatura (LIU et al., 2007). Um excesso do íon  $\text{BH}_4^-$  torna-se relevante para a estabilização de nanopartículas de prata por formar uma camada espessa de espécies  $\text{BH}_4^-$  nas superfícies das partículas como aponta a literatura (LIU et al., 2007), porém o excesso acaba impedindo a formação de nanopartículas caso exceda muito o valor de razão molar  $[\text{BH}_4^-]/[\text{Ag}^+]$  igual a 6 ao ponto de se observar prata depositada no fundo do béquer.



**FIGURA 16-** Espectro eletrônico na região do UV-Vis para suspensões de NP's com diferentes razões molares entre  $[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]$ .

### c) Concentração de $\text{NaPO}_3$

O efeito da concentração de  $\text{NaPO}_3$  na formação das nanopartículas foi estudado através da razão molar  $[\text{NaPO}_3]/[\text{Ag}]$  variando de 33 a  $1,3 \times 10^4$ . A Figura 17 apresenta os espectros obtidos para os sistemas estudados. Os espectros mostram que à medida que a concentração de  $\text{NaPO}_3$  aumenta a banda plasmon de prata sofre uma diminuição de intensidade sugerindo que há uma diminuição do número de nanopartículas de prata no meio e, portanto, indicando que concentrações muito altas de  $\text{NaPO}_3$  favorecem a desestabilização das nanopartículas. Vale ressaltar que a concentração de prata em todas as amostras foi a mesma.

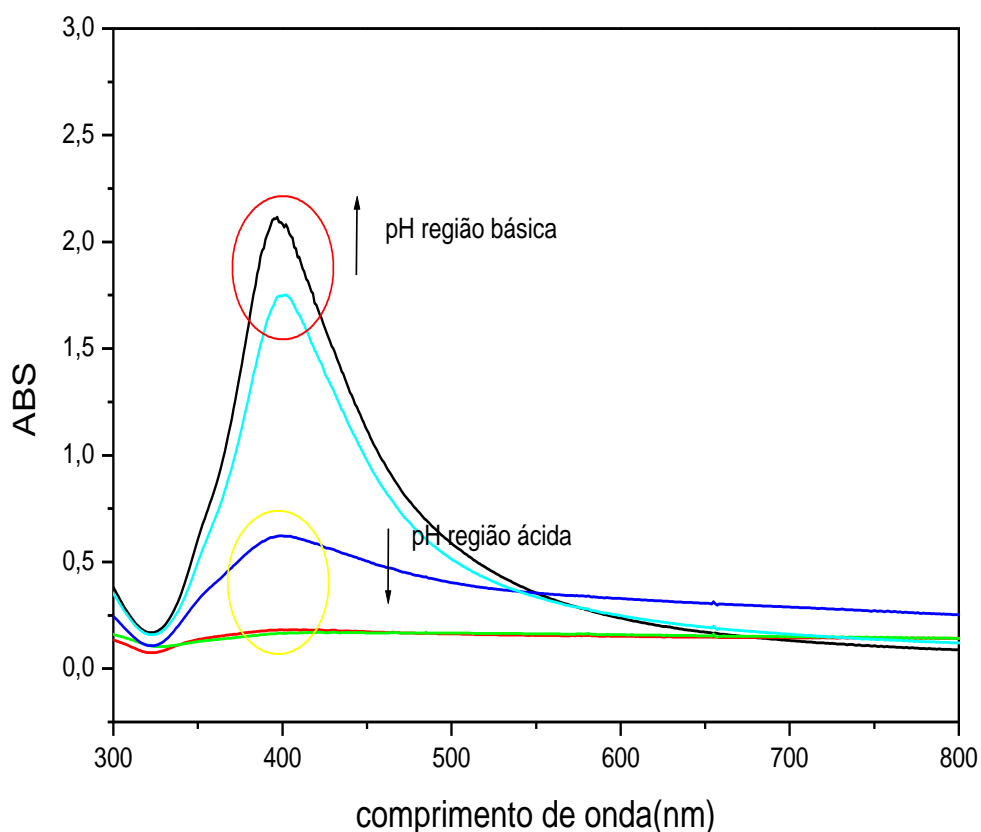


**FIGURA 17-** Espectro eletrônico na região do UV-Vis para suspensões de NP's com diferentes razões molares entre  $[\text{NaPO}_3]/[\text{AgNO}_3]$ .

#### d) Efeito do pH

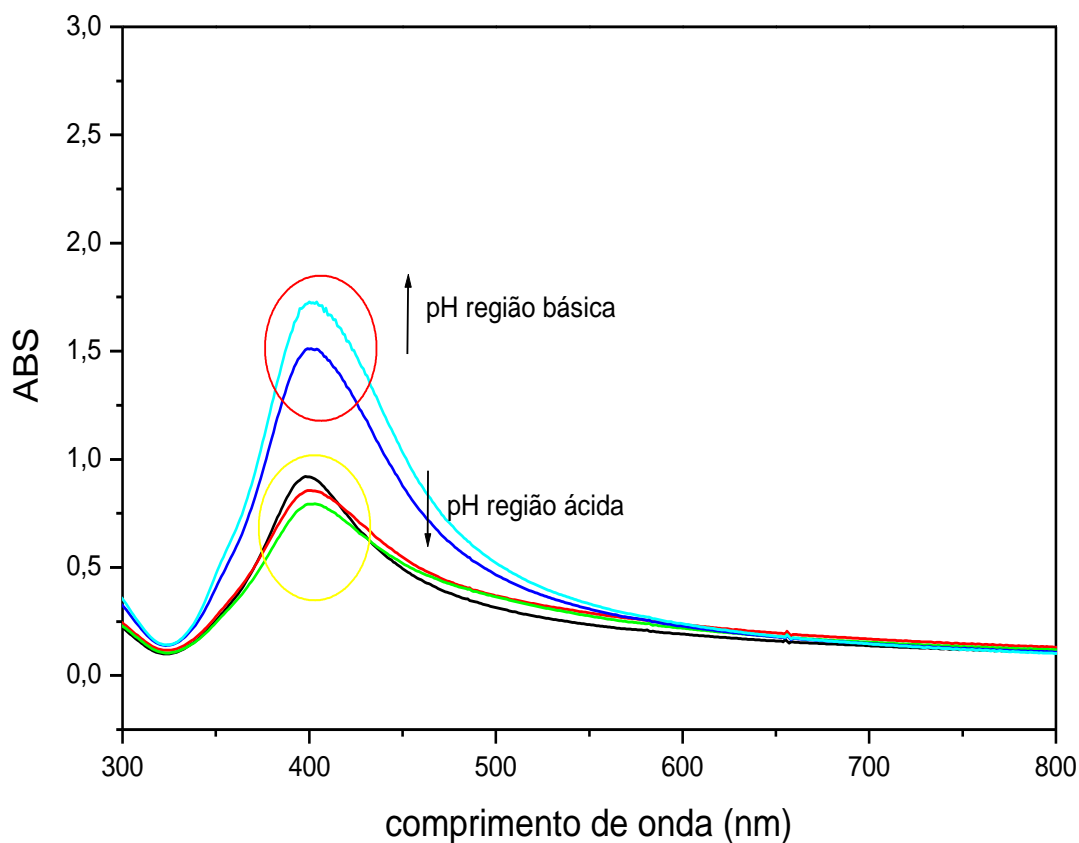
O efeito do pH foi verificado antes da formação das nanopartículas de prata na ausência de  $\text{NaPO}_3$  (ver Figura 18) e na presença de  $\text{NaPO}_3$  em outra (ver Figura 19) para valores de pH de 2, 4, 6 e 8 – corrigidos com soluções de HCl e NaOH nas concentrações de 1 e 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

De acordo com os resultados, para os sistemas sem polifosfato de sódio a formação de NP's Ag não foi assegurada em pH baixo, ou seja ácido, devido ao desaparecimento da banda plasmon que sugere que as partículas não se encontram mais em escala nanométrica, sendo portanto esta faixa inapropriada para a síntese de nanopartículas de prata nestas condições. Vale ressaltar que o pH do coacervato é ácido.



**FIGURA 18-** Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito do pH na etapa de síntese das NP's Ag na ausência de  $\text{NaPO}_3$ .

Porém para os sistemas com polifosfato de sódio houve formação de NP's Ag em todas as faixas de pH testadas. Desta forma, os espectros da Figura 19 mostram a importância do polifosfato de sódio na formação e estabilização das nanopartículas de prata em função do pH.

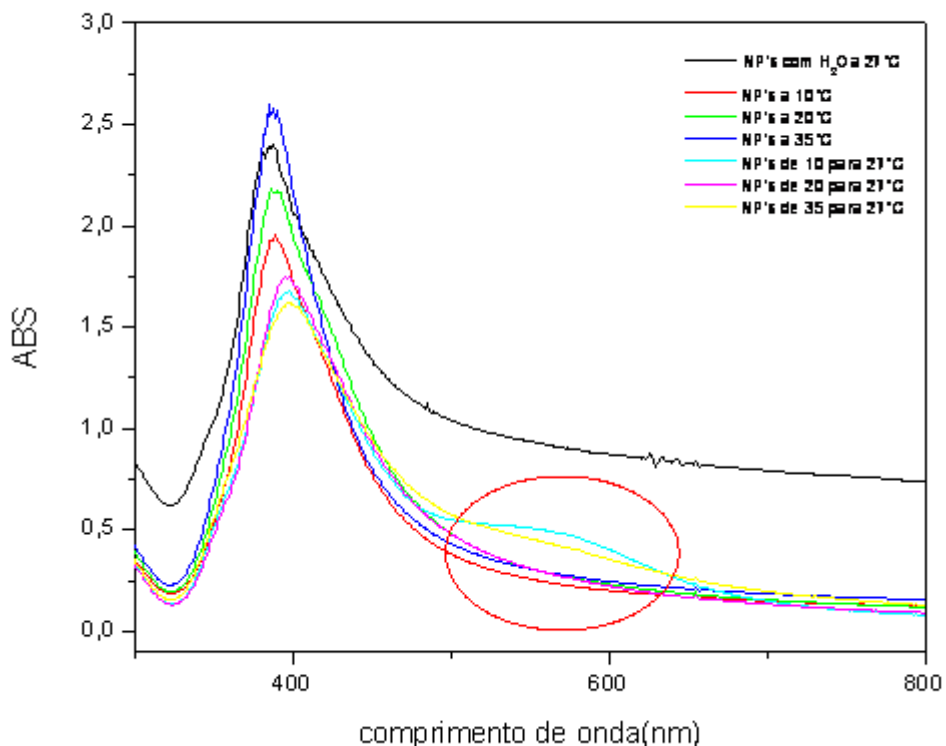


**FIGURA 19-** Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito do pH na etapa de síntese das NP's Ag na presença de  $\text{NaPO}_3$ .

### e) Efeito da Temperatura

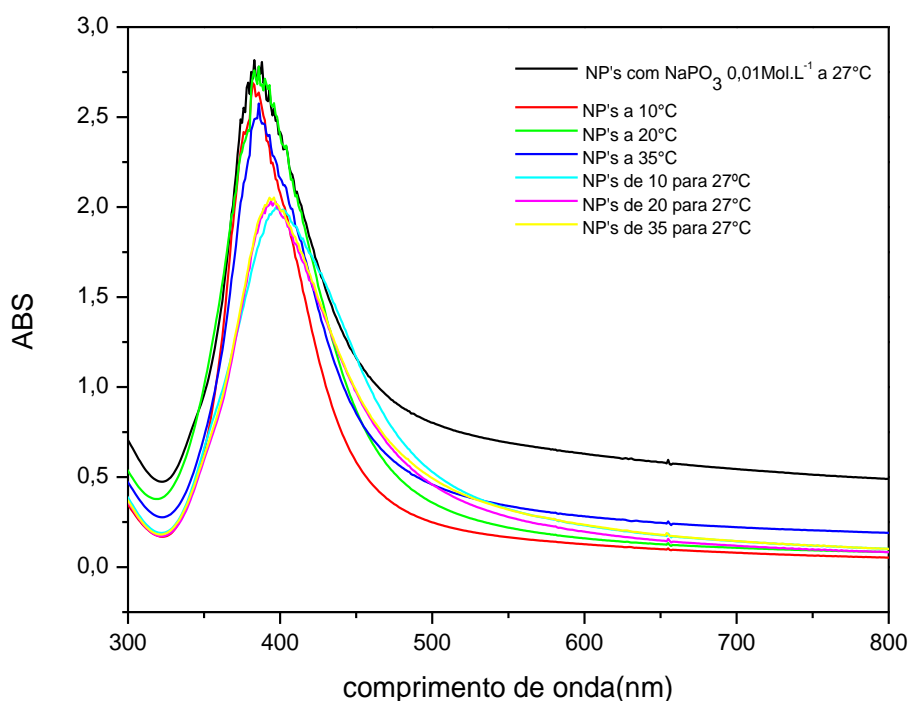
O efeito da temperatura na etapa de síntese para os sistemas sem polifosfato de sódio, (ver Figura 20) e com polifosfato de sódio, (ver Figura 21) mostrou-se diferentes dependendo da temperatura analisada, valores estes que foram ajustados para 10, 20, 27 e 35°C.

Para o sistema que utilizou água substituindo o polifosfato de sódio, em volume equivalente, surge o aparecimento de uma banda em torno de 550 nm que indica aglomeração de nanopartículas de prata (NOGUEZ, 2007) que representou uma alteração no tamanho das nanopartículas, após o retorno das temperaturas de 10 e 35°C para a temperatura ambiente de 27°C.



**FIGURA 20-** Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito da Temperatura na etapa de síntese das NP's Ag sem NaPO<sub>3</sub>.

Em relação aos espectros para o sistema que utilizou polifosfato a banda que relaciona aglomeração não foi visualizada em nenhum dos casos, o que sugere que a adição do polifosfato no meio garante estabilidade das nanopartículas de prata formadas diante de variações de temperatura. Vale ressaltar que a concentração de polifosfato utilizada foi de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (conforme resultado anterior, ver Figura 15). Ou seja, a condição mais favorável para a preparação das nanopartículas de prata foi realizada à temperatura ambiente de  $27^\circ\text{C}$  e com a utilização de polifosfato de sódio, comprovando sua aplicação de agente estabilizante de nanopartículas.

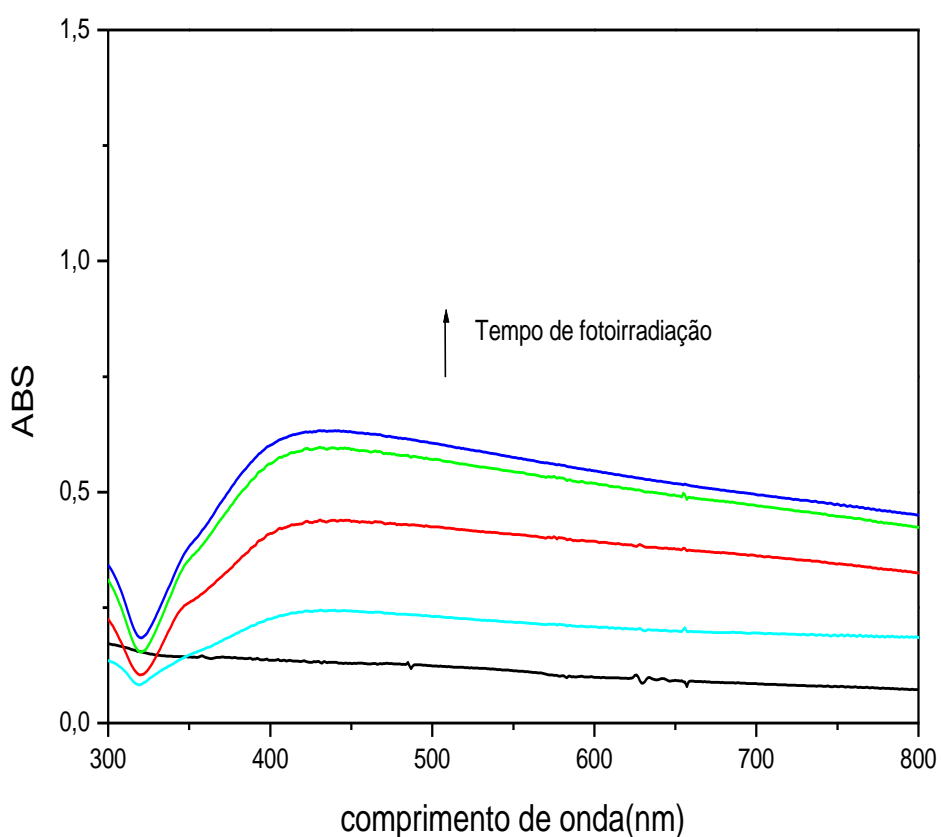


**FIGURA 21-** Espectro na região do UV-Vis de acordo com o efeito da temperatura na etapa de síntese das NP's Ag na presença de  $\text{NaPO}_3$ .

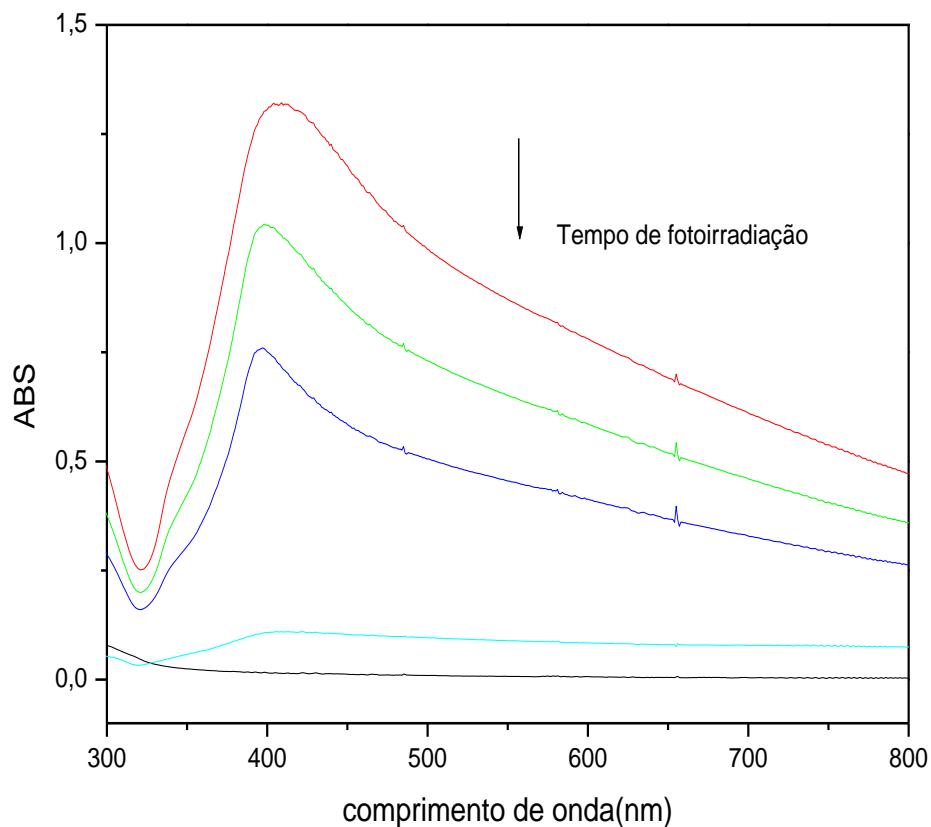


## f) Fotoirradiação

Outra forma de obter nanopartículas de prata foi testada através de fotoredução ou fotoirradiação, utilizando um reator fotoquímico com lâmpadas de comprimento de onda de 277 nm, uma amostra com solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  foi irradiada em intervalos de 60 minutos e as medidas acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (ver Figura 22) . O mesmo procedimento foi repetido para o sistema com polifosfato de sódio e, os espectros são mostrados na Figura 22.



**FIGURA 22-** Espectro na região do UV-Vis do acompanhamento da formação de NP's Ag por fotoredução, na ausência de  $\text{NaPO}_3$ .



**FIGURA 23-** Espectro na região do UV-Vis do acompanhamento da formação de NP's Ag por fotoredução, na presença de  $\text{NaPO}_3$ .

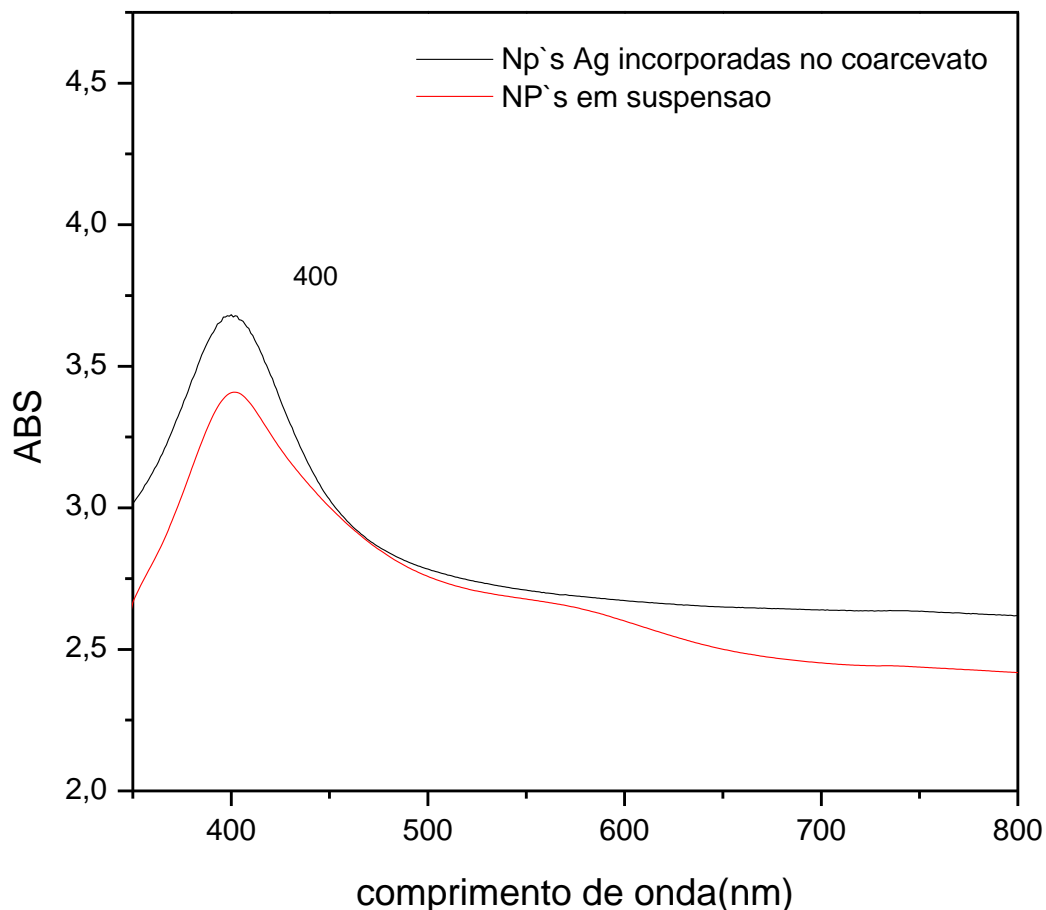
Verificou-se que na presença de polifosfato de sódio, o perfil da banda plasmon de prata mudou, pois esta apresentou uma maior intensidade de absorvância sugerindo a formação de um número maior de nanopartículas de prata no meio. Ainda, em termos de distribuição de tamanhos das partículas no meio ou índice de polidispersão, o sistema na presença de polifosfato apresentou uma banda menos larga o que sugere uma menor polidispersão de nanopartículas.

#### 4.4. Estudo da formação de nanopartículas de prata no coacervato

Os coacervatos que permitiram a incorporação de nanopartículas de prata foram somente àqueles provenientes de sais de nitrato de cálcio e zinco (neste ainda houve a adição de 4 mL de álcool etílico para que a coacervação fosse possível).

As condições experimentais estabelecidas no estudo anteriormente descrito para a síntese de nanopartículas de prata em suspensão foi adaptado para esta fase de síntese de nanopartículas incorporadas nos coacervatos. As concentrações indicadas para  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$  foram as mesmas otimizadas anteriormente no estudo das melhores condições experimentais para a síntese em suspensão, porém a concentração de polifosfato de sódio teve de ser modificada uma vez que para que haja coacervação, concentrações de polifosfato mais altas são mais aconselhadas.

Com a observação da figura 24, podem-se comparar as sínteses utilizadas para obtenção de nanopartículas de prata em suspensão e em coacervatos. Os espectros demonstraram uma diferença entre as intensidades das bandas plasmon da prata dependendo do tipo de síntese utilizada, ao incorporar nanopartículas no coacervato ocorre uma intensificação da banda juntamente com outro efeito, esta se torna menos alargada (o que significa uma menor distribuição de tamanhos de partículas).



**FIGURA 24-** Espectro na região do UV-Vis para comparar a banda plasmon da prata como suspensão de NP's e incorporada no coarcevato a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Ainda foi realizado um teste no qual uma variável adicional foi observada, a ordem de adição dos reagentes envolvidos:  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{MX}_2$  (M como o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  e X o ânion como o  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ ),  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{NaBH}_4$ .

As seqüências de adição dos reagentes foram às seguintes:

**Seqüência 1:**  $\text{AgNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow (\text{NaPO}_3)_n (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) \xrightarrow{*} \text{NaBH}_4 (\text{aq})$

**Seqüência 2:**  $\text{NaPO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{AgNO}_3 (\text{aq}) \xrightarrow{*} \text{NaBH}_4 (\text{aq})$

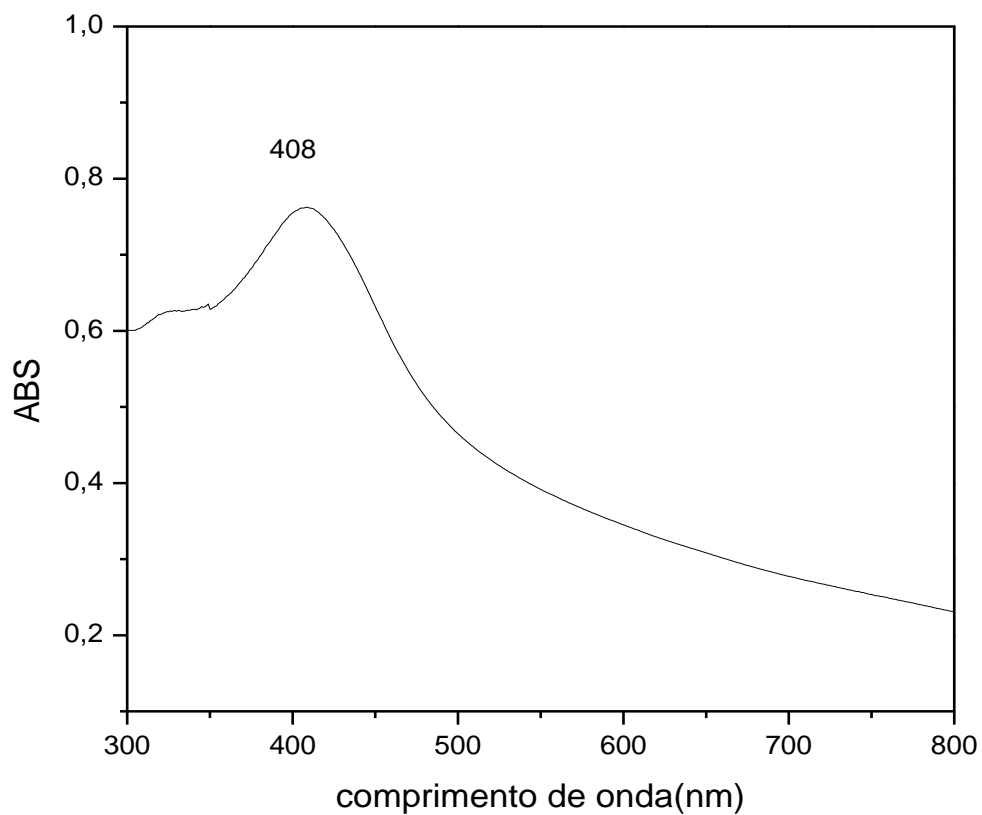
**Seqüência 3:**  $\text{NaPO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) \xrightarrow{*} \text{AgNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{NaBH}_4 (\text{aq})$

\*Intervalo de 3 horas para o processo de coacervação.

Houve diferenças nos espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos de acordo com a seqüência de adição dos reagentes utilizada. A seqüência de adição 3 foi a que apresentou melhor resultado para incorporação de nanopartículas de prata pelo acompanhamento da banda plasmon no espectro eletrônico e também, visualmente pela intensidade da incorporação da cor

amarela da suspensão de nanopartículas de prata no coacervato (ver Figura 25).

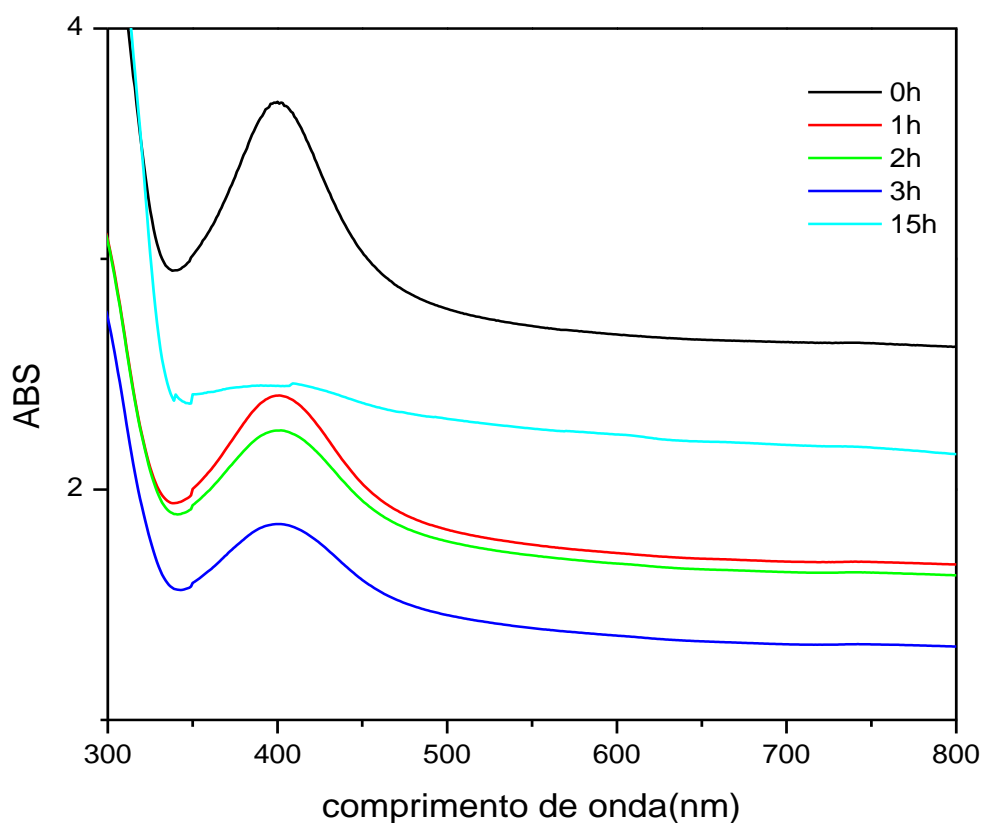
Como a banda plasmon de prata em torno de 390 nm não foi observada para este coacervato incorporado contrastando com a indicação visual da cor do coacervato que apresentou o tom amarelo muito intenso característico da suspensão de nanopartículas de prata, esta análise foi repetida com a amostra liofilizada em pastilha contendo somente a amostra.



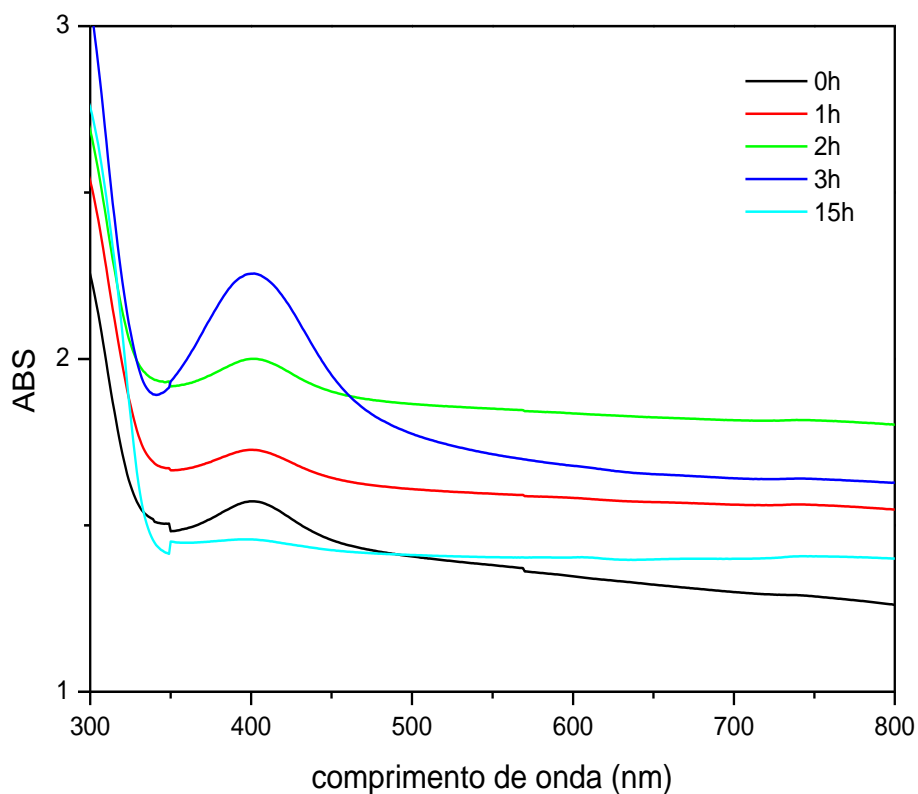
**FIGURA 25-** Espectro eletrônico na região do UV-Vis para a síntese de NP's Ag pela seqüência 3, na forma de pastilha.

Para a incorporação de NP's nos coacervatos; primeiramente o coacervato foi produzido a partir de uma solução aquosa de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  em uma relação estequiométrica de concentração 2:1, posteriormente a solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  foi adicionada e mantida no colóide por 30 minutos e em seguida adicionada ao coacervato uma solução aquosa do agente redutor,  $\text{NaBH}_4$ .

A estabilidade da incorporação foi acompanhada por 15 horas através dos espectros eletrônicos realizados em uma cubeta de quartzo na consistência de um colóide. No espectro, temos a banda em 390 nm que se referem à banda plasmon de prata, onde foi visualizada uma diminuição da intensidade em função do tempo de análise para os coacervatos a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (ver Figura 26), e  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (ver Figura 27), incorporados com nanopartículas de prata.



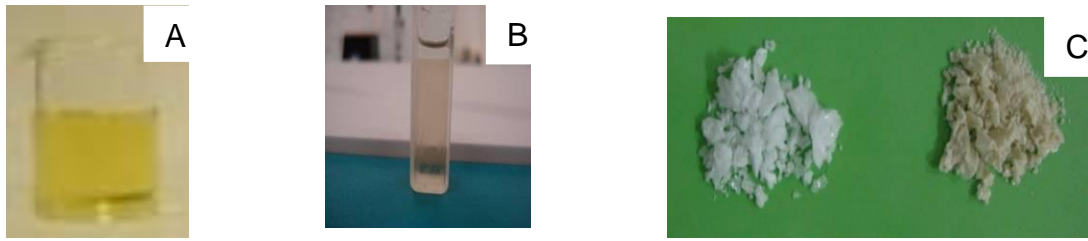
**FIGURA 26.** Espectro na região do UV-Vis para acompanhar a estabilidade da incorporação das NP's Ag em coacervatos a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .



**FIGURA 27-** Espectro na região do UV-Vis para acompanhar a estabilidade da incorporação das NP's Ag em coacervatos a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

O tempo máximo de incorporação para as ambas as amostras dos coacervatos foi o mesmo, menos de 15 horas e, ao final deste foi observado a prata em forma macroscópica e sólida depositada no fundo da cubeta de quartzo utilizada para acompanhar a estabilidade de incorporação das nanopartículas.

Como forma ilustrativa, na figura 28, estão representadas as fotos das suspensões de nanopartículas de prata e coacervato incorporado com nanopartículas de prata.



**FIGURA 28-** A= Foto de uma suspensão de NP's Ag, B= Foto de um coacervato incorporado com NP's Ag, C= à esquerda, foto de um coacervato liofilizado e à direita, foto de um coacervato incorporado com NP's Ag liofilizado a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . A cor amarela da suspensão de NP's no coacervato sugere a presença de prata na matriz coloidal.

#### 4.4.1. Difração de Raios- X

A Difração de Raios-X foi usada como ferramenta de auxílio no estudo da formação de nanopartículas de prata a partir do coacervato  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  conforme demonstrado na Figura 29, Os picos foram refinados e a fase próxima de 30 graus não foi incluída por não ser de interesse para caracterização da prata. Em relação à prata de estrutura cúbica, os três picos referentes à família de planos, referenciados como {111}, {200} e {220} (SIWACH, 2009), são equivalentes a prata metálica de estrutura cristalina cúbica. Outra informação que pode ser explorada no difratograma é a possibilidade de estimar tamanho de partículas pela equação de Scherrer.

A equação de Schereer é dada por:

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta$$

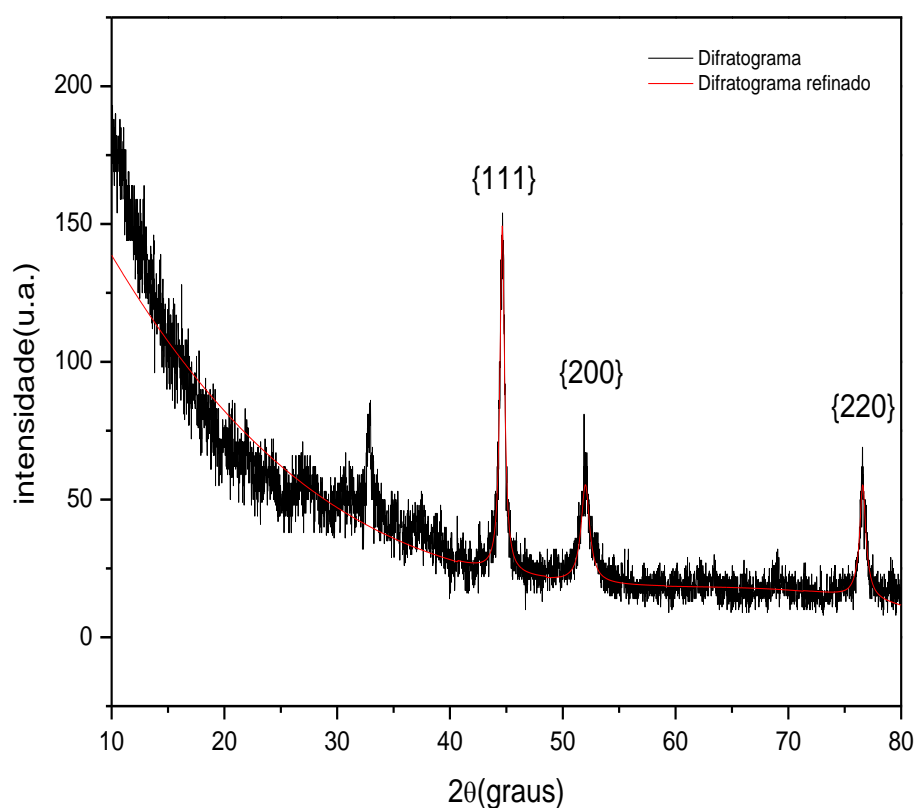
Onde:  $d$  é o diâmetro médio das partículas;  $k$  é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas;  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação da lâmpada utilizada, no caso a de cobalto e  $\beta$ : é a largura



(em radianos) a meia altura do pico mais intenso e característico da fase cristalina do material.

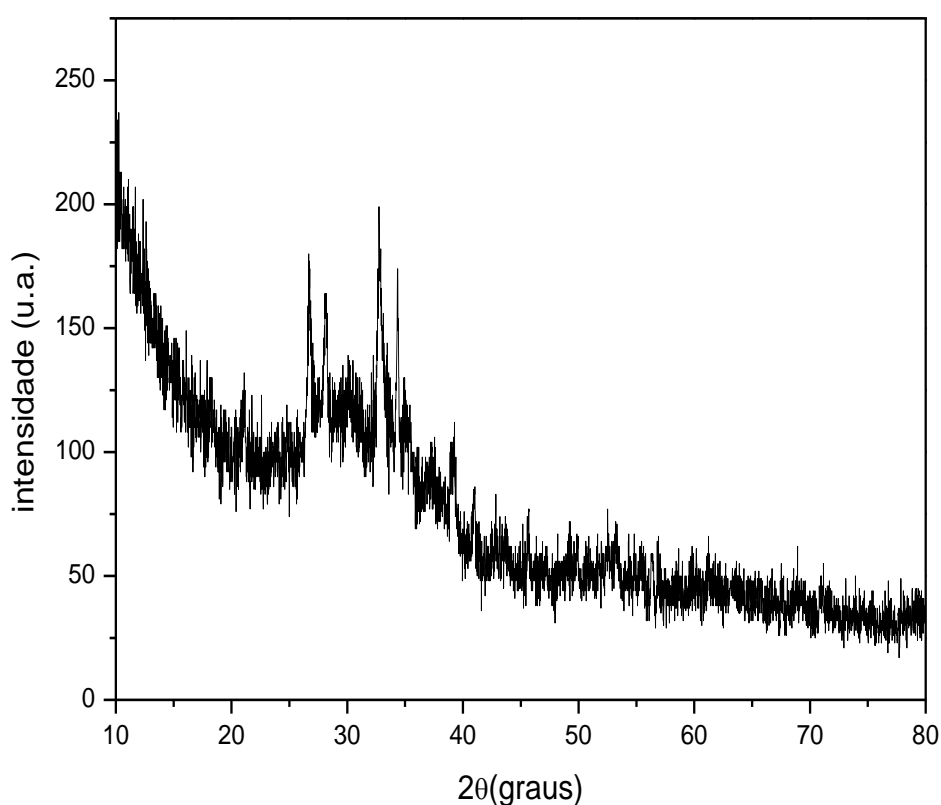
A equação de Scherrer é utilizada para estimar o tamanho de partículas em fases cristalinas a partir da largura das medidas das curvas de difração para tamanhos inferiores a 300 nm.

A média dos tamanhos das partículas pode ser obtida pelo programa computacional de refinamento de amostras DBWST Tools 2.3 através da equação de Scherrer, com tamanho médio das partículas de aproximadamente de 18 nm com desvio padrão de +/- 5,136. O valor deste desvio padrão alto se deve ao sinal não refinado do difratograma no qual não é referência de prata na amostra.



**FIGURA 29**– Difratograma de Raios-X do coacervato incorporado com NP's Ag.

Apesar de os coacervatos apresentarem uma natureza amorfa por serem precursores vítreos (devido a uma mudança na estrutura atômica ocorrida pela desestabilização da cadeia polimérica ao iniciar a formação de uma segunda fase coloidal- o coacervato) a presença das nanopartículas de prata possibilitou a análise deste material por Raios-X sugerindo um material não-amorfo como produto, sugerindo desta forma que houve uma mudança na estrutura do coacervato inicial mostrado na Figura 30 (SILVA, 2010).



**FIGURA 30**– Difratograma de Raios-X do coacervato a partir de nitrato de cálcio na ausência das NP's Ag.

#### 4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento poderoso para a observação de pequenas áreas de uma amostra, principalmente no estudo

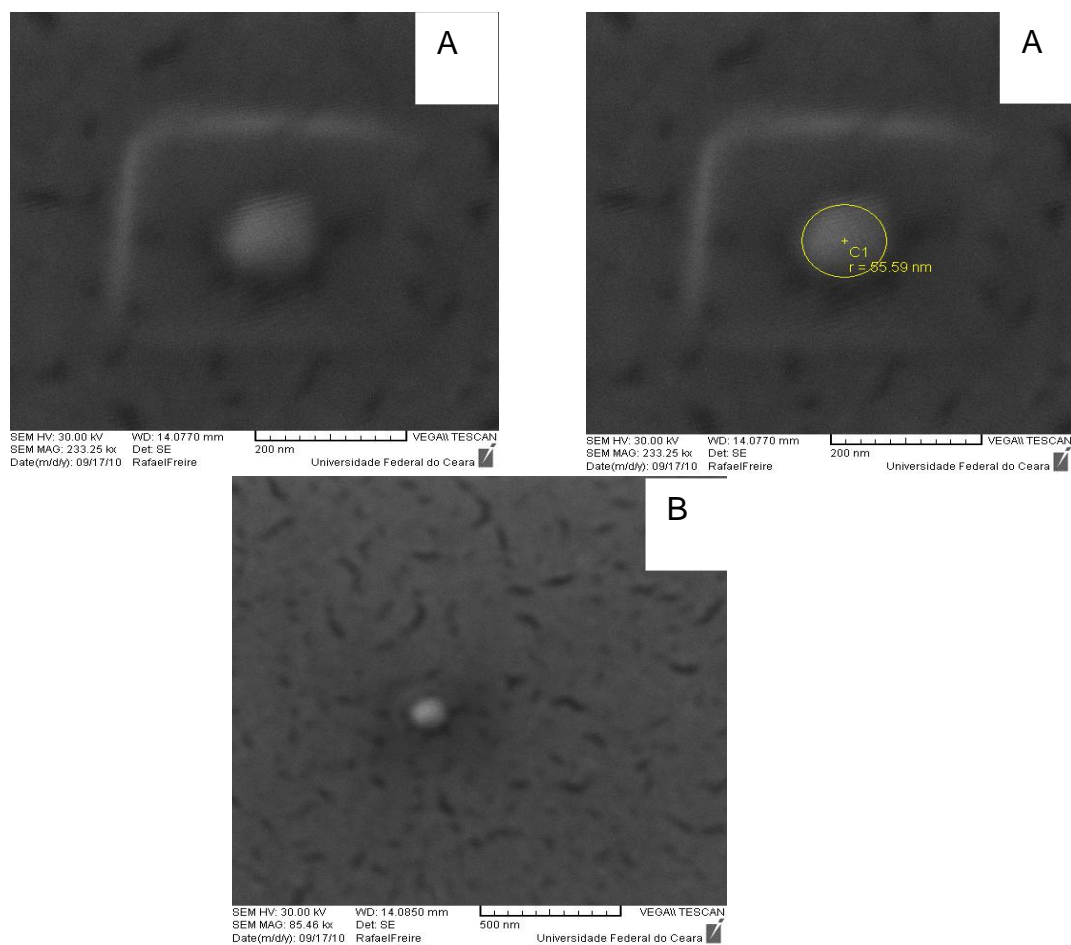
de morfologia de partículas. Entretanto para ser realizada a presente análise, faz-se necessário que a amostra seja condutora a fim de obtermos imagens ampliadas da amostra com a resolução de captação da imagem requerida (onde o tempo de análise é proporcional a resolução desejada de vai de micrometros a nanômetros).

Foi analisada uma amostra de coacervato a partir de polifosfato de cálcio e nitrato de cálcio incorporados, via sequência 3, com nanopartículas de prata previamente liofilizada. Esta foi metalizada com uma cobertura de ouro de espessura de 30 nanômetros programada em um metalizador e, posteriormente a amostra foi depositada em uma superfície também metálica para análise.

As imagens obtidas do coacervato incorporado com NP's Ag confirmaram o resultado da análise espectroscópica na região do UV-Vis que sugeria a morfologia das nanopartículas preparadas, pela posição da banda plasmon no espectro eletrônico, como esféricas. A análise ainda possibilita um cálculo estimativo de tamanho através do valor do raio da circunferência que foi diferente do valor estimado da Difração de Raios-X, porém o MEV não fornece valores confiáveis de tamanho de nanopartículas por limitação de resolução (no caso, a nanopartícula observada).

A Figura 31 ainda sugere uma nanopartícula protegida na estrutura do coacervato, o que reforça a idéia de que o coacervato pode funcionar como um agente estabilizante de nanopartículas.

Uma estimativa ainda pode ser feita para o tamanho das nanopartículas de prata incorporadas na matriz do coacervato para fins comparativos, porém o MEV é uma técnica pouco confiável para tal resultado que divergiu bastante do valor de tamanho apontado na Difração de Raios-X que foi de 18nm e, o valor estimado pelas micrografias foi de aproximadamente de 85nm. Faz-se necessário a realização de uma técnica mais precisa para se concluir o tamanho exato das nanopartículas produzidas que seria a Microscopia de Transmissão Eletrônica (abreviada como TEM).

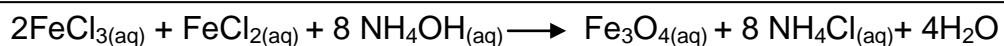


**FIGURA 31-** A= Representam o coacervato incorporado com NP's Ag com resolução de 200nm e B= resolução de 500nm.

#### 4.5. Preparação das nanopartículas magnéticas de ferro

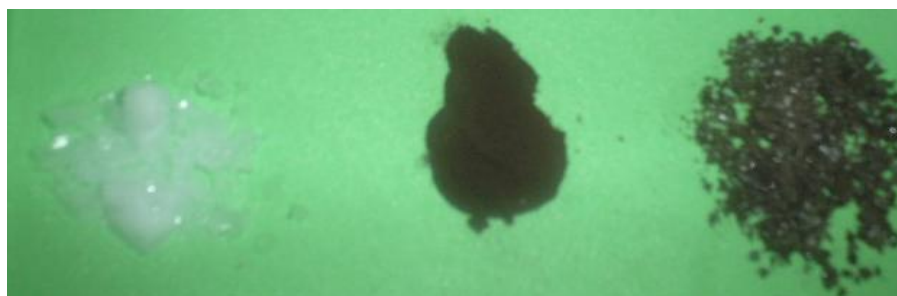
A possibilidade de se estudar a estabilização de partículas na matriz do coacervato além das nanopartículas metálicas pode ser estendida para outra classe de nanopartículas – as magnéticas, estudo este viabilizado pela capacidade de o polifosfato de sódio estabilizar e controlar o tamanho de partículas em solução.

O método de síntese das nanopartículas utilizado foi o de coprecipitação química, no qual o agente precipitante utilizado foi o  $\text{NH}_4\text{OH}$  sob atmosfera de argônio e como fonte de ferro uma mistura dos sais de cloreto ferroso e férrico numa razão molar de 2:1, de acordo com a reação abaixo:



Como demonstrado pela equação química balanceada, a produção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na forma de nanopartículas magnetita apresenta subprodutos indesejáveis que podem ser separados por sucessivas lavagens do produto com água milli-Q e metanol.

Como forma ilustrativa, na figura 32, encontra-se representada as fotos das aparências obtidas do coacervato, das nanopartículas de óxido de ferro obtidas por co-precipitação e do coacervato incorporado com as nanopartículas de óxido de ferro, cuja incorporação pode ser sugerida pelo fato de o coacervato incorporar a cor original das nanopartículas.



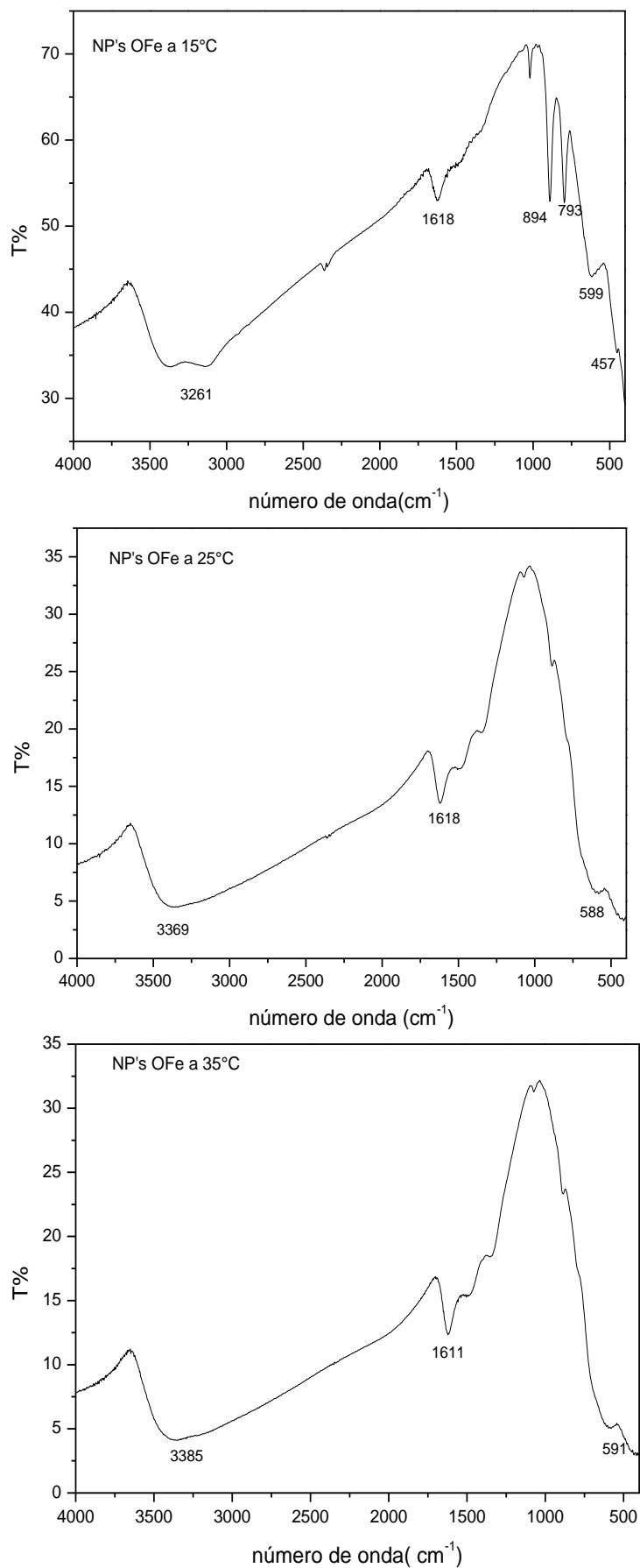
**FIGURA 32** - Fotos do coacervato a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$ , das nanopartículas de óxido de ferro liofilizadas e do coacervato incorporado com nanopartículas de óxido de ferro, da esquerda para a direita.

#### 4.5.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Foram obtidos os espectros vibracionais das amostras de nanopartículas de óxido de ferro em pH 10 (ver Figura 33) em diferentes temperaturas de síntese, 15; 25 e 35°C. Visualmente, as amostras demonstraram um perfil igual de coloração preta. As bandas referentes aos grupamentos presentes na amostra encontram-se descritos na Tabela 4.

**TABELA 4-** Grupos estruturais correspondentes as bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho (BUENO, 1989).

Grupos	15 °C, cm <sup>-1</sup>	25 °C, cm <sup>-1</sup>	35 °C, cm <sup>-1</sup>	(literatura), cm <sup>-1</sup>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	570 / 385
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	599 / 457	588	591	560 / 468 / 325
β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	555 / 468 / 336
v <sub>s</sub> (N-H), (O-H)	3261	3369	3385	3200 / 3500



**FIGURA 33** - Espectros de IV das NP's OFe em diferentes temperaturas, em pastilha de KBr.

Somente com a análise dos modos vibracionais não foi possível sugerir a fase obtida na formação das nanopartículas de óxido de ferro, porém as fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por comparação entre as bandas experimental e teórica parecem ser as mais indicadas, pelas bandas em 457 e 599 cm<sup>-1</sup>, para a amostra preparada a 15°C. A banda em torno de 3300 cm<sup>-1</sup>, observada em todos os espectros vibracionais demonstram ainda haver resíduos dos reagentes preparados na síntese, como NH<sub>4</sub>OH.

#### 4.5.2. Difração de Raios- X

A obtenção de nanopartículas de óxido de ferro foi confirmada pelos resultados dos difratogramas de Raios-X (ver Figura 34). A cristalinidade e as fases observadas após a etapa de refinamento dentre as amostras obtidas em diferentes temperaturas não pode ser comparada pela inviabilidade de refinar os dados provenientes das amostras de NP's OFe a 25 e a 35°C.

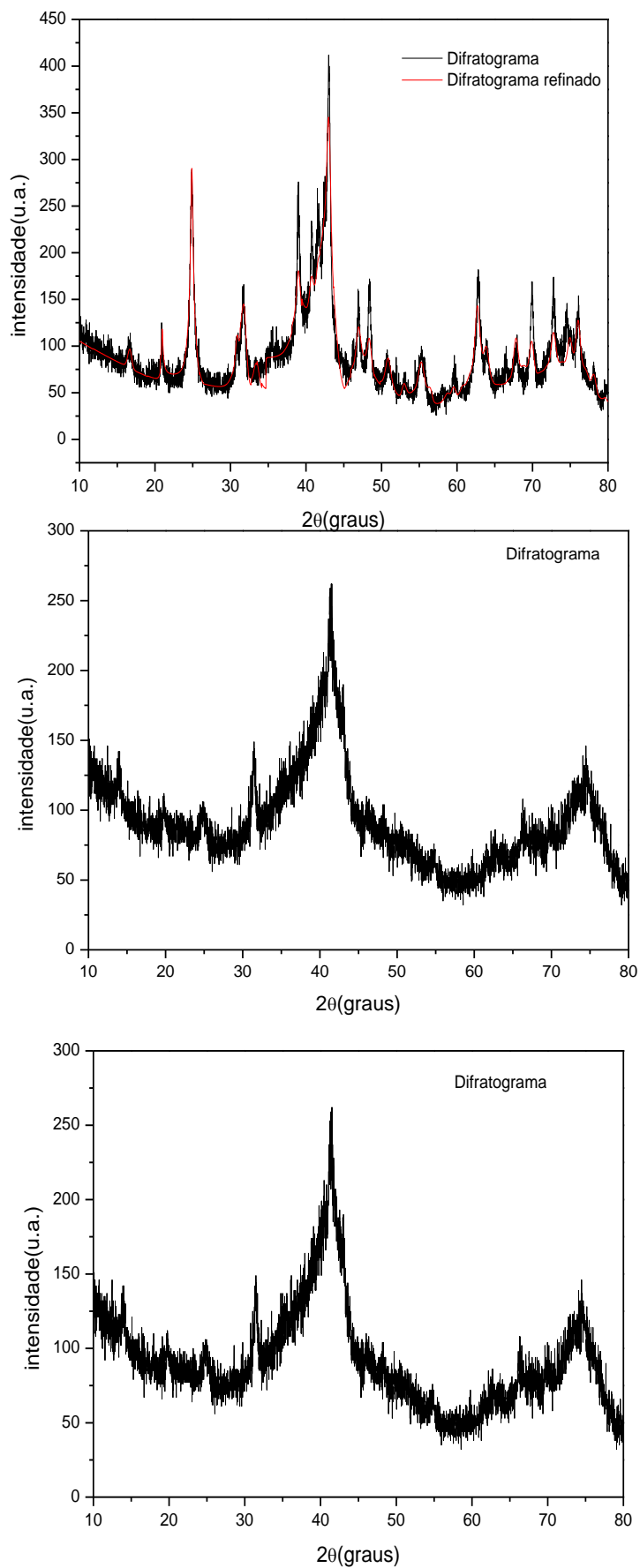
No difratograma da amostra de nanopartículas de óxido de ferro a 15°C foram identificadas duas fases cristalinas: hematita hidratada de composição 70,89% da amostra e outra fase de hematita hidratada de composição 29,11% da amostra (onde ambas as fases são pertencentes ao sistema cristalino ortorrômbico, com diferentes grupos espaciais), de acordo com o método de Rietveld de resolução de estrutura pelo programa computacional de refinamento de parâmetros DBWST Tools 23.

E ainda pelo programa, foi possível obter uma estimativa de tamanho para as nanopartículas pela equação de Scherrer, que foi de aproximadamente 13 nm com desvio padrão de +/- 1,38 para a primeira fase e de aproximadamente 11 nm com desvio padrão de +/-1,52 para a segunda fase.

O artigo que serviu como base para reprodução da rota de síntese como nanopartículas de óxido de ferro obteve somente a fase magnetita e, ao realizar um comparativo entre as metodologias desenvolvidas, na literatura foi utilizado uma etapa adicional na síntese de aquecimento em forno com

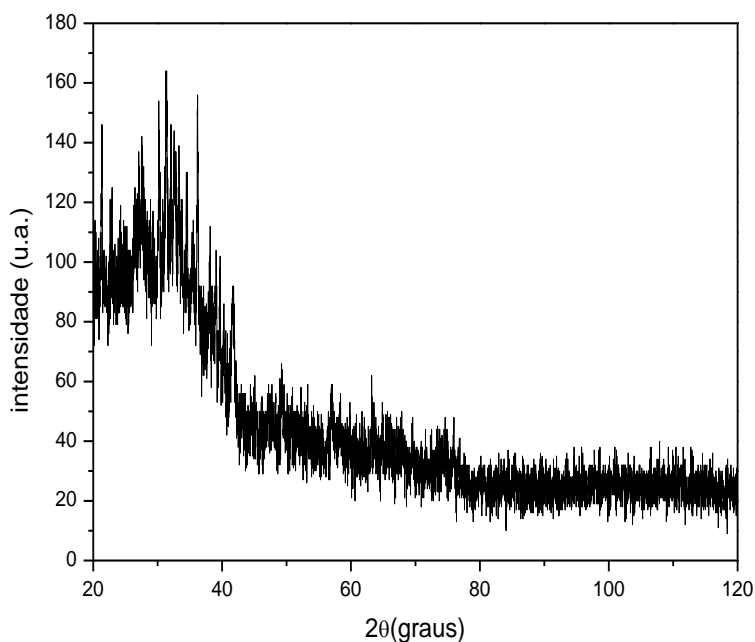


atmosfera inerte; sendo esta necessária para eliminar impurezas sugeridas pelo espectro vibracional anteriormente.



**FIGURA 34**– Difratogramas de Raios-X das NP's OFe em diferentes temperaturas.

Por fim, também foi analisado por Difração de Raios-X o coacervato a partir de  $\text{NaPO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$  incorporado com nanopartículas de óxido de ferro, porém a amostra demonstrou caráter totalmente amorfo por apresentar na sua proporção mais fosfato do que ferro (ver Figura 35) (LIAO, 2002; FAN et al., 2005).



**FIGURA 35**– Difratomogramas de Raios-X do coacervato incorporado com NP's OFe a 15°C.

#### **4.5.3. Espectroscopia Mössbauer**

O efeito Mössbauer se caracteriza pela emissão de fótons de um núcleo excitado e posterior absorção ressonante destes por outro núcleo de mesmo tipo. As três interações fundamentais na Espectroscopia Mössbauer a nível nuclear são as interações monopolar elétrica, quadrupolar elétrica e dipolar magnética que fornecem parâmetros experimentais que são, respectivamente, o deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e o desdobramento magnético.

Através da análise destes parâmetros, informações a respeito da vizinhança dos núcleos podem ser extraídas do espectro por meio de ajustes dos dados experimentais. Por exemplo, o deslocamento isomérico fornece o estado de oxidação do metal analisado e o desdobramento quadrupolar fornece informações a respeito do ambiente químico do metal, tal como a simetria da molécula.

Na Figura 36 estão demonstrados os espectros de Mössbauer das amostras, onde a rota de síntese foi diferenciada pelo valor da temperatura dos sistemas que sugeriu diferenças no comportamento magnético das amostras analisadas.

Os espectros das amostras a temperatura ambiente de 25°C e a 35°C demonstraram duas absorções intensas, caracterizando um dubleto, que indica que o ferro presente está em um sítio diamagnético e típico de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . O espectro das NP's OFe a 15°C apresentou resultado diferente ao exibir um sexteto bem definido que indica o sítio de ferro presente na amostra como sendo paramagnético que caracteriza  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (fase hematita). Pode-se sugerir uma situação de superparamagnetismo, pois a nanopartícula de óxido de ferro produzida a esta temperatura apresentou um tamanho estimado inferior a 20 nm, pela Difração de Raios-X (FIERRO, 2011).

Através dos valores de parâmetros experimentais, tais como o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolo, citados anteriormente (ver Tabela 5), foi possível identificar os sítios de ferro presentes na amostra assim como definir a simetria dos sítios.

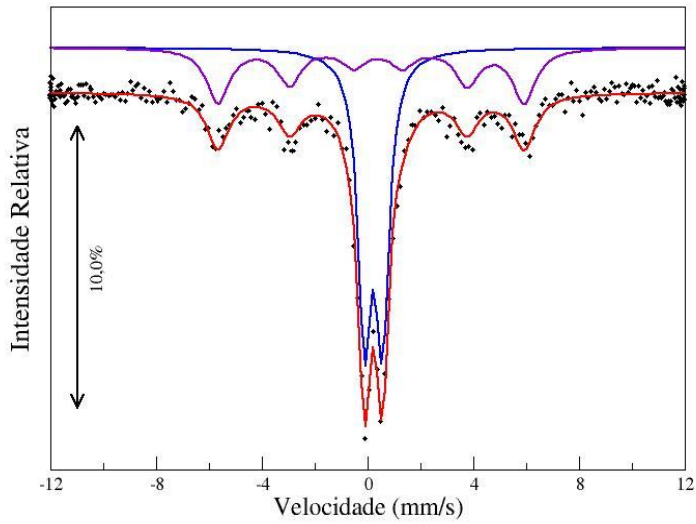
**TABELA 5-** Parâmetros da Espectroscopia Mössbauer das amostras de NP's OFe em diferentes temperaturas.

<b>Amostra</b>	<b>ISO</b>	<b>QUA</b>
NP's OFe a 15°C (1º sítio)	0,23	0,68
NP's OFe a 15°C (2º sítio)	0,29	-0,27
NP's OFe a 25°C (1º sítio)	0,24	0,70
NP's OFe a 25°C (2º sítio)	0,24	-0,30
NP's OFe a 35°C (1º sítio)	0,24	0,70
NP's OFe a 35°C (2º sítio)	0,24	-1

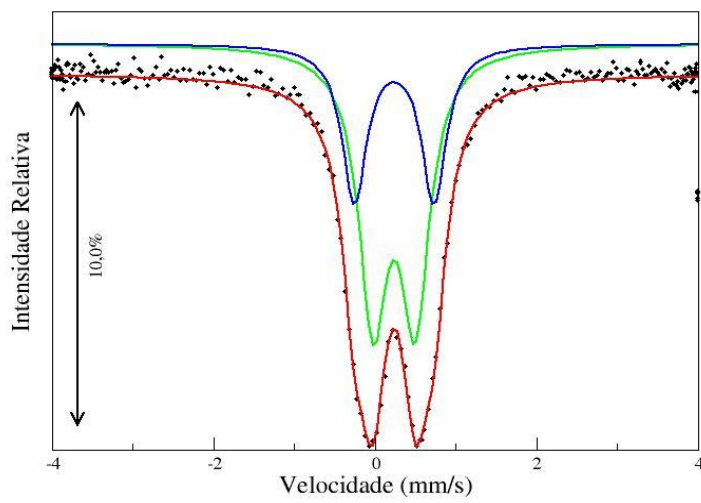
\*Sendo ISO= Valor do deslocamento isomérico e QUA= Valor do desdobramento quadrupolar e, o sítio de ferro identificado foi de Fe<sup>3+</sup>e a simetria dos sistemas foi octaédrica, para todos os sistemas.

Os resultados da Tabela 4 mostram que todos os sítios de ferro apresentaram um número de oxidação igual a +3 de alto spin e, a simetria é octaédrica pelos valores de desdobramento quadrupolar menores que 1.

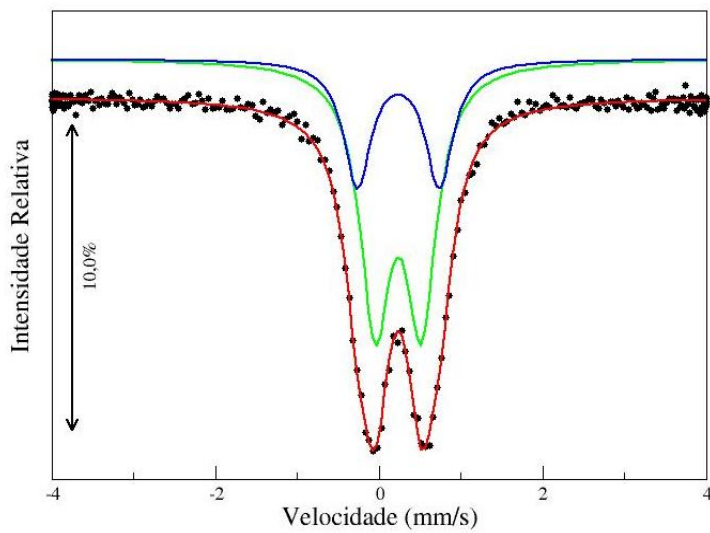
Nos espectros estão representados os diferentes sítios para cada valor de temperatura e ao final, têm-se um espectro que representa um somatório dos sítios anteriores, pontilhado como resultado do refinamento dos dados experimentais.



NP's OFe a 15°C



NP's OFe a 25°C



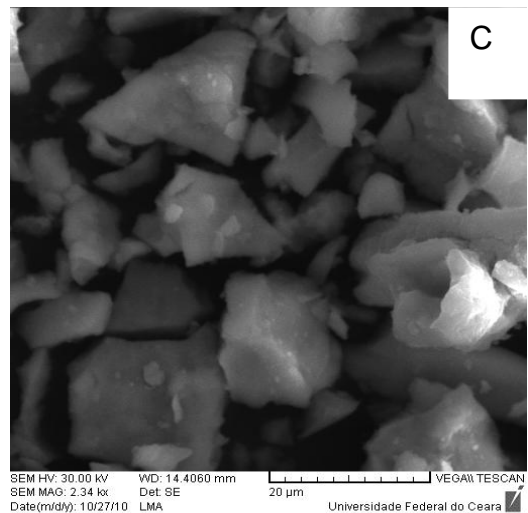
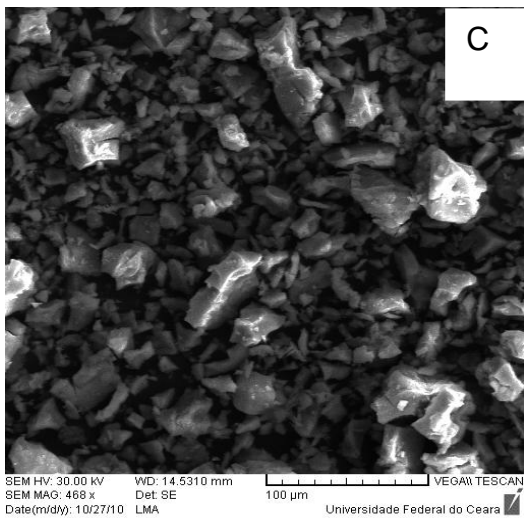
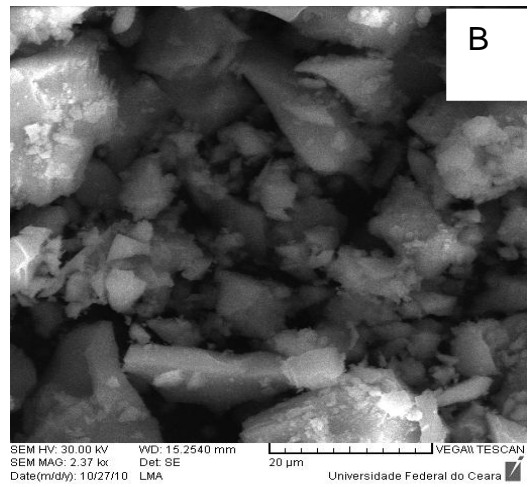
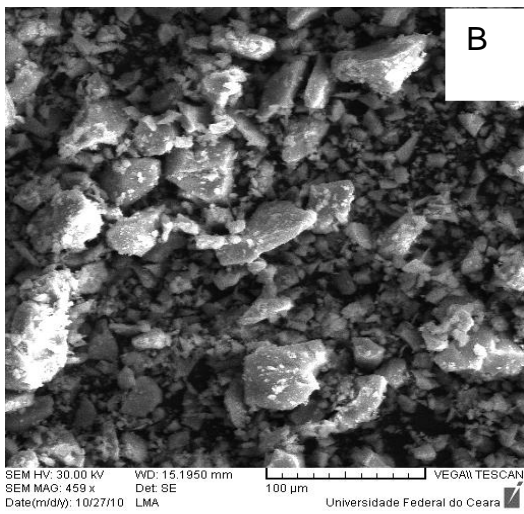
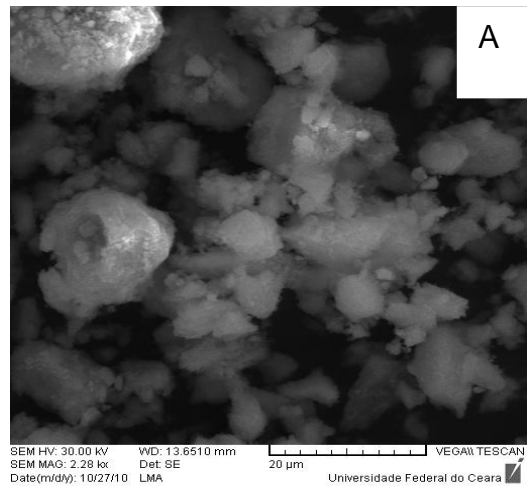
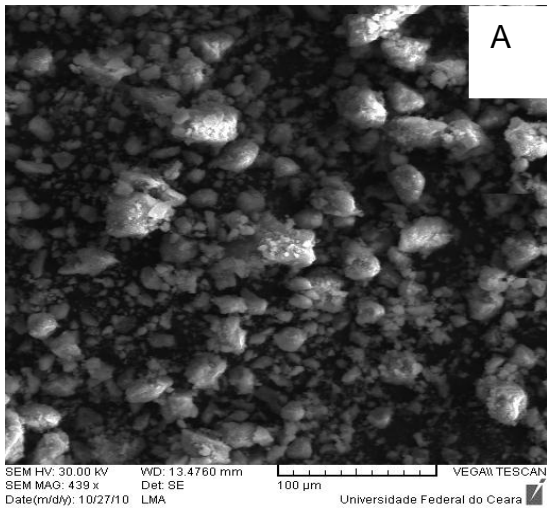
NP's OFe a 35°C

**FIGURA 36**— Espectros de Mössbauer das NP's OFe em diferentes temperaturas.

#### **4.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na Figura 37 encontram-se as fotos ampliadas pelo microscópio eletrônico para as amostras de NP's OFe com síntese realizada em diferentes temperaturas. As fotos sugerem uma semelhança entre as nanopartículas nas superfícies analisadas para as sínteses realizadas a 25 e 35°C, com indicativo de aglomeração de nanopartículas.

As imagens das nanopartículas nas resoluções de 20  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  pouco contribuíram para a elucidação da morfologia destas, porém a polidispersão visualizada em todas as amostras demonstram uma irregularidade no tamanho e forma das nanopartículas. Vale ressaltar que não foi realizada análises microscópicas para as amostras dos coacervatos com NP's OFe.



**FIGURA 37-** A= NP's OFe a 15°C à esquerda 100µm e à direita 20 µm. B = NP's OFe a 25°C à esquerda 100µm e à direita 20 µm e, C = NP's OFe a 35°C à esquerda 100µm e à direita 20 µm.



## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação dos coacervatos mostrou ser dependente da escolha do ânion e do cátion utilizados, onde para o cátion o grau de hidratação deste sugere uma maior ou menor interação com a cadeia polimérica do polifosfato e, para o ânion um parâmetro que se mostrou relevante é a solvatação que também pode favorecer ou não a interação da dupla camada elétrica. Diferenças estas que foram observadas nos resultados dos estudos termogravimétricos e reológicos das amostras de coacervatos.

A caracterização dos coacervatos por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho sugere o sítio de coordenação do cátion na cadeia polimérica do polifosfato de sódio como sendo a posição no meio da cadeia.

Assim como para a formação dos coacervatos, a preparação das nanopartículas de prata mostraram ser dependentes de parâmetros experimentais que foram estudados isoladamente a fim de otimizar a sistemática de preparação das nanopartículas, pelas seguintes variáveis: a razão molar entre  $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$  e  $(\text{NaPO}_3)_n/\text{Ag}$ , o pH e a temperatura

Um sistema para preparação de nanopartículas de prata otimizado pelos resultados obtidos foi a como razão molar  $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$  igual a 6,67 e  $(\text{NaPO}_3)_n/\text{Ag}$  igual a 6,67 com pH 9 e a temperatura ambiente de 27°C.

A incorporação de nanopartículas metálicas e magnéticas, nanopartículas de prata e de óxido de ferro, respectivamente, em coacervatos foi possível, sugerindo a princípio uma maior polidispersão destas nanopartículas, confirmadas pela Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.. E ainda, para o caso da incorporação na matriz de nanopartículas de prata uma variável adicional foi a ordem de adição dos reagentes

As nanopartículas de prata obtidas em suspensão são do tipo esféricas pela posição da banda plasmon no espectro eletrônico na região do UV-Vis. E ainda, pode-se estimar o tamanho das nanopartículas incorporadas ao coacervato de 18 nm, calculado pela equação de Scherer a partir de um

programa computacional de refinamento de parâmetros de estruturas cristalinas com dados da Difração de Raios-X.

As nanopartículas de óxido de ferro preparadas apresentaram duas fases cristalinas confirmadas pela Difração de Raios-X como duas fases hidratadas de hematita e, também pelo programa utilizando a equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio das partículas; que foi de aproximadamente 13 nm com desvio padrão de +/- 1,38 para a primeira fase e de aproximadamente 11 nm com desvio padrão de +/-1,52 para a segunda fase.

Por fim, a matriz do coacervato demonstrou ser promissora para a incorporação de nanopartículas metálicas e magnéticas com a vantagem de estes materiais preservarem suas propriedades originais tão importantes para as mais diversas aplicações.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L.C.; ARANHA, N., ALVES, O.L. e SHRIVASTAVA, R. Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> exchanged waveguides from molten salts in a chemically durable phosphate glasses. *Elect. Lett.*, n. 32, v. 20, p. 1919-1920, **1996**.

BARTHOLOMEW, R. F. Structure and properties of silver phosphate glasses - Infrared and visible spectra. *J. Non-Cryst. Solids*, n. 7, v. 3, p. 221-235, **1972**.

BASHIRI, R., AKHBARI, K., MORSALI, A., Nanopowders of 3D Ag<sup>I</sup> coordination polymer: A new precursor for preparation of silver nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*, **2009**.

BHATTACHARYA, R., MUKHERJEE, P. Biological properties of “aked” metal nanoparticles. *Advanced drug delivery reviews*, v.60, p. 1289-1306, **2008**.

BHATTARAI, S.R., REMANT, B.K.C., ARYAL, S., KHIL, M.S., KIM, H.Y. N-Acylated chitosan stabilized iron oxide nanoparticles as a novel nano-matrix and ceramic modification. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, p. 467-447, **2007**.

BHATTARAI, S.R., SUN, Y.K., KYU, Y.J., LEE, K.C., HO, K.Y., LEE, D.Y., KIM, H.Y., HWANG, P.H. N-Hexanoyl chitosan-stabilished magnetic nanoparticles: enhancement of adenoviral-mediated gene expression both in vitro and in vivo. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v.4, p. 146-154, **2008**.

BUENO, W.A. *Manual de espectroscopia vibracional*. McGraw-Hill, **1989**.

CHANDRA R., KALTRA R., KATYAL A., KUMARI K., SINGH P. Synthesis and characterization of silver and gold nanoparticles in ionic liquid. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, v. 73, p. 218-220, **2009**.

CHOI, S.J., OH, J.M., CHOY, J.H. Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 103, p. 463-471, **2009**.

DAYANAND, C., BHIKSHAMAIHAH, G., JAYA, T.V., SALAGRAM, M., MURTHY, A.S.R.K. Review structural investigation of phosphate glasses: a detailed infrared study of the  $x(\text{PbO})-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$  vitreous system. *J. Mat.Sci.*, v. 31, p. 1945-1967, **1996**.

DIAS FILHO, F. A. Preparação e Caracterização de colóides e vidros a base de fosfatos dopados com íons lantanídeos via coacervação. Tese de Doutorado. Araraquara SP, **2003**.

DURAN, N., MATTOSO, L.H.C., MORAIS, P.C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. Artliber Editora Ltda. Capítulo 9, p. 161-166, São Paulo, SP, **2006**.

ERSHOV, B.G., ABKHALIMOV, E.A. Mechanism of silver nucleation upon the radiation-induced reduction of its ions in polyphosphate- containing aqueous solutions. *Colloid Journal* 4, v. 68, p. 417-424. **2006**.

EUSTIS S., KRYLOVA G., SMINORVA N., EREMENKO A., TABOR C., HUANG W., EL-SAYED M. Using sílica films and powders modified with benzophenone to photoreduce silver nanoparticles. *Journal of photochemistry and photobiology archemistry*, v. 181, p. 385-393, **2006**.

FAN, H., SONG, B., LIU, J., YANG, Z., LI, Q. Thermal formation mechanism and size control of spherical hematite nanoparticles. *Materials chemistry and physics*, v. 89, p. 321-325, **2005**.

FIERRO, G., MORETTI, G., FERRARIS, G., ANDREOZZI, G.B. A Mössbauer and structural investigation of Fe-ZSM-5 catalysts: Influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by  $\text{C}_3\text{H}_8$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 102, p. 215–223, **2011**.

HONKANEN, S., NAJAFI, S.I., POLYHONEN, P., ORCEL, G., WANG, W.J., CHROSTOWSKI, J. Silver-film ion-exchanged singlemode wave-guides in Er doped phosphate glasses. *Elect. Lett.*, n. 27, v. 3, p. 2167-2168, **1991**.

LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L.V., MULLER, R. N., *Chem. Rev.*, v.108, p. 2064-2110, **2008**.

LIAO, M., CHEN, D. Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. *Journal of materials chemistry*, v. 12, p. 3654-3659, **2002**.

LIU, J., LEE, J., KIM, D., KIM, Y. Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. *Colloids and surfaces A*, v. 302, p. 276-279, **2007**.

MAAZ, K., KARIM, S., MUMTAZ, A., HASANAIM, S.K., LIU, J., DUAN, J.L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 321, p. 1838-1842, **2009**.

MORRIS, V.J. Food gels played by polysaccharides. *Chemistry and industry*, London, v. 4, p. 159-164, **1995**.

NOGUEZ, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *Journal physics chemistry*, v. 111, p. 3806-3819, **2007**.

OLIVEIRA, C.I.R., OLIVEIRA, L.C.V. FILHO, F.A.D., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S.J.L. Spectroscopic investigation of a new hybrid glass formed by the interaction between croconate ion and calcium polyphosphate. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 2023–2028, **2005**.

OTAIGBE, J.U. Linear rheology of multi-cation polyphosphate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 263&264, p. 202-206, **2000**.

PALAVIT, G., MONTAGNE, L., DELAVAL, R. Preparation of zinc-sodium phosphate glass precursors by coacervation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 189, p. 277-282, **1995**.

PATUNGWASA, W., HODAK, J.H. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. *Materials chemistry and physics*, v. 108, p. 45-54, **2008**.

PEREIRA, Júlio César Bezerra. Estudo físico – químico do polifosfato de sódio visando sua aplicação em formulações para nutrição parenteral. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Ciências Farmacêuticas, p.22–31, **2007**.

PIRES, N.R., CUNHA, P.L.R., PAULA, R.C.M., FEITOSA, J.P.A. JAMARACARU, F.V.F., FILHO, M.O.M. Viscoelásticos oftálmicos: comparação entre os comerciais e formulações de galactomanana de *Dimorphandra Gardneriana*. *Química Nova*, v. 33. N. 8, p. 1709-1713, **2010**.

RAI M., YADAV A., GADE A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology advances*, v. 27, p. 76-83, **2009**.

SARKAR, P., BHUI, D.K., BAR, D., SAHOO, P., PRASAD DE, S., MISRA, A. Synthesis and photophysical study of silver nanoparticles stabilised by insaturated dicarboxylates. *Journal of luminescence*, v. 129, p. 704-709, **2009**.

SCHARAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos teóricos e práticos. Artliber Editora. São Paulo, 2ª Edição, **2006**.

SHARMA, V.K., YNGARD, R.A., LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advanced in colloid and interface science*, v. 145, p. 83-96, **2009**.

SHUBAYEV, V.I., PISANIC, T.R., JIN,S. Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Advanced drug delivery reviews*, v. 61, p. 467-477, **2009**.

SIWACH, O., SEN, P. FLUORESCENCE PROPERTIES OF Ag nanoparticles in water, methanol and hexane. *Journal of luminescence*, v. 129, p. 6-11, **2009**.

SILVA, M.A.P., FRANCO, D.F., BRANDÃO, A.R., BARUD, H., FILHO, F.A.D., RIBEIRO, S.J.L., MESSADDEQ, Y., OLIVEIRA, L.F.C. Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates. *Materials Chemistry and Physics*, v. 124, p. 547–551, **2010**.

SINGH, S.S.; ASWAL, V.K.; BOHIDAR, H.B. Structural studies of agar–gelatin complex coacervates by small angle neutron scattering, rheology and differential scanning calorimetry. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 41, p. 301–307, **2007**.

SONG, Y., YANGA, W., KING, M. Shape controlled synthesis of sub-3nm Ag nanoparticles and their localized surface plasmonic properties. *Chemical Physics Letters*, v. 455, p. 218-224, **2008**.

SOUZA, Milena Gouveia Oliveira. Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Ciências em Engenharia metalúrgica e de materiais. p. 9-17, **2007**.

SPANHELL, L., HAASE, M., WELLER, H., HENGLEIN, A. *Journal American Chemistry Society*, v. 109, p. 5649-5655, **1987**.

SUN Y., XIA Y., Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm. *The Analyst* 128, v. 6, p. 686-691, **2003**.

TEJA, A.S., KOH, P.Y. Synthesis, properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in crystal growth and characterization of materials, v.55, p. 22-45, **2009**.

VIRENDER, K. S., RIA, A. Y., YEKATERINA, L. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. Advances in Colloid and Interface Science, v. 145, p. 83-96, **2009**.

TRACHTMAN, M., MARKAM, G.D., GLUSKER, J.P., BOCK, C.W. *Interactions of Metal Ions with Water: Ab Initio Molecular Orbital Studies of Structure, Bonding Enthalpies, Vibrational Frequencies and Charge Distributions. 1. Monohydrates*. Inorganic Chemistry, v. 37, p. 4421-4431, **1998**.

WANG, C.Y., CHEN, Z.Y., CHENG, B., ZHU, Y.R., LIU, H.J. The preparation, surface modification and characterization of metallic  $\alpha$ -Fe nanoparticles. Materials Science e engineering B, v. 62, p. 223-226, **1999**.

WANG, D., SONG, C., HU, C.S.Z., ZHOU, X. Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes. Materials Letters, v.59, p. 1760-1763, **2005**.

WEI, X., C., ROGER, VIADERO, J. Synthesis of magnetite nanoparticle with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. Colloids and surfaces A. v. 294, p. 280-286, **2007**.

WILLOT,G., GOMEZ, F., VAST, P., ANDRIES, V., MARTINES, M., MESSADDEQ, Y., POULAIN, M. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coarcevates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. Académie des sciences. Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, C.R. Chimie 5, p. 899-906, **2002**.

WOO, K., HONG, J., CHOI, S., LEE, H.W., AHN, J.P., KIM, C.S., LEE, S.W. Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. Chemical matter, v. 16, p. 2814-2818, **2004**.



ZIELINSKA, A., SKWAREK, E., ZALESKA,A. GAZDA, M., HUPKA, J.  
Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. Procedia  
Chemistry, v. 1, p. 1560-1566, **2009**.